

# Anyonik polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorplanma mekanizması

**Mustafa Salih EYGİ\***, **Gündüz ATEŞOK**

*İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

## Özet

*Polielektrolitlerin, önemli bir endüstriyel hammadde olan kaolen mineralinin elektrokinetik özellikleri üzerindeki etkisi ve bu mineral üzerindeki adsorplanma mekanizmasının bilinmesi, başta seramik ve kâğıt yapımı olmak üzere, bu mineralin kullandığı birçok endüstriyel alan için büyük önem arz etmektedir. Bu çerçevede, çalışmalarda kullanılmak üzere 3'ü yerli ve 3'ü de ithal olmak üzere toplamda 6 farklı bölgeden değişik özellikte kaolen numuneleri temin edilmiş ve bunlar üzerinde anyonik karakterli 3 farklı polielektrolit (anyonik polielektrolit) kullanılarak elektrokinetik ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrokinetik çalışmalarda, kaolenlerin pH'ya, polielektrolit türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda hiçbir kaolen numunesinde, gerek pH'ya ve gerekse de polielektrolit türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Numunelerin zeta potansiyeli, ölçüm yapılan tüm pH değerlerinde ve polielektrolit konsantrasyonlarında sıfırdan küçük olup, ortam pH'sı ve ortamdaki polielektrolit konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerlerinin de mutlak değerce artış gösterdiği saptanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında ise polielektrolitlerin kaolen alümina sitelerine sterik olarak adsorplandığı ancak adsorplanma miktarlarının kaolen pH'sı, özgül yüzey alanı ve boyut özelliklerine göre farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek polielektrolit adsorpsiyonu yoğunluğu, özgül yüzey alanı en büyük ve pH'sı en düşük olan kaolende, en düşük polielektrolit adsorpsiyonu yoğunluğu ise özgül yüzey alanı en küçük ve pH'sı en büyük olan kaolende gerçekleşmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Polielektrolit, kaolen, zeta potansiyel, adsorpsiyon.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa Salih EYGİ. eygi@itu.edu.tr; Tel: (532) 503 86 09.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Seramikte kaolen kullanımının polielektrolit katkısıyla geliştirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 29.07.2009 tarihinde dergiye ulaşılmış, 27.10.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.09.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Adsorption mechanism of anionic polyelectrolytes onto kaolin

### Extended abstract

*Kaolin, a clay mineral and one of the important industrial raw materials, has a broad variety of applications in industry. For example, it is often used in the ceramics, paper coatings, water-based paints and inks and as an additive in polymers. Kaolin crystals consist of alternating layers of silica tetrahedra and alumina octahedra, the unit cell of the kaolin lattice has the composition  $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ . Each kaolin particle consists of a stack of about 50 sheets of twin-layers, held together with hydrogen bonds. The particles are plate-like and the aspect ratio (particle diameter/particle thickness) is about 5–15. There is a significant difference in the chemical composition of the edges and the basal planes of the kaolin particles. There are often crystal imperfections in the kaolin crystals, with ionic substitutions of Al for Si or Mg for Al, which result in an overall deficit of positive charge. This substitution thereby gives rise to a net anionic charge of the basal surfaces of the particles. However, it has been shown that the negative charge of the basal surfaces varies slightly with pH, the origin of this pH-dependent charge could be due to the presence of some amphoteric silanol groups on the basal surfaces. At the edges of the kaolin particles, the octahedral alumina and tetrahedral silica sheets are broken, exposing aluminol and silanol groups which can yield positive charges in acidic solution and negative charges in alkaline solution. The point of zero charge of the edges is around pH 7.*

*Interparticle interactions between the edges and the basal planes of the kaolin particles promote aggregation of the particles into edge-to-edge, edge-to-face or face-to-face structures in concentrated aqueous dispersions. However, adsorption of polyelectrolytes or surfactants on the particle surfaces will change the interactions and thereby alter the colloidal stability and rheological properties of kaolin dispersions. Thus, knowing the effect of polyelectrolytes onto electrokinetic properties of kaolin and their adsorption mechanism is very important especially for production of ceramics and paper.*

*For this purpose, totally six kaolin samples from different deposits, (which are coded as K-730 (Balıkesir-Düvertepe region kaolin), Eti600 (-38m)*

*(İstanbul-Şile region), Ömerli (İstanbul-Şile-Ömerli region), K-2 (a Bulgarian kaolin), CC-31 (an English kaolin) and ESK-410 (an Ukrainian kaolin)) and three different polyelectrolytes in anionic character (anionic polyelectrolyte) were supplied for this study.*

*The results of studies can be explained as follows: In experimental studies point of zero charge could not be obtained either by pH values or polyelectrolyte type and concentration for all kaolin samples. The zeta potential of samples for all pH values and polyelectrolyte concentrations was found to be negative, thereby it was observed that increasing the pH value and polyelectrolyte concentration at medium also increased the absolute value of zeta potential. It was also determined that, the surface charge was found to be negative, while the kaolin samples pH is between 4-10 and polyelectrolyte concentration was found to be 10-50 mg/L.*

*The adsorption of anionic polyelectrolytes onto the kaolin surfaces was obtained by steric holding of free anionic poles of polymer chains onto the positive charged kaolin sites and also the pH of medium has an important role for adsorption quantity. Adsorption was found to be decreasing by increasing pH. That was the result of the deduced number of free anionic sites of polyelectrolyte on to the decreasing charged sites on kaolin surfaces and thereby forming lesser electrostatic chain. And also the adsorption of anionic poles of polyelectrolyte onto the basal sites of kaolin (-) was electrostatically impossible. Thus, the highest adsorption density was obtained for Ömerli kaolin at pH value of 4. It was observed that, for kaolin sample coded by CC-31 for which the pH value is about 4, the adsorption quantity of polyelectrolyte was approximately quarter of Ömerli kaolin. This situation originated by the different pH value for each kaolin, and also, the specific surface area and  $d_{90}$  size which were directly according to these parameters. The specific surface areas of Ömerli kaolin and kaolin coded CC-31 were found to be 27.99 m<sup>2</sup>/g and 12.30 m<sup>2</sup>/g respectively. Consequently, it was found that the positive sites of Ömerli kaolins were approximately four times of kaolin sample coded by CC-31 according to pH changes in addition to these parameters.*

**Keywords:** Polyelectrolyte, kaolin, zeta potential, adsorption.

## **Giriş**

Önemli bir kil minerali olan kaolen, sahip olduğu üstün fiziksel, kimyasal, reolojik, elektrokinetik ve sorptif özellikleri nedeniyle birçok sektörde çok çeşitli amaçlar için tercih edilen endüstriyel hammaddelerden biridir. Örneğin, beyaz veya beyaza çok yakın tonlardaki ham ve/veya pişme rengi, yüksek  $Al_2O_3$  içeriği, su ile muamele edilince plastik özellik kazanması, şekillendirilebilmesi ve kurutulduğunda ve/veya pişirildiğinde mukavemet kazanması gibi özellikleri, kaoleni vazgeçilemez bir seramik ve çimento hammaddesi yapmıştır. Ayrıca, diğer kil mineralleri gibi tabakalı yapıda olması ve tabakaları arasında az da olsa değişebilir katyonlar barındırması nedeniyle ilaç, kozmetik, boya, plastik ve kâğıt kaplama gibi uygulamalarda dolgu maddesi olarak kullanımını sağlamıştır.

