



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ SEPIYOLİT VE
İLLİT MİNERALLERİNİN SULU ORTAMDAN
KONGO KIRMIZISI BOYASININ
GİDERİMİNDE KULLANIMI

Elif İrem ÖZDEMİRAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Temmuz-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Elif İrem ÖZDEMİRAY tarafından hazırlanan “Asitle Modifiye Edilmiş Kil Mineralinin Sulu Bir Ortamdan Boya Gideriminde Kullanımı” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA

.....

Danışman

Prof. Dr. Mustafa Esen MARTİ

.....

Üye

Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Koordinatörlüğü tarafından 232216032 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Elif İrem ÖZDEMİRAY

Tarih:25.07.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASİTLE MODİFİYE EDİLMİŞ SEPIYOLİT VE İLLİT MİNERALLERİNİN SULU ORTAMDAN KONGO KIRMIZISI BOYASININ GİDERİMİNDE KULLANIMI

Elif İrem ÖZDEMİR

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Esen MARTİ

2024, 91 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Mustafa Esen MARTİ
Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA
Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ**

Bu tez çalışmasında iki kil minerali, sepiyolit ve illit, çeşitli asitlerle modifiye edilmiş ve daha sonra zehirli bir boya olan Kongo kırmızısının sulu çözeltilerden gideriminde kullanılmak üzere test edilmişlerdir. Kil mineralleri farklı mineral asitlerle ve organik asitlerle modifiye edilmiş ve en yüksek adsorpsiyon verimlerine sülfürik asit ve sitrik asit ile ulaşılmıştır. Çalışma bünyesinde aynı zamanda anyonik bir boya olan Kongo kırmızısının sulu ortamlardan adsorpsiyon yöntemi ile bu adsorbanlar kullanılarak giderimine pH, temas süresi, adsorban dozu, başlangıç boya çözeltisi derişimi ve sıcaklık gibi süreç parametrelerinin etkileri incelenmiştir. En yüksek verimlere çalışılan en düşük pH değerinde ulaşılsa da hem verim değerlerinin yakın olması hem de renk stabilitesinin daha iyi olması sebebiyle diğer çalışmalarda sulu faz pH değeri değiştirilmemiş ve pH 8 civarında tutulmuştur. Çalışılan tüm adsorbanlar ile görünür ikinci derece kinetik model ile yüksek uyum yakalanmıştır. Adsorpsiyon verimi adsorban dozu ile artmış ve boya derişimi ile azalmıştır. Buna karşın en yüksek adsorpsiyon kapasitesine en yüksek boya derişiminde ve en düşük adsorban dozunda ulaşılmıştır. Her iki mineral için de modifikasyon ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin 3-4 kat arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon verimlerinin illit için %50 mertebelerinde arttığı gözlenirken sepiyolit için bu artışın çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tüm malzemeler için sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon verimi azalmış ve sürecin ekzotermik olduğu gösterilmiştir. İzoterm çalışmaları denge verisinin en iyi Langmuir izoterm modeli ile açıklandığını göstermiştir. Fakat verilerin Freundlich modeli ile de kısmen uyumlu olduğu gözlenmiştir. Böylece tez çalışmasında illit ve sepiyolit killerin asitlerle modifiye edilmeleri sonucunda daha etkili adsorbanlar elde edildiği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Asitle modifikasyon, İllit, Kil minerali, Kongo Kırmızısı, Sepiyolit

ABSTRACT

MS THESIS

THE USE OF ACID-MODIFIED SEPIOLITE AND ILLITE MINERALS FOR THE REMOVAL OF CONGO RED DYE FROM AQUEOUS MEDIUM

Elif İrem ÖZDEMİRAY

Konya Technical University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2024, 91 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA

Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

In this thesis, two clay minerals, sepiolite and illite, were modified with various acids and then tested for the removal of Congo red, an toxic dye, from aqueous solutions. Clay minerals were modified with different mineral acids and organic acids and the highest adsorption efficiencies were achieved with sulfuric acid and citric acid. The effects of process parameters such as pH, contact time, adsorbent dose, initial dye solution concentration and temperature on the removal of Congo red, which is also an anionic dye, from aqueous media by adsorption using these adsorbents were investigated. Although the highest efficiencies were achieved at the lowest pH value studied, the pH value of the aqueous phase was not changed and pH was kept around 8 in the other studies since both the efficiency values were close and the color stability was better. High agreement with the pseudo-second-order kinetic model was obtained with all adsorbents studied. Adsorption efficiency increased with adsorbent dose and decreased with dye concentration. In contrast, the highest adsorption capacity was achieved at the highest dye concentration and the lowest adsorbent dose. It was observed that the adsorption capacity increased 3-4 times with modification for both minerals. Adsorption efficiencies increased by 50% for illite, while this increase was much higher for sepiolite. For all materials, adsorption efficiency decreased with temperature and the process was shown to be exothermic. Isotherm studies showed that the equilibrium data were best explained by the Langmuir isotherm model. However, it was observed that the data were also partially compatible with the Freundlich model. Thus, in the thesis study, it was revealed that more effective adsorbents were obtained by modifying illite and sepiolite clays with acids.

Keywords: Acid modification, Adsorption, Clay mineral, Congo Red, Illite, Sepiolite

ÖNSÖZ

Bu çalışma Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı programı bünyesinde hazırlanmış olup “Asitle Modifiye Edilmiş Sepiyolit ve İllit Minerallerinin Sulu Ortamdan Kongo Kırmızısı Boyasının Gideriminde Kullanımı” başlığına sahiptir. Yüksek lisans çalışmam boyunca tüm bilgi ve birikimini benimle paylaşan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI hocama, çalışma konusunda sahip olduğu teknik donanımı ve hakim olduğu literatür birikimiyle çalışma sürecimin tamamında yanımda olduğunu hissettiren Dr. Hani ZEİDAN’a, tez çalışmamın gerçekleşmesinde büyük pay sahibi olan Prof. Dr. Muazzez Çelik KARAKAYA ve Prof. Dr. Necati KARAKAYA hocalarıma, laboratuvar uygulamaları kapsamında uygun çalışma koşullarının oluşturulması ve çalışmaların yürütülmesinde her fırsatta yardımına koşan Muhammed Bahaddin BÜYÜKKEÇECİ’ye, uzun bir aradan sonra yeniden akademik çalışmalara yönelmem konusunda beni yüreklendiren ve motivasyonumu sürekli yükseltebilmeme yardımcı olan değerli eşim Hakan ÖZDEMİRAY’a, bu süreçte zaman zaman ihmal etsem de koşulsuz sevgi ve sıcaklıklarını daima hissettiren oğullarım Hakan Yiğit ÖZDEMİRAY ve Demir Alp ÖZDEMİRAY’a, varlığını içimde sürekli hissettiğim, çalışmalarımı neticelendirebilmem için bana güç olan, aramıza katılmasını dört gözle beklediğim canım kızıma teşekkür ederim.

Elif İrem ÖZDEMİRAY

KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kil Mineralleri	1
1.1.1. Kil minerallerinin oluşumu	2
1.1.2. Kil minerallerinin yapısı	2
1.1.2.1. 1:1 Katman yapılı mineraller	4
1.1.2.2. 2:1 Katman yapılı mineraller	4
1.1.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması	5
1.2. Boyalar	15
1.3. Adsorpsiyon	16
1.3.1. Adsorpsiyon türleri	17
1.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	17
1.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	17
1.3.1.3. İyonik adsorpsiyon	19
1.3.2. Adsorpsiyon izotermi	20
1.3.2.1. Langmuir izotermi	20
1.3.2.2. Freundlich izotermi	21
1.3.3. Kinetik modeller	22
1.3.3.1. Sözde birinci derece kinetik model	22
1.3.3.2. Sözde ikinci derece kinetik model	23
1.3.3.3. Partikül içi difüzyon modeli	24
1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği	24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
2.1. Çeşitli Kil Mineralleri ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	26
2.1.1. Bentonit minerali ile yapılan çalışmalar	26
2.1.2. Sepiyolit minerali ile yapılan çalışmalar	27
2.1.3. İllit minerali ile yapılan çalışmalar	30
3. MATERYAL YÖNTEM	31
3.1. Materyal	31
3.2. Yöntem	35