Kaolenin kristal yapısı silika tetrahedral ve alümina oktahedral tabakalardan oluşmaktadır ve birim hücresi  $Si_2Al_2O_5(OH)_4$  bileşimine sahiptir. Her kaolen taneciği birbirine hidrojen bağlarıyla tutunan yaklaşık 50 çift tabakadan oluşmaktadır. Tanecikler tabakamsı yapıda olup, şekil oranı (tanecik çapı/kalınlığı) yaklaşık olarak 5 ila 12 arasındadır (Sjöberg vd., 1999). Kaolen taneciklerinin kenar ve bazal yüzeylerinin kimyasal bileşimleri birbirinden farklılıklar göstermektedir (Brady vd., 1996). Genelde kaolen kristallerinde iyon değişimlerine bağlı olarak (Si için Al, Al için Mg) pozitif yük noksanlığıyla sonuçlanan kristalik eksiklikler bulunmaktadır. Bu değişim, tanelerin bazal yüzeylerinde net anyonik yükün artışına neden olmaktadır. Buna rağmen, bu yüzeylerdeki negatif yükün pH'ya bağlı olarak değiştiği görülmektedir. pH'ya bağımlı olan bu yük durumu bazal yüzeylerde bulunan amfoterik silanol gruplarından kaynaklanmaktadır (Ferris ve Jepson, 1975). Kenar yüzeylerde, alümina oktahedral ve silika tetrahedral tabakalar ardına dizildiği için, alüminol ve silanol grupları açığa çıkmakta ve bunlar asidik solüsyonlarda pozitif bir yük, alkalın solüsyonlarda ise negatif bir yük sergilemektedirler. Herrington ve diğerleri (1992), kenarlardaki sıfır yük noktasının pH 7 civarında olduğunu belirlemişlerdir.

Kenar ve bazal yüzeyler arasındaki yük farklılığı, taneciklerin su içerisinde kenar-kenar, kenar-

yüzey ve yüzey-yüzey yapıları halinde aglomere olmasına neden olmaktadır (Sjöberg vd., 1999). Endüstriyel uygulamalarda bunu engellemek için çeşitli tuzlar (elektrolitler), polimerler veya yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu kimyasallar, tane yüzeylerine adsorplanarak, tane etkileşimlerini değiştirmekte ve böylece koloidal dengeyi ve reolojik özellikleri değiştirmektedir.

Kaolenin reolojik özellikleri, akışkanlığı sağlamak için kullanılan elektrolit türüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Staneva ve Kasabov, 1996; Özel vd., 1999; Brezina ve Thomas, 2000). Bilindiği gibi elektrolitler, ortam pH'sına etki ederek, sulu bir sistem içerisindeki tanelerin yüzey ve kenar yüklerini değiştiren kimyasallardır. Dispersant ya da flokülant olarak da bilinen bu kimyasallar, kenar ve yüzey yüklerini değiştirdikleri tanelerin birbirlerinden uzaklaşmalarına (dispersiyon) veya yaklaşmalarına (flokülasyon) neden olarak sistemin viskozitesini değiştirmektedir. Bu nedenle, özellikle kâğıt yapımı ve seramikte kullanılan kaolenlerin sınırlı miktardaki su içerisinde yüksek katı içeriğine sahip akışkan bir çamur haline getirilebilmesi, ancak dispersant görevi yapan bir elektrolitin katkısıyla mümkündür. Dispersant olarak görev yapacak en uygun elektrolit ise sistemi oluşturan tanelerin kenar ve yüzey yüklerinin pH'ya bağlı olarak değişiminin bilinmesiyle saptanabilmektedir.

Kaolen tanelerinin bazal yüzey yükü genelde bütün pH değerlerinde negatif (-) iken, kenar yükleri asidik pH'da pozitif (+), bazik pH'da ise negatif (-) yüke dönüşmektedir. Bu durumda kenar ve yüzeylerin aynı anda aynı işaretli [(-) yüklü] hale getirilebilmesi (dispersiyonun sağlanması), sadece bazik pH'larda mümkündür (Zaman vd., 2002). Bu nedenle, örneğin seramik sektöründe, kaolen içeren döküm çamurlarının hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan elektrolit, yüksek bazik karakterli sodyum silikattır ( $Na_2SiO_3$ ). Ancak son yıllarda, polielektrolit olarak adlandırılan organik bazlı bazı elektrolitler de seramik çamurlarında dispersant olarak kullanılmakta ve polielektrolit kullanımının hızla yaygınlaştığı gözlenmektedir.

Bu kimyasallar genelde anyonik karakterli ve değişken pH'lara sahip olmaları itibarıyla, sistem pH'sının önemini ikinci plana taşımaktadır. Buradaki etkileşim sistemi, birçok araştırmacı tarafından da belirtildiği gibi, polimerin serbest anyonik uçlarının kaolen tanelerinin (+) yüklü kenar kesimlerine sterik olarak adsorbe olmasıyla açıklanmaktadır (Leese ve Maguire, 1996; Sjöberg vd., 1999; Brezina ve Thomas, 2000; Guldborg-Petersen ve Bergstöm, 2000; Papo vd., 2002; Marco vd., 2004). Elektrosterik etki olarak tabir edilen bu etkileşimde, polimer zincirlerindeki serbest anyonik uçlar tarafından sterik olarak tutulan taneler birbirlerine yaklaşmadıkları için sistemin viskozitesi düşmektedir.

Geçmişte, çeşitli araştırmacılar tarafından tuzların, polimer ve yüzey aktif maddelerin kaolen üzerindeki adsorpsiyon davranışı üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmacılar, anyonik polimerlerin ve yüzey aktif maddelerin kaolen üzerindeki adsorpsiyonunu pH'ya (Lee vd., 1991; Chang vd., 1993; Sastry vd., 1995), iyonik dirence (Järnström vd., 1987; Chang vd., 1993), polimer yüküne (Husband, 1998), çok değerli iyonların varlığına (Järnström ve Stenius, 1990; Peng ve Di, 1994) ve çeşitli polimer-yüzey aktif madde ikili sistemlerinin (Tahani vd., 1995) fonksiyonuna bağlı olarak incelemiştir. Ayrıca, kaolen üzerinde iyonik olmayan (yüksüz) yapıdaki polimer ve yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu da yine birçok araştırmada incelenmiştir (Nabzar vd., 1988; Lee vd., 1991; Chang vd., 1992; Järnström vd., 1993; Nevskaja

vd., 1996; Tahani vd., 1996). Bu çalışmada ise, birbirinden farklı özelliklere sahip anyonik karakterli 3 polielektrolit numunesinin 6 farklı bölge kaoleninin elektrokinetik özellikleri üzerindeki etkisi, adsorpsiyon çalışmalarıyla birlikte araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması, elektrokinetik özelliklerin yanı sıra kaolenin fiziksel ve kimyasal özellikleri de göz önünde bulundurulmuş tespit edilmeye çalışılmıştır.

## Materyal ve yöntem

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere 3'ü yerli ve 3'ü de ithal olmak üzere farklı bölgelerden temin edilen toplam 6 kaolen numunesi kullanılmıştır. Bu numunelerin kimyasal içerikleri Tablo 1'de, tespit edilen önemli fiziksel özellikleri ise Tablo 2'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda ayrıca, kimyasal bileşimi birbirinden farklı olan anyonik karakterli 3 değişik polielektrolit numunesi kullanılmıştır. Polielektrolitlerin tespit edilen özellikleri ise Tablo 3'te verilmektedir.