3.2.1. Adsorbanların hazırlanması	35
3.2.1.1. Saf adsorbanların hazırlanması	35
3.2.2. Boya çözeltilerinin hazırlanması	37
3.2.3. Deneylerin gerçekleştirilmesi	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Farklı Asitlerle Modifikasyon Sonuçları	42
4.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	44
4.3. Adsorpsiyona Temas Süresi Etkisi	46
4.4. Kinetik Modeller	47
4.5. Başlangıç Kongo Kırmızısı Derişimi ve Adsorban Dozu Etkisi	57
4.6. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Analiz.....	62
4.7. İzoterm Modeller	67
4.8. Karakterizasyon Çalışmaları.....	70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
5.1. Sonuçlar	73
5.2 Öneriler	74
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Tetrahedron birimi ve tetrahedral tabaka	3
Şekil 1.2. Oktahedron birimi ve oktahedral tabaka	4
Şekil 1.3. 1:1 katmanlı yapı gösterimi	4
Şekil 1.4. 2:1 katmanlı yapı gösterimi	5
Şekil 1.5. Kaolinitin yapısı	8
Şekil 1.6. Pirofilit yapısı ve SEM görüntüsü	10
Şekil 1.7. Simektit mineralinin yapısı	11
Şekil 1.8. Vermikülitin yapısı	12
Şekil 1.9. Kloritin yapısı	13
Şekil 1.10. Mika mineralinin yapısı	13
Şekil 1.11. Sepiyolitın yapısı	14
Şekil 1.12. Kil minerallerinin tabakalara dayalı yapıları	15
Şekil 1.13. Kongo kırmızının kimyasal formülü	16
Şekil 1.14. Adsorpsiyon prosesinin şematik gösterimi	17
Şekil 1.15. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik ifadesi	19
Şekil 3.1. Hassas Terazî	32
Şekil 3.2. Ultra saf su cihazı	32
Şekil 3.3. Manyetik karıştırıcı	33
Şekil 3.4. Su banyosu	33
Şekil 3.5. Santrifüj cihazı	34
Şekil 3.6. pH metre	34
Şekil 3.7. Spektrofotometre cihazı	35
Şekil 3.8. Saf numune hazırlama akış şeması	36
Şekil 3.9. Asitle modifiye kil numune hazırlama akış şeması	36
Şekil 3.10. Adsorbanların hazırlanması	37
Şekil 3.11. Su banyosunda adsorpsiyon deneylerinin gerçekleşmesi	38
Şekil 3.12. Denge noktasına ulaşmış numunelerin santrifüj tüpündeki görseli	39
Şekil 4.1. Mineral asitlerle modifiye edilen illit numunelerinin adsorpsiyon verimleri	42
Şekil 4.2. Organik asitlerle modifiye edilen illit numunelerinin adsorpsiyon verimleri	43
Şekil 4.3. Mineral asitlerle modifiye edilen sepiyolit numunelerinin adsorpsiyon verimleri	43
Şekil 4.4. Organik asitlerle modifiye edilen sepiyolit numunelerinin adsorpsiyon verimleri	44
Şekil 4.5. Değişen pH değerlerinde illitin adsorpsiyon verimi değişimi	45
Şekil 4.6. Değişen pH değerlerinde sepiyolitın adsorpsiyon verimi değişimi	45
Şekil 4.7. Adsorpsiyona temas süresi etkisi (illit minerali)	46
Şekil 4.8. Adsorpsiyona temas süresi etkisi (sepiyolit minerali)	46
Şekil 4.9. Saf illit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği	47
Şekil 4.10. Saf illit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait ikinci derece kinetik model grafiği	47
Şekil 4.11. Saf illit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği	48
Şekil 4.12. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen görünür birinci derece kinetik model grafiği	48
Şekil 4.13. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen görünür ikinci derece kinetik model grafiği	49

Şekil 4.14. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen parçacık içi difüzyon model grafiği.....	49
Şekil 4.15. Sitrik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen görünür birinci derece kinetik model grafiği.....	50
Şekil 4.16. Sitrik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen görünür ikinci derece kinetik model grafiği.....	50
Şekil 4.17. Sitrik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen parçacık içi difüzyon model grafiği.....	51
Şekil 4.18. Saf sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği.....	51
Şekil 4.19. Saf sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği.....	52
Şekil 4.20. Saf sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği.....	52
Şekil 4.21. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen görünür birinci derece kinetik model grafiği.....	53
Şekil 4.22. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen görünür ikinci derece kinetik model grafiği.....	53
Şekil 4.23. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen parçacık içi difüzyon model grafiği.....	54
Şekil 4.24. Sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen görünür birinci derece kinetik model grafiği.....	54
Şekil 4.25. Sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen görünür ikinci derece kinetik model grafiği.....	55
Şekil 4.26. Sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen parçacık içi difüzyon model grafiği.....	55
Şekil 4.27. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (illit minerali)	56
Şekil 4.28. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (illit-H ₂ SO ₄ minerali).....	57
Şekil 4.29. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (illit-sitrik asit minerali).....	57
Şekil 4.30. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (saf sepiyolit minerali).....	58
Şekil 4.31. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (sepiyolit-H ₂ SO ₄ minerali).....	58
Şekil 4.32. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (sepiyolit-sitrik asit minerali).....	58
Şekil 4.33. En yüksek konsantrasyonda (250 ppm), en düşük dozda (10 mg) en yüksek q _e değerleri.....	59
Şekil 4.34. En düşük konsantrasyonda (50 ppm), en yüksek dozda (30 mg) en yüksek % adsorpsiyon verimleri.....	59
Şekil 4.35 . Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (saf illit).....	60
Şekil 4.36. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (illit-H ₂ SO ₄ minerali).....	61
Şekil 4.37. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (illit-sitrik asit minerali).....	61
Şekil 4.38. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (saf sepiyolit minerali).....	62
Şekil 4.39. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (sepiyolit-H ₂ SO ₄ minerali).....	62
Şekil 4.40. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi (sepiyolit-sitrik asit minerali).....	63
Şekil 4.41. İllit minerallerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri.....	65
Şekil 4.42. İllit minerallerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri.....	65

Şekil 4.43. Sepiyolit minerallerinin Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri.....	66
Şekil 4.44. Sepiyolit minerallerinin Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri.....	66
Şekil 4.45. Saf illit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X).....	67
Şekil 4.46. İllit-H ₂ SO ₄ SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X).....	68
Şekil 4.47. İllit-sitrik asit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)...	68
Şekil 4.48. Saf sepiyolit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X).....	68
Şekil 4.49. Sepiyolit-H ₂ SO ₄ SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X).....	69
Şekil 4.50. Sepiyolit-sitrik asit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X).....	69