Çalışmalar, elektrokinetik özelliklerin belirlendiği çalışmalar ve adsorpsiyon çalışmaları olarak iki ana başlık altında toplanmıştır. Bu çalışmalarda izlenen yöntemler aşağıda verilmiştir.

## Elektrokinetik özelliklerin belirlendiği çalışmalar

Kaolen numunelerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla; sırasıyla şu çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Çalışmalarda kullanılan kaolen numuneleri ve kimyasal içerikleri

Kimyasal içerik, %	Numune Kodu / Numunenin Üretildiği Bölge (Üretici Şirket)					
	K-730 Balıkesir-Düvertepe (Matel A.Ş.)	ETİ-600 (-38µ) İstanbul-Şile (Etiler Mad. A.Ş.)	Ömerli İstanbul-Şile-Ömerli (Toprak Mad. A.Ş.)	K-2 Bulgaristan (Kaolin Co)	CC-31 İngiltere (WBB Minerals)	ESK-430 Ukrayna (Esan Eczacıbaşı End. Ham. A.Ş.)
SiO <sub>2</sub>	55.14	53	54.81	49.25	49.20	48.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.19	32.45	30.31	35.80	35.00	36.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	1.05	1.65	0.80	0.85	0.37
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.21	0.16	0.32	0.10	0.25
CaO	0.06	0.04	0.05	0.04	0.04	0.08
MgO	0.13	0.13	0.27	0.15	0.30	0.11
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.13	0.29	0.10	0.15	0.11
K <sub>2</sub> O	0.88	0.78	0.65	0.66	2.65	1.78
SO <sub>3</sub>	0.34	0.16	0.06	0.06	0.05	0.07
Ateş Zayıtı	11.97	12.07	12.23	12.70	11.50	12.40

Tablo 2. Kaolen numunelerinin önemli fiziksel özellikleri

Numune Kodu	Boyut Özellikleri				Özgül Yüzey Alanı m <sup>2</sup> /g	Kasyon Değişim Kapasitesi meq/100g
	d <sub>50</sub> μ	d <sub>90</sub> μ	-2,7 μ %	-1 μ %		
K-730	1.71	11.2	65.2	31.36	10.73	4.32
Eti-600	<1	4.03	79.3	58.46	25.39	11.21
Ömerli	<1	3.61	85.7	70.80	27.99	13.24
K-2	1.57	10.23	68.2	38.25	17.59	8.15
CC-31	1.64	12.42	58.0	36.28	12.29	6.79
ESK-430	1.27	16.51	66.9	30.00	11.29	5.43

Tablo 3. Çalışmalarda kullanılan polielektrolitler ve özellikleri

Ticari adı	Dolapix G 6	Aquatreat AR-602-N	Dolapix SPC-7
Üretici firma	Zschimmer-Schwarz	Alco Chemical	Zschimmer-Schwarz
Bileşimi	Polikarbonik asit-Sodyum tuzu	Sodyum Poliakrilat	Silikat-Polikarbonat bileşiği
Molekül ağırlığı, g/mol*	4500	5000	7000
Etken madde miktarı, %	25	45	45
Yoğunluk (20°C), g/cm <sup>3</sup>	1.15	1.30	1.45
pH	9– 9,5	7– 8	13
Görünüş	Saman renkli sıvı	Saman renkli sıvı	Saman renkli sıvı
Çözünürlük	Suda çözünür	Suda çözünür	Suda çözünür

\*GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) ile,

(i) *Pulpte Katı Oranı (PKO) 'na bağlı olarak pH profillerinin çıkarılması çalışmaları-* PKO %5 ila 40 arasında olacak şekilde gerçekleştirilen deneylerde, karıştırma işlemleri bir manyetik karıştırıcı vasıtasıyla gerçekleştirilmiş ve her bir PKO'da ölçülen pH değeri sabitlenene kadar sisteme yeni numune ilavesi yapılmamıştır.

(ii) *pH'ya ve polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel değişimlerinin incelenmesi çalışmaları-* pH'ya bağlı zeta potansiyel ölçümlerinin yapıldığı çalışmalar, 100 ml'lik 0.01 N NaCl çözeltisi içerisinde önceden 0.01 N NaOH ve 0.01 N HCl kullanımıyla; polielektrolit konsantrasyonlarına bağlı olarak zeta potansiyel ölçümlerinin yapıldığı çalışmalar ise 10 ila 50 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan 100 ml'lik çözeltilere, etüvde kurutulmuş ve nemi alınmış 1g kaolen (≈%1) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri, mikroelektroforesis tekniği ile çalışan mikroişlem donanımlı Zeta Meter 3.0 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### Adsorpsiyon çalışmaları

Polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyon davranışlarının en uygun şekilde incelen-

bilmesi için ilk olarak PKO'ya (%1, 5, 15, 25, 35, ve 45) ve süreye bağlı olarak (1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 360, 600 ve 1200 dk) çalışmalar gerçekleştirilmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Bu çalışmalar, Silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti ve ESK-430 kodlu ithal kaolen kullanılarak gerçekleştirilmiş olup polielektrolit başlangıç konsantrasyonu 1000 mg/L olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyon, yapılan ön deneylerle tespit edilmiştir. Daha sonra, belirlenen bu koşullar çerçevesinde PKO ve süre sabit tutularak farklı polielektrolit konsantrasyonlarında (100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L) ana adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalar, toplam hacmi 20 ml olan vidalı kapaklı ufak cam şişeler içerisinde, 15 ml sabit polielektrolit çözeltisi ve değişken kaolen miktarlarında (PKO %1 ila 45 arası) yapılmıştır. Polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon yoğunlukları;

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_s) \times V}{m} \quad (1)$$

eşitliğiyle hesaplanmıştır. Burada;  $\Gamma$ , adsorpsiyon yoğunluğu (mg/g);  $C_i$ , başlangıç anında

çözeltide bulunan polielektrolit konsantrasyonu (mg/L);  $C_s$ , adsorplanma işlemi sonrasında çözeltide kalan nihai polielektrolit konsantrasyonu (mg/L);  $V$ , çözelti hacmi (sabit, 0.015 L) ve  $m$ , kaolen miktarı (g)'dir.

Polielektrolitlerin analizi turbidimetri (bulanıklık) yöntemine göre yapılmıştır (Allison vd., 1987). Bu yöntemde, ilk olarak 50 ml'lik cam beherler içerisinde önceden değişen konsantrasyonlarda 30'ar ml'lik polielektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere 10'ar ml %5'lik sodyum sitrat çözeltisi (buffer çözelti olarak sistemin pH'sını 8.2'de sabit tutmak ve oluşacak bulanıklıkların hızla çökmesini önlemek için) ve 10'ar ml 0.004 M Hyamine 1622 (anyonik polielektrolitlerle muamele edilince bulanıklık oluşumunu sağlayan katyonik reaktif) çözeltisi eklenerek manyetik bir karıştırıcı vasıtasıyla 1'er dakika boyunca karıştırılmıştır.

Böylece, çözeltiler içerisinde, çözeltideki polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişen yoğunluklarda bulanıklık oluşumları gözlenmiştir. Çözeltideki polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan bu bulanıklık değerleri bir UV-spektrofotometre cihazı vasıtasıyla ölçülerek (500 nm'de) kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır.