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Silikat minerallerinin sınıflandırılması	2
Çizelge 1.2. Grim'e göre sınıflandırma	6
Çizelge 1.3. Bailey'e göre silikat ve kil minerali sınıfları	7
Çizelge 1.4. Farklı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri	11
Çizelge 1.5. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması	18
Çizelge 3.1. Killerin modifikasyonda kullanılan asitler	31
Çizelge 4.1. Saf ve modifiye edilmiş halleriyle illit ve sulu sepiyolit mineralleri kullanılarak Kongo kırmızısının sulu çözeltilerden giderimi sırasında kinetik modeller aracılığıyla elde edilen parametreler	56
Çizelge 4.2. Kongo kırmızısı ile çeşitli kil minerallerinin adsorpsiyonunda termodinamik parametreler	64
Çizelge 4.3 İllit mineralleri izoterm modellerine ait parametreler	66
Çizelge 4.4 Sepiyolit mineralleri izoterm modellerine ait parametreler	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_0	Başlangıç derişimi (mol/L)
C_e	Denge derişimi (mol/L)
C	Adsorplanan miktar (mol/L)
C_s	Numune derişimi (mg/dm ³)
K_f	Freundlich izoterm sabiti (L/mg)
k_{id}	Parçacık içi dağılım sabiti (mg/g/dk ^{0.5})
K_L	Langmuir denge sabiti (L/mg)
k_1	Görünür birinci derece kinetik model hız sabiti (1/dk)
k_2	Görünür ikinci derece kinetik model hız sahibi (g/mg/dk)
I	Absorbans ortamı kalınlığı (1 cm)
M	Adsorban kütlesi (g)
n	Freundlich yoğunluk katsayısı
q_e	Denge anında tutulan madde miktarı (mg/g)
q_m	Teorik tek tabaka doyma kapasitesi (mg/g)
q_{max}	Maksimum tutulan miktar (mg/g)
q_t	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
R^2	Belirlilik değeri
T	Sıcaklık (K)
t	Zaman (dk)
V	Hacim (mL)
ΔH°	Standart entalpi değışimi (kJ/mol)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerji değışimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart entropi değışimi (kJ/Mol/K)

Kısaltmalar

% E	Adsorpsiyon verimi
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
KK	Kongo kırmızısı

1. GİRİŞ

Dünyanın varoluşundan beri hayatın sürdürülebilirliği için gerekli birçok etmenin başında su kaynakları gelmektedir. Doğal yaşam döngüsü için büyük önem ihtiva eden su, mikroorganizmalar, bitki ve hayvanları da kapsayan tüm canlı sınıfları için vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Bu nedenle su kaynaklarının muhafaza edilmesi ve gelecek dönemlere aktarılması, göz ardı edilemeyecek bir ihtiyaçtır.

Sosyal yaşam şartlarının dönemlere göre değişiklik göstermesine bağlı olarak ortaya çıkan tüketim ihtiyaçlarının karşılanabilmesi için günden güne etkinliği artış gösteren endüstriyel uygulamalar, çevresel faktörlerin sürdürülebilirliğine zarar vermektedir. Söz konusu zararların gözlemlendiği en önemli noktalardan biri şüphesiz su kaynaklarıdır. Doğal organik ve inorganik unsurların haricinde, ağır metaller, toksik kimyasallar, petrol türevleri, radyoaktif bileşikler, sentetik boyalar, organik çözücüler ve yüzey aktif maddeler gibi zehirli kimyasallar başta su olmak üzere tüm doğamızı kirletmektedirler. Günlük hayat rutinleri içerisinde ilaç, kozmetik, deterjan ve bazı gıda maddelerinin kullanımının artmasıyla birlikte bu ürünlerin üretildikleri tesislerin atıklarının su kaynakları üzerindeki olumsuz etkisi de her geçen gün artmaktadır. Bu olumsuz etkilerin yoğunluğu, toplumların ekonomi, eğitim ve kültür odaklı değerleri ile birlikte değişebilecek olsa da küresel ölçekte önüne geçilemeyen düzeylere ulaşmıştır (Afroz vd., 2014).

1.1. Kil Mineralleri

Agricola tarafından 1546 yılı içerisinde resmileştirilmiş olan kil tanımı o günden bu yana birçok kez değişikliğe uğramıştır. AIPEA ve CMS komiteleri kil tanımını daha uygun ve kabul edilebilir bir şekilde yapmak için killerin temel özelliklerini kullanmış ve ince taneli mineralleri içeren, yeterli miktarda su içerdiğinde plastik özellik kazanan ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşen malzemeler olarak ifade etmiştir (Guggenheim, 1995). Killer, toprakta en çok bulunan minerallerdir ve şeyl adı verilen kayaları oluştururlar (Mana vd. 2002). Killer, katmanlı silikatlardan yani fillo-silikatlardan oluşurlar ve sulu silikat şeklinde ifade edilen hidratlaşmış alüminyum silikat olarak da tanımlanabilir. Bazı tiplerinde alüminyum haricinde magnezyum veya demir de bulunur (Al-Ani ve Sarapää, 2008). Killerin ayrışan fiziksel-kimyasal özellikleri endüstride kullanımlarını da şekillendirmektedir. Antik çağlardan beri insan hayatında

önemli yere sahip olan kil mineralleri öncelikle seramik ve tarımda kullanılmıştır (Korucu, 2017).

Toprağın önemli bileşenlerinden biri olan killer, toprağın özelliklerini belirler. Endüstride kullanımı ve gelişimi devam gösteren kil minerallerinin belirleyici özellikleri; partikül boyutları, şekilleri, spesifik yüzey alanı, sahip olduğu tabakalı yapısı, katyon değişim kapasitesi, yüzey kimyası ve kararlılık göstermesidir (Bergaya vd. 2006; Mana vd. 2006).

1.1.1. Kil minerallerinin oluşumu

Killer ve kil mineralleri; toprak katmanları, jeotermal bölgeler, kıta ve deniz çökeltileri, volkanik birikintiler ve ayrışan kayalar gibi jeolojik koşullarla birlikte oluşum göstermektedir. Kaya ve toprakların ayrışma göstermesi kil ve kil mineralleri oluşumlarının en temel yolu olarak gösterilmekte ve çevre faktörlerinden etkilenmektedir. Minerallerin kil minerallerine dönüşümü hem fiziksel hem de kimyasal yollarla gerçekleşmektedir. Ayrıca kil ve kil mineralleri tortul kayaçların önemli bileşenleri olarak gösterilebilir. Kil minerallerinde çeşitli tiplerin oluşumu tortul kayaçların türlerine, organik maddelerin varlığına, çevre ve iklim koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterir.

1.1.2. Kil minerallerinin yapısı

Silikatlar, neosilikat, sorosilikat, inosilikat, siklosilikat, fillosilikat, tektosilikat alt sınıflarına ayrılmaktadır. Silikatların sınıflandırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir.

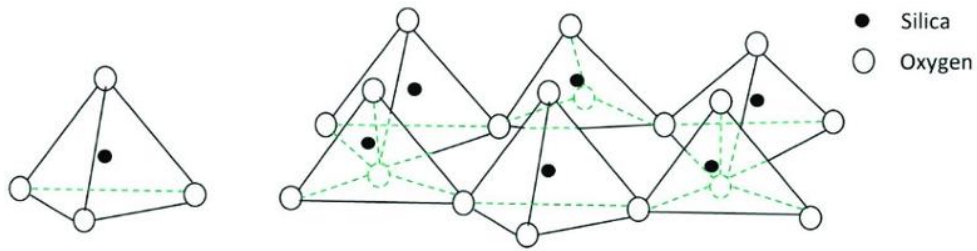
Çizelge 1.1. Silikat minerallerinin sınıflandırılması (Duffin, 2006)

Sınıf	Kimyasal formül	Si:O Oranı	Örnekler
Neosilikatlar	SiO_4	1:4	Olivin, garnet
Sorosilikatlar	Si_2O_7	1:3,5	Epidot
İnosilikatlar	SiO_3 , Si_8O_{22}	1:3, 4:11	Piroksen, Amfibol
Siklosilikatlar	Si_6O_{18}	1:3	Beril, Turmalin

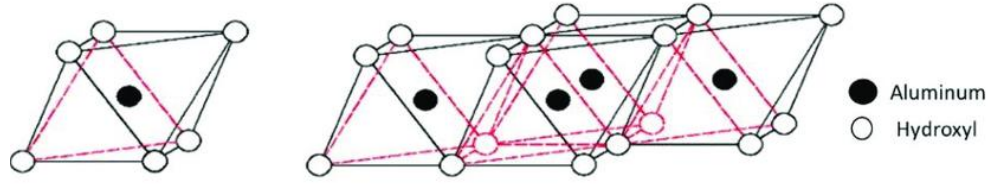
Filosilikatlar	Kompleks ve değişken yapı	1:2,5	Mika, kil mineralleri
Tektosilikatlar	Kompleks ve değişken yapı	1:2	Feldispatlar, zeolit, kuvars

Silikatların bir alt grubu olan fillosilikat sınıfında yer alan kil mineralleri, X ışını kırınım ve elektron mikroskobu gibi tekniklerle incelenmektedir. Tüm silikatlar dört adet O^{2-} iyonu ile çevrelenen bir Si^{+4} iyonundan oluşan $(SiO_4)^{-4}$ temel yapı taşına sahiplerdir. Tetrahedron katmanı, merkezde bir Si^{+4} iyonu ile dört O^{2-} iyonunun merkezlerinin birleşmesi ile tetrahedron yapıyı meydana getirmektedir. Tetrahedral tabaka ise, tabanda aynı düzlemin içerisinde dört oksijenden üçünün köşelerinden bağlanarak farklı altıgen yapıdaki tetrahedronların bir araya gelmesiyle oluşurlar. Burada bazal oksijenler birbirine bağlıdır apikal oksijen ise altıgen geometride düzenlenmiş halde bulunur. Tetrahedron birimi ve tetrahedral tabaka Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Tetrahedral silika levhaların formülü $Si_2O_6(OH)_4$ ’dir.