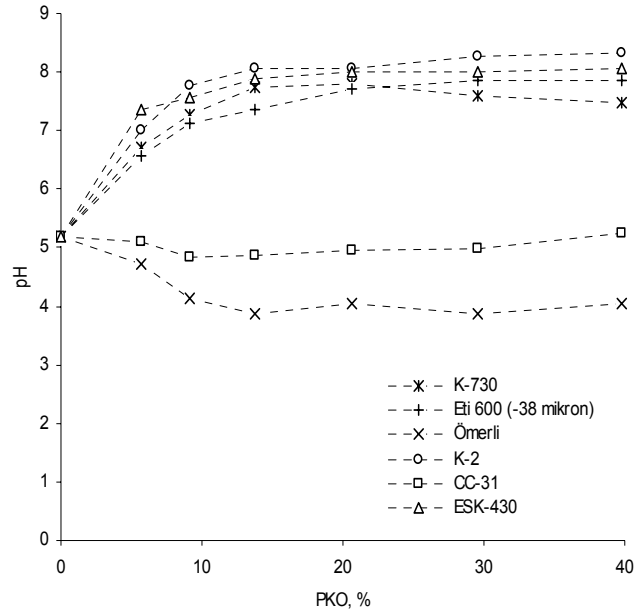
### Deneysel çalışma sonuçları

#### Elektrokinetik özelliklerin belirlendiği çalışma sonuçları

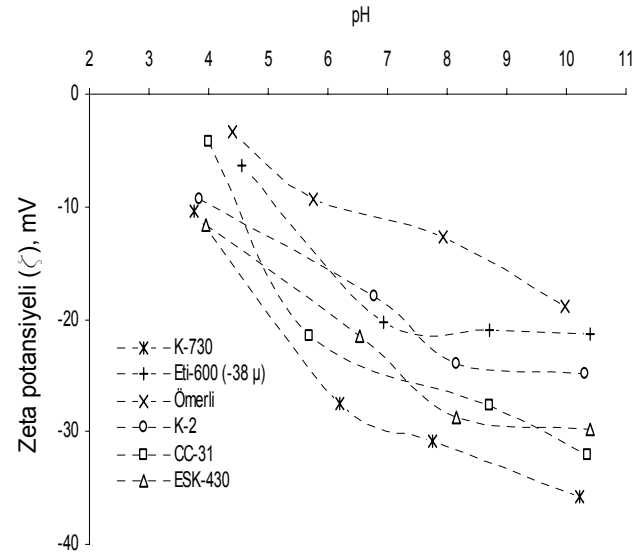
(i) *Numunelerin pH profillerinin çıkarılması çalışmaları*- Kaolen numunelerinin PKO'ya bağlı pH profilleri Şekil 1'de verilmiştir. İlgili şekilden de gözleneceği üzere tüm numunelerin doğal haldeki pH değerleri PKO %10 ve daha yukarı değerlerde dengeye ulaşmakta olup; K-730, Eti-600 (-38  $\mu$ ), K-2 ve ESK-430 kodlu kaolenlerin doğal haldeki pH değerleri 7.5-8 civarlarında iken CC-31 kodlu kaolenin 5 ve Ömerli kaoleninin ise 4 civarındadır.

(ii) *Numunelerin pH'ya ve polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak Zeta potansiyel değişimlerinin incelendiği çalışmalar*- Numunelerin zeta potansiyel değerlerinin pH'ya bağlı olarak değişimi Şekil 2'de, polielektrolit türü ve kon-

santrasyonuna bağlı olarak değişimi ise Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmektedir.



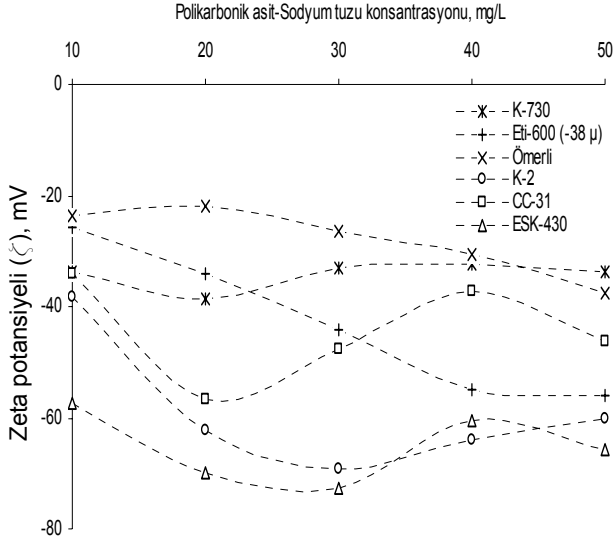
Şekil 1. Numunelerin pH profili



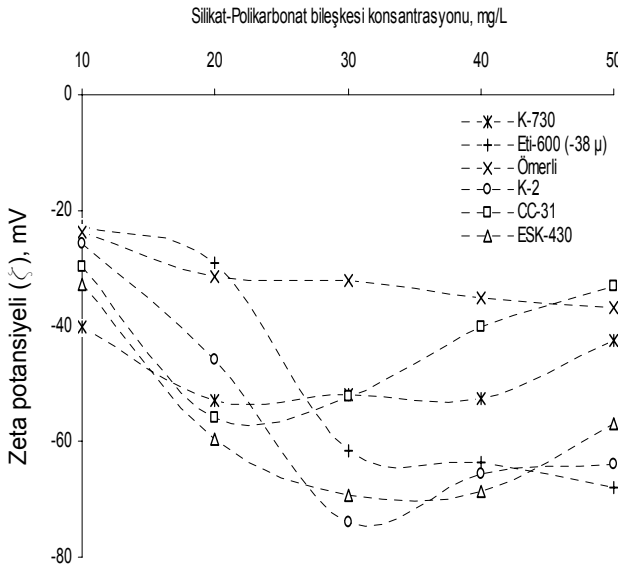
Şekil 2. Numunelerin pH'ya bağlı olarak zeta potansiyel değişimleri

İlgili şekillerden de gözlenebileceği üzere tüm kaolen numunelerinde gerek pH'ya, gerekse de polielektrolit türü ve konsantrasyonlarına bağlı olarak sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Numunelerin zeta potansiyeli tüm pH değerlerinde ve polielektrolit konsantrasyonlarının da negatif olup, ortam pH'sı ve ortamdaki polielektrolit konsantrasyonu arttıkça zeta potansi-

yel değerleri de mutlak değerce artmaktadır. Bu tespit, kaolen tanelerinin pH 4 ila 10 aralığında ve 10 ila 50 mg/L polielektrolit konsantrasyonları arasında yüzey yükünün sürekli (-) işaretli olduğunu ortaya koymaktadır.



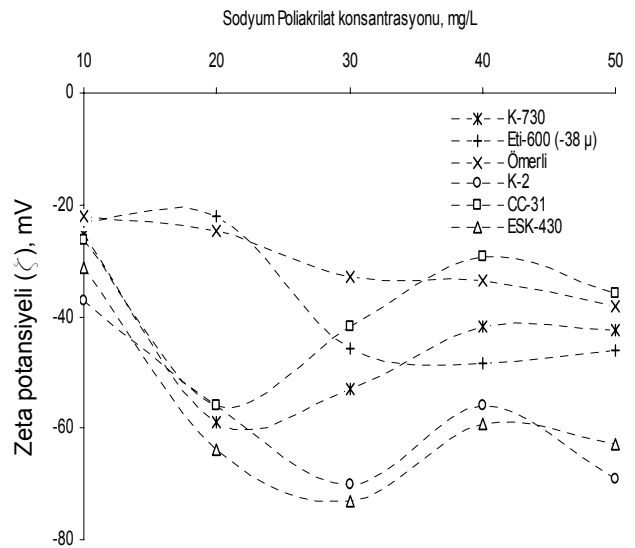
Şekil 3. Numunelerin polikarbonik asit sodyum tuzu konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel değişimleri



Şekil 4. Numunelerin silikat-polikarbonat bileşiği konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel değişimleri

Bilindiği üzere kaolen minerali merkezinde Si iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan tetrahedral ve merkezinde Al iyonu, köşelerinde ise O veya OH iyonları bulunan okta-

hedral tabakalardan oluşan sulu alüminyum silikat mineralidir. Dolayısıyla, kaolende de diğer silikat minerallerinde olduğu gibi potansiyel tayin edici iyonlar  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarıdır. Bu nedenle pH değişimi sadece yüzey potansiyelinin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretini de değiştirmektedir. Literatürde, kaolen mineralinin temel yapı taşları olan silika ve alümina'nın sıfır yük noktasının sırasıyla pH 2.0 ila 3.5 ve 8.5 ila 10.4 aralığında olduğu, dolayısıyla pH 3.5 ila 9.5 aralığında, kaolen bazal yüzeylerinde toplandığı düşünülen silika tetrahedral sitelerin negatif (-) ve çoğunlukla kenar yüzeylerde toplandığı düşünülen alümina oktahedral sitelerin de pozitif (+) yüklü olduğu belirtilmektedir (Zaman vd., 2002; Çelik, 2004). Ancak kenar yüzeylerin bazal yüzeylere kıyasla çok az olması nedeniyle, sözkonusu pH aralıklarında kaolen tanelerinin net yüzey yükü sürekli negatif olmaktadır. Dolayısıyla, heterojen karakterli yüklerle sahip kenarları nedeniyle karmaşık bir yüzey kimyasına sahip olan kaolenlerin sıfır yük noktasının  $pH < 2.0$  civarlarında olduğu tahmin edilmektedir. Ancak sözkonusu düşük pH'larda çalışılması zor olduğu için, bu çalışmada kullanılan hiçbir kaolen numunesinin sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Çalışılabilen pH aralıklarında ise numunelerin yüzey potansiyelleri negatif olarak tespit edilerek pozitif yüzey yüküne ulaşılammıştır (Şekil 2).



Şekil 5. Numunelerin sodyum poliakrilat konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel değişimleri

Bu durum, kaolen numunelerinin yapısında ve ya tabakaları arasında bulunan tek ve/veya çok değerlikli değişebilir katyonların ortamda artan OH<sup>-</sup> iyonu konsantrasyonu nedeniyle tane yüzeyinden uzaklaşarak yüzeyin elektrostatik yük dengesini bozmasından kaynaklanmaktadır. Kaolen tanelerinin yüzeyinde bulunan elektriksel çift tabaka, azalan iyon konsantrasyonu nedeniyle genişlemekte ve (-) olan yüzey yükü mutlak değerce büyümektedir. Nitekim bu çalışmada kullanılan tüm kaolen numunelerinde mutlak değerce en yüksek zeta potansiyel değerleri en yüksek pH değerinde (pH:10 civarları) yani ortamdaki OH<sup>-</sup> iyonu konsantrasyonunun en fazla olduğu durumlarda, minimum değerler ise en düşük pH değerinde (pH:4 civarları) yani ortamdaki OH<sup>-</sup> iyonu konsantrasyonunun en az olduğu durumlarda tespit edilmiştir. pH 4 ve 10 civarlarında tespit edilen minimum ve maksimum zeta potansiyeli değerleri (mutlak değerce); Ömerli kaoleninde sırasıyla -3.4 ve -18.9 mV, Eti-600 (-38 µ) da -6.3 ve -21.3mV, K-2'de -9.3 ve -24.9mV, ESK-430'da -11.6 ve -29.7mV CC-31'de -4.2 ve -32mV ve K-730 kodlu kaolende -10.4 ve -35.7mV'dur.

Bu sonuçlar, pH 10 civarlarındaki zeta potansiyel değerlerinin K-730>CC-31>ESK-430>K-2>Eti-600(-38µ)>Ömerli kaoleni şeklinde sıralandığını göstermektedir. Bu sıralamanın tam tersi numunelerin katyon değiştirme kapasitesi değerlerinde gözlenmektedir. Katyon değiştirme kapasitesi en yüksek olan Ömerli kaoleninin (27.99 meq/100g) pH 10 civarlarındaki zeta potansiyel değeri -18.9mV iken, katyon değiştirme kapasitesi en düşük olan K-730 kodlu kaolenin (10.73 meq/100g) aynı pH civarındaki zeta potansiyeli -37.5mV olarak tespit edilmiştir. Diğer numuneler ise bu iki numune arasında sıralanmışlardır.

Diğer yandan, kaolen numunelerinin değişik konsantrasyonlarda polielektrolit içeren ortamlardaki zeta potansiyel değerlerinin ise numunenin cinsine göre polielektrolitlerle -20mV ila -75mV (Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5) aralığında olduğu ve bu değerlerin pH 10 civarında tespit edilen değerlerden çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, zeta potansiyeli maksimum

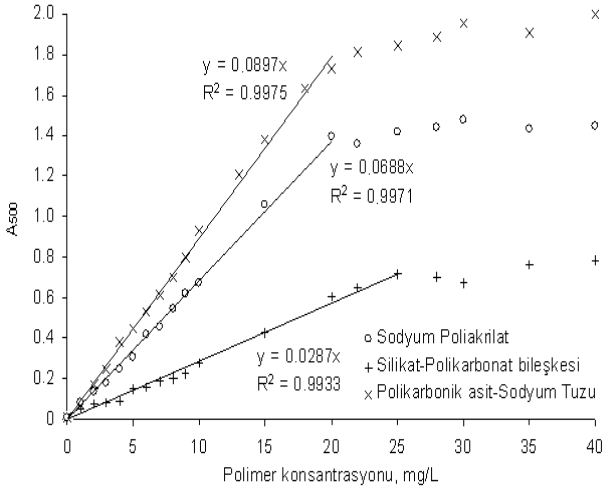
yapan optimum elektrolit konsantrasyonu değerleri tüm kaolen numunelerinde farklılık göstermiştir. Örneğin K-730 kodlu kaolende 20 mg/L sodyum poliakrilat (=2 mg polielektrolit/1g kaolen) ile -58.9mV zeta potansiyel değeri tespit edilirken, Eti-600 (-38 µ) kodlu kaolende 50 mg/L (5 mg/g) silikat-polikarbonat bileşiği ile -68mV, Ömerli kaoleninde 50 mg/L (5 mg/g) tüm polielektrolitlerle -50mV civarı, K-2 kodlu kaolende 30 mg/L (3 mg/g) silikat-polikarbonat bileşiği ile -73.9mV, CC-31 kodlu kaolende 20 mg/L (2 mg/g) tüm polielektrolitlerle -56mV civarı ve ESK-430 kodlu kaolende ise 30 mg/L (3 mg/g) tüm polielektrolitlerle ile -70mV civarı zeta potansiyeli değerleri tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, anyonik polielektrolitlerin kaolen zeta potansiyelini negatif yönde artırdığına dair Sjöberg vd. (1999), Zaman vd. (2002) ve Kötz ve Kosmella (2006)'nın çalışma sonuçlarını doğrular niteliktedir. Bu araştırmacılar, kaolen numunelerinin zeta potansiyel değerlerinin anyonik polielektrolitlerle negatif yönde artış göstermesini, polielektrolitlerin kaolen tanelerinin (+) yükçe zengin alümina sitelerine (yani kenar yüzeylerine) sterik olarak adsorbe olmasına bağlamaktadırlar. (+) Yükçe zengin kenar yüzeyleri sterik olarak polielektrolit zincirleriyle kaplanan kaolen tanelerinin net (+) yükü azalacağı, ya da bir başka deyişle, net (-) yük sayısı artacağı için taneler arasındaki elektrostatik denge sterik kuvvetler tarafından bozulmakta ve bu durum yüzeylerin negativitesini daha da artırıcı bir etki yapmaktadır.