Oktahedron yapılar da ise köşelerde 6 adet hidroksil (OH), merkezde ise Al, Mg veya Fe katyonu bulunur. Oksijen iyonlarının üç tanesi aynı düzlem içerisinde iken diğer üçü ise diğerlerine göre 60 derecelik açı ile farklı bir düzlemde yer almaktadır. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi iç içe geçen oksijen iyon grupları 6 köşeli ve düzgün sekizyüzlü oktahedral levhaları oluşturmaktadırlar. Oktahedronun köşelerindeki bütün hidroksil grupların bitişik oktahedral ile paylaşmasıyla birlikte levhadaki yük azaltılmış olur. $Al_2(OH)_6$ oktahedral, alüminyum levhanın formülünü oluşturmaktadır (Schulze, 2005).



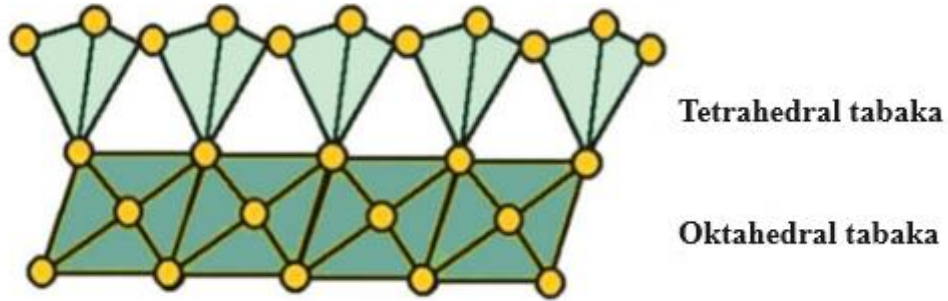
Şekil 1.1. Tetrahedron birimi ve tetrahedral tabaka



Şekil 1.2. Oktahedron birimi ve oktahedral tabaka (Genedya, 2014)

1.1.2.1. 1:1 Katman yapılı mineraller

1:1 katman yapısı, alüminyum veya magnezyum oktahedral (O) levhanın silika tetrahedral levha (T) ile bağlanması ile oluşur. Tetrahedral katmanların serbest köşesinde yer alan serbest O_2 yani apikal O_2 iyonu oktahedral tabakada yer alan bir hidroksilin yerine bağlanır (Şekil 1.3). 1:1 katmana sahip olan kil mineralleri arasındaki bağlar oldukça güçlüdür ve bağların birbirinden ayrılması da güç olur. Kaolinler adı verilen 1:1 yapılar bu nedenle su ile şişme özelliği göstermemektedir.

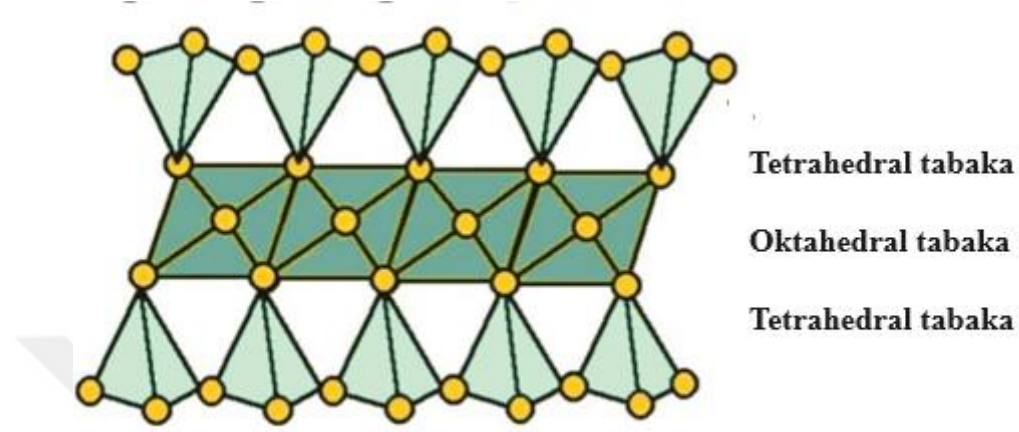


Şekil 1.3. 1:1 katmanlı yapı gösterimi (Al-Ani ve Sarapää, 2008)

1.1.2.2. 2:1 Katman yapılı mineraller

Bir oktahedral yapı (O) ile iki tetrahedral (T) yapının birlikte konumlanması ile 2:1 katman yapılı mineraller oluşur. Bu katmanda, iki tetrahedral tabakanın sahip olduğu hidroksillerin $\frac{4}{3}$ 'ü, tetrahedral tabakanın sahip olduğu apikal oksijenleri ile değiştirilmiş olur. Daha zayıf bağlara sahip olması sebebiyle 2:1 katman yapıya sahip kil minerallerinin su ile şişme özelliği yani hacim artırılabilme özelliği bulunur.