#### **Adsorpsiyon çalışmaları**

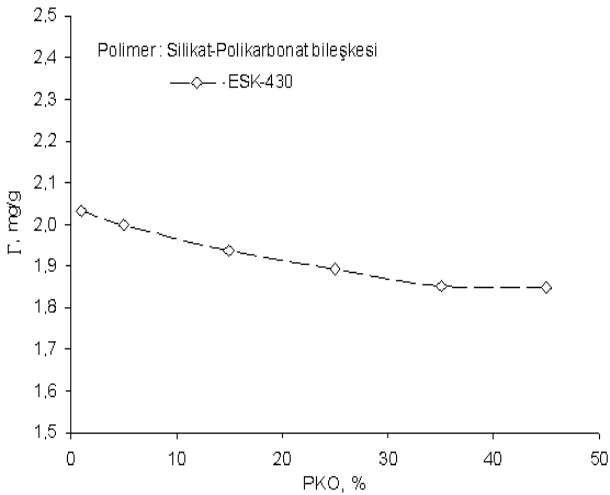
Adsorpsiyon çalışmaları sırasında çözeltilerde kalan nihai polielektrolit konsantrasyonlarının belirlendiği kalibrasyon eğrileri Şekil 6'da verilmiştir. İlgili şekilden de görüleceği üzere, kalibrasyon eğrileri polikarbonik asit-sodyum tuzu ve sodyum poliakrilat içeren çözeltilerde en fazla 20 mg/L, silikat polikarbonat bileşiği içeren çözeltide ise en fazla 25 mg/L değerlerine kadar doğrusallık göstermiş, daha yüksek konsantrasyonlarda ise doğrusallıktan sapmıştır. Ayrıca, polielektrolit molekül ağırlığı arttıkça kalibrasyon eğrisindeki eğimlerin düştüğü gözlenmiştir.





Şekil 6. Bulanıklık değerlerinin polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

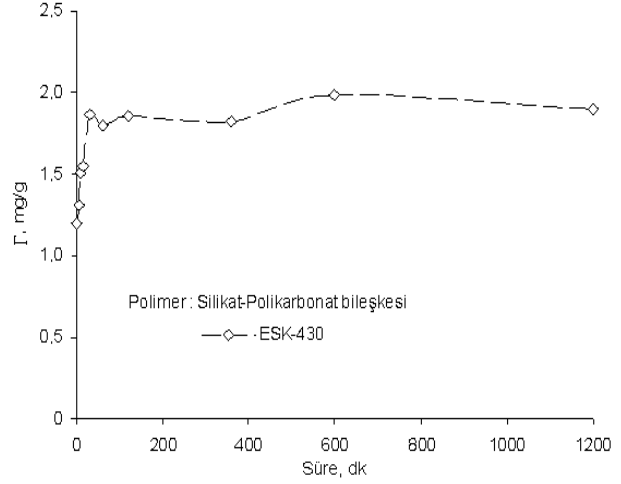
Silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılarak, ESK-430 kodlu kaolen ile PKO'ya bağlı olarak yapılan ön adsorpsiyon çalışmalarına ait sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere bu polielektrolitin ESK-430 kodlu kaolen üzerindeki adsorpsiyon yoğunluğu PKO'nun artışına bağlı olarak azalmakta ve %35 PKO değerlerinden sonra sabitlenme eğilimi göstermektedir.



Şekil 7. Kaolen üzerine polielektrolit adsorpsiyonunda PKO'nun etkisi

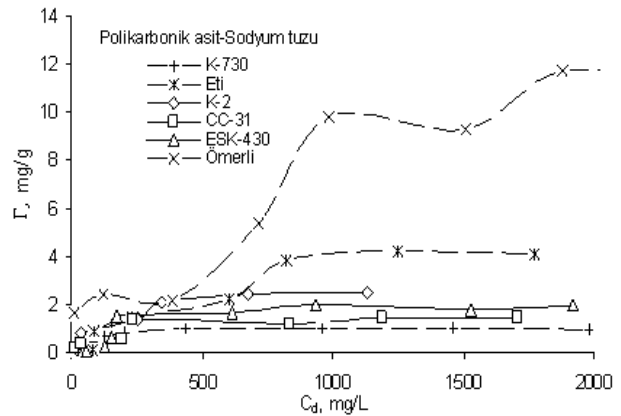
Diğer yandan, yine silikat-polikarbonat bileşiği polielektroliti kullanılarak, ESK-430 kodlu kaolen ile süreye bağlı olarak gerçekleştirilen çalışmalarda ise; adsorpsiyon miktarının süreye

bağlı olarak arttığı ve ilk 50 dk içerisinde maksimum değerlere ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 8). Bu sürelerden sonra adsorpsiyon olayının halen devam ettiği ancak adsorpsiyon miktarındaki artış ivmesinin oldukça düştüğü anlaşılmıştır.

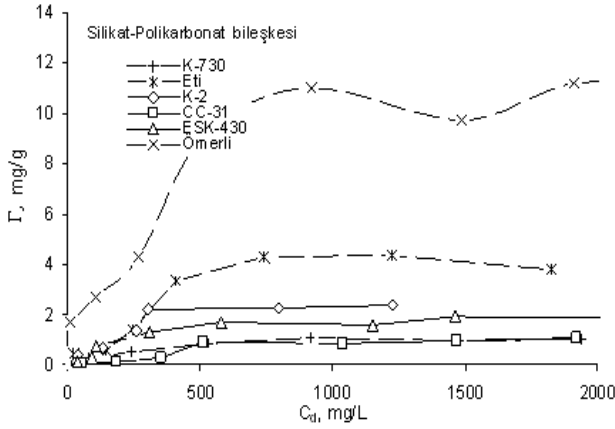


Şekil 8. Kaolen üzerine polielektrolit adsorpsiyonunda sürenin etkisi (PKO : %35)

Polielektrolitlerin çalışmalarda kullanılan kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyon davranışları Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11'de ayrı ayrı verilmiştir. İlgili şekillerden de görüleceği üzere tüm polielektrolitlerin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyonu, ortamdaki polielektrolit denge konsantrasyonları sabit kalana veya değişim ivmeleri minimuma ulaşana kadar sürekli artmıştır.

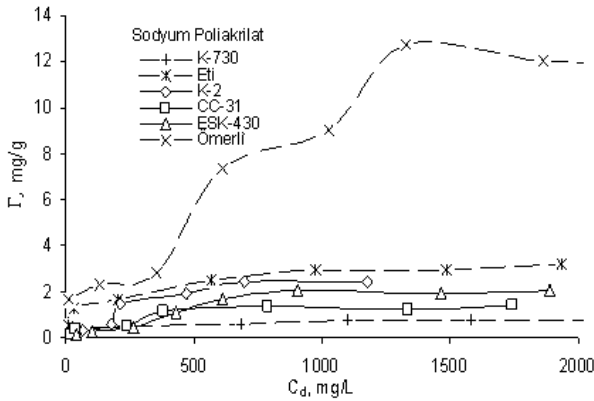


Şekil 9. Polikarbonik asit-sodyum tuzunun kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyonu (PKO : Ömerli, %5; Eti, %15; diğerleri %35)



Şekil 10. Silikat-polikarbonat bileşiğinin kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyonu (PKO : Ömerli, %5; Eti, %15; diğerleri %35)

Çalışmalarda kullanılan her üç polielektrolit numunesinin de en fazla adsorbe olduğu numune Ömerli kaoleni olmuştur. Bu kaolende polikarbonik asit-sodyum tuzu, silikat polikarbonat bileşiği ve sodyum poliakrilat adsorpsiyonu yoğunlukları sırasıyla 11.8 mg/g (0.422 mg/m<sup>2</sup>), 11.2 mg/g (0.400 mg/m<sup>2</sup>) ve 12.7 mg/g (0.454 mg/m<sup>2</sup>) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 11. Sodyum poliakrilatın kaolen numuneleri üzerindeki adsorpsiyonu (PKO : Ömerli, %5; Eti, %15; diğerleri %35)

Numuneler üzerindeki en düşük polielektrolit adsorpsiyonu ise sodyum poliakrilatın K-730 kodlu kaolen üzerindeki adsorpsiyonu olmuştur (0.8 mg/g = 0.075 mg/m<sup>2</sup>). Benzer şekilde, bu kaolende polikarbonik asit-sodyum tuzu ve silikat polikarbonat bileşiği adsorpsiyonu da diğer kaolenlere kıyasla oldukça düşük çıkmıştır (sı-

rısıyla 1.0 mg/g = 0.093 mg/m<sup>2</sup> ve 1.1 mg/g = 0.103 mg/m<sup>2</sup>). Polikarbonik asit-sodyum tuzu, silikat polikarbonat bileşiği ve sodyum poliakrilat'ın Eti-600 (-38μ), K-2, CC-31 ve ESK-430 kodlu numuneler üzerindeki adsorpsiyon yoğunlukları ise sırasıyla 4.3-4.4-3.2 mg/g (0.169-0.173-0.126 mg/m<sup>2</sup>), 2.5-2.4-2.5 mg/g (0.142-0.136-0.142 mg/m<sup>2</sup>), 1.5-1.1-1.4 mg/g (0.122-0.088-0.114 mg/m<sup>2</sup>) ve 2.0-1.9-2.1 mg/g (0.177-0.168-0.186 mg/m<sup>2</sup>) olarak gerçekleşmiştir.

Bu sonuçlar, konu ile ilgili olarak daha önce Sjöberg ve diğerleri (1999) ile Zaman ve diğerleri (2002) tarafından verilen sonuçlarla büyük ölçüde örtüşmektedir. Sjöberg ve diğerleri (1999) yaptıkları çalışmalarda bu çalışmada kullanılan anyonik polielektrolitlerden biri olan sodyum poliakrilat'ın kaolen üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve bu polielektrolitin pH 8.5 civarlarındaki kaolen üzerindeki adsorpsiyonunun 0.7 mg/g (0.035 mg/m<sup>2</sup>) olduğunu gözlemişlerdir. Zaman ve diğerleri (2002) ise yine aynı polielektrolitin kaolen üzerine pH 7 civarındaki adsorpsiyonunu gözlemiş ve maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun 1.7 mg/g (0.085 mg/m<sup>2</sup>) olduğunu tespit etmişlerdir.

Gerçekleştirilen çalışmada, her üç polielektrolitin de tespit edilen en yüksek adsorpsiyon yoğunluğu değerleri pH'sı 4 civarında olan Ömerli kaoleninde gerçekleşmiştir (0.400, 0.422 ve 0.454 mg/m<sup>2</sup>). pH'sı 5 civarlarında olan CC-31 kodlu kaolen numunesinde ise Ömerli kaoleninin yaklaşık dörtte biri kadar polielektrolit adsorpsiyonu gerçekleşmiştir (0.089-0.122 ve 0.114 mg/m<sup>2</sup>). Bunun sebebi olarak pH farklılığının yanısıra her iki kaolenin yüzey özgül yüzey alanı ve bununla doğrudan ilişkili olan d<sub>90</sub> boyutları arasındaki farklılıklar gösterilebilir. Ömerli kaoleninin özgül yüzey alanı (27.99 m<sup>2</sup>/g) CC-31 kodlu kaolenin özgül yüzey alanının (12.30 m<sup>2</sup>/g) 2 katından daha fazladır. Dolayısıyla Ömerli kaoleninde pozitif yüklü sitelerin sayısı, pH değerlerindeki farklılık ta göz önünde bulundurulduğunda, CC-31 kodlu kaoleninin 4 katından daha fazladır.

Benzer şekilde, pH değerleri 7.5 ila 8 aralığında olan diğer 4 kaolen numunesinde de maksimum

polielektrolit adsorpsiyonu yoğunlukları arasındaki farklılıklar numuneler arasındaki sınırlı pH büyüklüğü farklılığının yanı sıra yine özgül yüzey alanı ve bununla doğrudan ilişkili olan  $d_{90}$  boyutları arasındaki farklılıklardan ve özellikle de numunelerin kaolen minerali miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin, bu numuneler içerisinde en düşük polielektrolit adsorpsiyonu K-730 kodlu numunede (0.075, 0.093 ve 0.103 mg/m<sup>2</sup>), en yüksek polielektrolit adsorpsiyonu ise ESK-430 kodlu numunede (0.177-0.168-0.186 mg/m<sup>2</sup>) gerçekleşmiştir. Bu iki numune arasında önemli bir özgül yüzey alanı farklılığı yoktur. Ancak K-730 kodlu kaolenin gerek pH'sının ESK-430 kodlu numunenin pH'sından daha yüksek olması ve gerekse de daha düşük kaolen mineraline sahip olması polielektrolitlerin bu numune üzerindeki adsorpsiyonunun düşük olmasına sebep olmuştur. Tabii bütün bu kıyaslamalarda, polielektrolitlerin kendi aralarındaki özellik farklılıklarının da önemi göz ardı edilmemelidir.