Kil minerallerine sadece alüminyum silikatlar demek doğru değildir. Oktahedral tabakadaki Al yerine Mg iyonu veya farklı iyonlar ikame edebilir. Oldukça sık karşılaşılan ikame çeşitleri; tetrahedral tabakada Si yerine Al veya Fe, oktahedral tabakada ise Mg, Al, Fe ve Mn olarak sıralanabilir.



Şekil 1.4. 2:1 katmanlı yapı gösterimi (Al-Ani ve Sarapää, 2008)

1.1.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Minerallerin yapılarının özellikleri, atom ve iyonlarının düzenlerine ve onların birbirlerine bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Killeri belirli özelliklerine göre sınıflandırmak, onların uygulama alanlarını ve fiziksel- kimyasal özelliklerini doğru bir şekilde incelemeye yardımcı olur. Kil gruplarının ana yapıları, oktahedral ve tetrahedral plakalardan oluşmasına karşın, bu plakaların farklı kombinasyon ve dizilimlerde bulunması, farklı yüke sahip olmaları ve katmanlar arası malzemelerin değişkenlik göstermesi killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar meydana getirmektedir. Bu da farklı şekillerde kullanılmalarına olanak sağlar. Killerin bileşim varyasyonları kilin fizikokimyasal özelliklerini değiştirebilir (Mukherje, 2013). Kimyasal bileşimleri, iç yapıları ve fiziksel özellikleri benzer olup aynı sınıfta kategorize edilen killer, genellikle benzer uygulama alanlarına sahiptirler.

1962 yılında Grim kil minerallerini kristal yapılarına göre sınıflandırılmıştır. Buna göre killer; kaolinit grubu, illit grubu, smektit grubu ve vermikülit olmak üzere dört ana gruba ayrılır. Bunların yanı sıra muskovit ve biyotit minerallerini kapsayan mika grubu

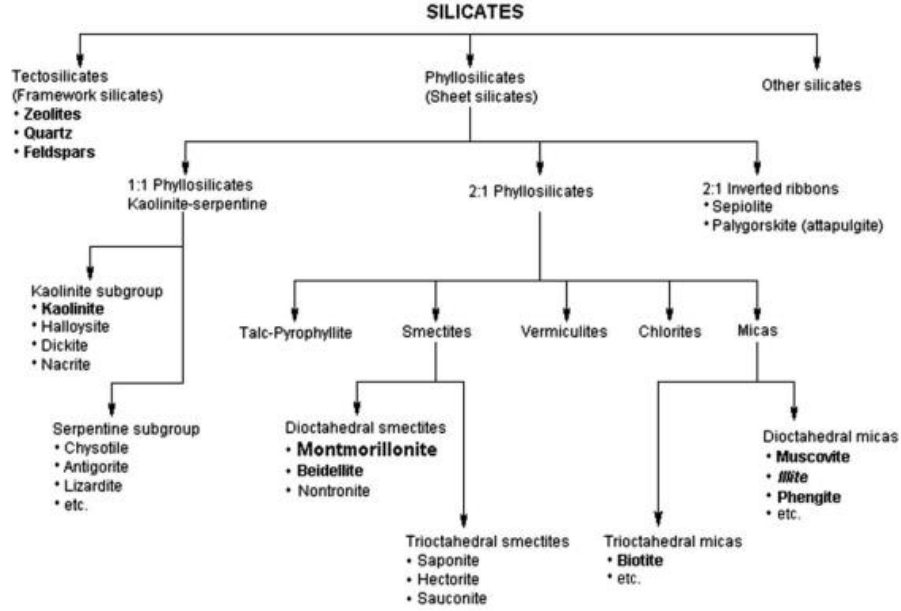
da sınıflandırmaya dahil edilebilir. Çizelge 1.2’de Grim sınıflandırması mevcuttur. (Bergaya ve diğ., 2006, Mana vd., 2006).

Çizelge 1.2. Grim’e göre sınıflandırma (Al-Ani ve Sarapää, 2008)

1. Amorf Olanlar
Allofan Grubu
2. Kristal Yapıda Olanlar
A.İki Tabakalı Olanlar
‘Bu grupta olan kil mineralleri bir kat silika tetrahedirleri ve bir kat alumina oktahedirlerinden oluşmuştur’
1-Eş boyutlu olanlar
Kaolinit Grubu (Kaolinit, dikit, hakrit)
2-Bir yönde uzamış olanlar
Halloysit Grubu
B.Üç Tabakalı Olanlar
Bu grupta olan kil mineralleri iki kat silika tetrahedirleri ve ortada bir kat dioktahedir ve trioktahedirden oluşmuştur,
1-Genişleyen kristal yapılı olanlar
a. Eş boyutlu montmorillonit grubu
Montmorillonit, savkonit, vermikülit
b.Bir yönde uzamış montmorillonit grubu
Nontronit, saponit, hektorit
2 Genişlemeyen kristal yapılı olanlar
İllit grubu
C. Düzenli Karışık Tabakalı Olanlar
Klorit grubu
D. Zincir Yapılı Olanlar
Atapulgit, sepiolit, poligorskit