## Sonuçlar

Gerçekleştirilen tüm çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Tüm kaolen numunelerinde gerek pH'ya, gerekse de polielektrolit türü ve konsantrasyonlarına bağlı olarak sıfır yük noktası tespit edilememiştir. Numunelerin zeta potansiyeli tüm pH değerlerinde ve polielektrolit konsantrasyonlarının da negatif olup, ortam pH'sı ve ortamdaki polielektrolit konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerleri de mutlak değerce artış göstermiştir. Yapılan çalışmalarda, kaolen tanelerinin pH 4 ila 10 aralığında ve 10 ila 50 mg/L polielektrolit konsantrasyonları arasında yüzey yükünün sürekli (-) işaretli olduğu tespit edilmiştir.
- Anyonik polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorpsiyonu, polimer zincirlerindeki serbest anyonik uçların kaolen pozitif (+) yüklü sitelerine sterik olarak tutunmasıyla gerçekleşmektedir ve ortam pH'sının adsorplanma miktarı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Adsorpsiyon, ortam pH'sı arttıkça azalmaktadır. Bunun nedeni de, artan pH dolayısıyla polielektrolit serbest anyonik uçlarının kaolen taneleri üzerinde azalan (+)

yüklü sitelerle daha az elektrostatik bağ yapmasıdır. Polielektrolit anyonik uçlarının kaolen (-) yüklü bazal sitelerine adsorbe olması ise elektrostatik olarak mümkün değildir.

- Her üç polielektrolitin de tespit edilen en yüksek adsorpsiyon yoğunluğu değerleri pH'sı 4 civarında olan Ömerli kaoleninde gerçekleşmiştir. pH'sı 5 civarlarında olan CC-31 kodlu kaolen numunesinde ise Ömerli kaoleninin yaklaşık dörtte biri kadar polielektrolit adsorpsiyonu olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, kaolenlerin sahip olduğu pH farklılığının yanı sıra her iki kaolenin yüzey özgül yüzey alanı ve bununla doğrudan ilişkili olan  $d_{90}$  boyutları arasındaki farklılıklardan kaynaklanmıştır: Ömerli kaoleninin özgül yüzey alanı (27.99 m<sup>2</sup>/g) CC-31 kodlu kaolenin özgül yüzey alanının (12.30 m<sup>2</sup>/g) 2 katından daha fazladır. Dolayısıyla Ömerli kaoleninde pozitif yüklü sitelerin sayısı, pH değerlerindeki farklılık ta göz önünde bulundurulduğunda, CC-31 kodlu kaoleninin 4 katından daha fazladır.

## Kaynaklar

- Allison, J.D., Wimberley, J.W. ve Ely, T.L., (1987). Automated and manual methods for the determination of polyacrylamide and other anionic polymers, *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, **2**, 2, 184-188.
- Brady, P.V., Cygan, R.T. ve Nagy, K.L., (1996). Molecular controls on kaolinite surface charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, **183**, 22, 356-364.
- Brezina M.J., ve Thomas, R.J., (2000). Specialty additives enhance casting slips, *American Ceramic Society Bulletin*, **79**, 43-46.
- Chang, S.H, Gupta, R.K. ve Ryan, M.E., (1992). Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions, *Journal Rheology*, **36**, 2, 273-287.
- Chang, S.H., Ryan, M.E. ve Gupta, R.K., (1993). The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions, *Journal Rheologica Acta*, **32**, 3, 263-269.
- Çelik, M.S., (2004). *Elektrokinetic behavior of clay surfaces*, in Wypych, F. ve Satyanarayana, K.G., eds, *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications*, Vol. 1, 57-89, Elsevier Science Ltd. New York.

- Ferris, A.P. ve Jepson, W.B., (1975). The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, **51**, 245-258.
- Guldberg-Petersen, H. ve Bergstöm, L., (2000). Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: Adsorption kinetics and interparticle forces, *Acta Mater*, **48**, 4563-4570.
- Herrington, T.M., Clarke, A.Q. ve Watts, J.C., (1992). The surface charge of kaolin, *Colloids and Surfaces*, **68**, 3, 161-169.
- Husband, J.C. (1998). Adsorption and rheological studies of sodium carboxymethyl cellulose onto kaolin: effect of degree of substitution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **134** 349-358.
- Järnström, L., Strom, G. ve Stenius, P., (1987). The adsorption of dispersing and thickening polymers and their effect on the rheology of coating colors, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry Journal*, **70**, 9, 101-107.
- Järnström, L. and Stenius, P., (1990). Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl cellulose on kaolinite: Salt effects and competitive adsorption, *Colloids and Surfaces*, **50**, 47-73.
- Järnström, L., Nickel, J. ve Righdal, M., (1993). Aggregation in Coating colours based on kaolin and poly (vinyl alcohol) and its effects on the properties of the coating, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **8**, 2, 250-256.
- Kötz, J. ve Kosmella, S., (2006). *Polyelectrolyte interactions with clay*, in Somasundaran, P., eds, *Encyclopedia of Surfaces and Colloid Science*, Second Edition, Vol.6, 4728-4734, Taylor&Francis, New York.
- Lee, L.T., Rahbari, R., Lecourtier, J. ve Chauveteau, G., (1991). Adsorption of polycacrylamides on the different faces of kaolinites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **147**, 2, 351-357.
- Leese, S.M. ve Maguire, S.G., (1996). Effects of Organics in Casting Slips, *American Ceramic Society Bulletin*, **75**, 66-68.
- Marco, P., Labanda, J. ve Llorens, J., (2004). The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions, *Powder Technology*, **148**, 43-47.
- Nabzar, L., Pefferkorn, E. ve Varoqui, R., (1988). Stability of polymer clay suspensions: The polyacrylamide-sodium kaolinite system, *Colloids and Surfaces*, **30**, 345-353.
- Nevskaia, D.M., Guerrero-Ruiz, A. ve Lopez-Gonzalez, J.D., (1996). Adsorption of polioxyethylenic surfactants on quartz, kaolin and dolomite: A correlation between surfactant structure and solid surface nature, *Journal of Colloid and Interface Science*, **181**, 571-580.
- Özel, E., Ay, N. ve Pütün, E., (1999). Effects of Electrolytes on Sanitaryware Slip, *American Ceramic Society Bulletin*, **78**, 73-75.
- Papo, A., Piani, L. ve Ricceri, R., (2002). Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: Rheological characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **201**, 219-230.
- Peng, F.F. ve Di, P., (1994). Effect of multivalent salts-calcium and aluminum on the flocculation of kaolin suspension with anionic polyacrylamide, *Journal of Colloid and Interface Science*, **164**, 1, 229-37.
- Sastry, N.V., Sequaris, J.M. ve Schwuger, M.J., (1995). Adsorption of polyacrylic acid and sodium dodecylbenzenesulfonate on kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **171**, 224-233.
- Sjöberg, M., Bergström, L., Larsson, A. ve Sjöström, R.E., (1999). The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **159**, 197-208.
- Staneva, N. ve Kasabov, I., (1996). The influence of electrolytes on the casting properties of porcelain slips, *Interceram*, **45**, 1, 12-15.
- Tahani, A., van Damme, H. ve Levie, P., (1995). Study of mixtures of hydrolyzed polyacrylamide-non-ionic surfactant in aqueous phase and in the kaolin-water interfacial surface, *Progress in Colloid and Polymer Science*, **98**, 63-68.
- Tahani, A., van Damme, H., Noik, C. ve Levitz, P., (1996). Adsorption of nonionic surfactants on kaolins, *Journal of Colloid and Interface Science*, **184**, 22, 469-476.
- Zaman, A. A., Tsuchiya, R. ve Moudgil, B.M., (2002). Adsorption of a low molecular weight polyacrylic acid on silica, alumina and kaolin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **256**, 73-78.