Bailey ise katmanların 1:1 veya 2:1 olması durumuna göre ve bu katmanların yüklerine ve dizilimlerine göre bir sınıflandırma yapmıştır. Oktahedral katmanları, dioktahedral ve trioktahedral olarak ikiye ayırmıştır. Bailey’e göre silikatların ve kil minerallerinin sınıflandırma şekli verilmiştir (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3. Bailey'e göre silikat ve kil minerali sınıfları (Bailey, 1980)



1.1.3.1. Amorf yapıli mineraller

a-Allofanlar

İmogolit ve allofanlardan oluşan amorf yapıli mineraller, kristal yapısı zayıf ve kararsız olan aluminasilikatlardan oluşur. Allofanların kaynağı volkanik küllerdir. Allofanların oktahedral ve tetrahedral katmanlarının ikisinde de Al iyonu mevcuttur. Allofanların tek bir kimyasal formülü olmayıp tabakalardaki Si:Al oranına ve içerdığı organik maddeye bağlı olarak değişkenlik gösterir. X-ışın kırınım modellerine göre allofanlar, geniş aralıklı ve düzensiz pikler oluştururlar ki bu da minerallerin amorf yapıli olduğuna işaret eder (Sparks, 2003, Theng 2012, Harsh 2005).

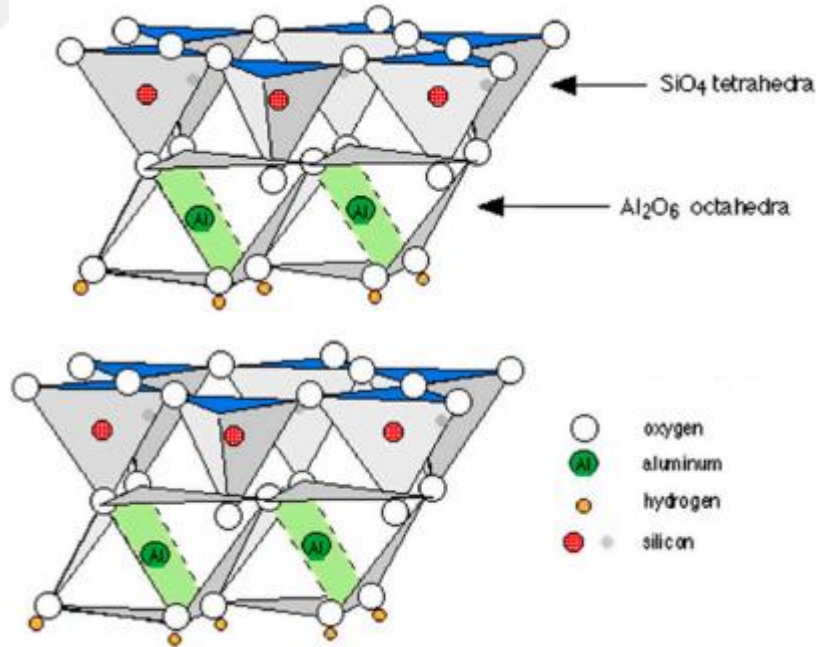
1.1.3.2. Fillosilikatlar

a- Kaolinit

Bu grupta yer alan mineraller 1 tetrahedral 1 oktahedral yapıli 1:1 katmanlı fillosilikat grubundaki ve doğada saf halde bulunmayan minerallerdir. Bailey'e göre

dioktahedral yapılu bu grubun alt grubunda ise kaolinit, halloysit, diki, nakrit bulunmaktadır. Kimyasal formülleri $Al_2Si_2O_5(OH)_2$ şeklindedir (Worasith ve Goodman, 2023) Aynı oksijen atomu ile birbirine bağlanan tetrahedral ve oktahedral tabakalar ile bu bitişik tabakalarda hidroksil iyonunun bağlanması sonucu mineralde siloksan, silanol, alüminol gibi farklı yüzeylerin oluşumu gerçekleşir. Tabakanın bazal yüzeyleri (siloksan ve alümina) pH'dan bağımsız yük davranışı sergilerken, yan yüzeyler (alüminol) pH'a bağlı yük davranışı sergilemektedir. (Aung vd., 2014). Tüm kaolinit tabaka ve yapıları benzer olup tabaka aralıkları 0,70 nm'dir (Bleam, 2012). Diğer minerallere göre daha saf halde bulunması ekonomik olması sebepleriyle fonksiyonel ve tercih edilen kil mineralleridir (Zhang vd., 2015). Seramik, çevre ve kauçuk gibi endüstrilerde kullanım alanı mevcuttur (Li vd., 2023)

Serpentin grubu ise trioktahedral minerallerden oluşmaktadır. Dioktahedral minerallerde oktahedral tabakalarda Al yer alırken trioktahedral minerallerdeki oktahedral bölgelerde Mg yer almaktadır (Adeyemo vd., 2015). Katmanlar arasında $Mg(OH)_2$ bulunması sebebiyle bu katmanlara brüst katmanı da denilmektedir. Serpentin grubunda incelenen mineraller krizotil, antigorit ve lizardittir (Duffin, 2006)

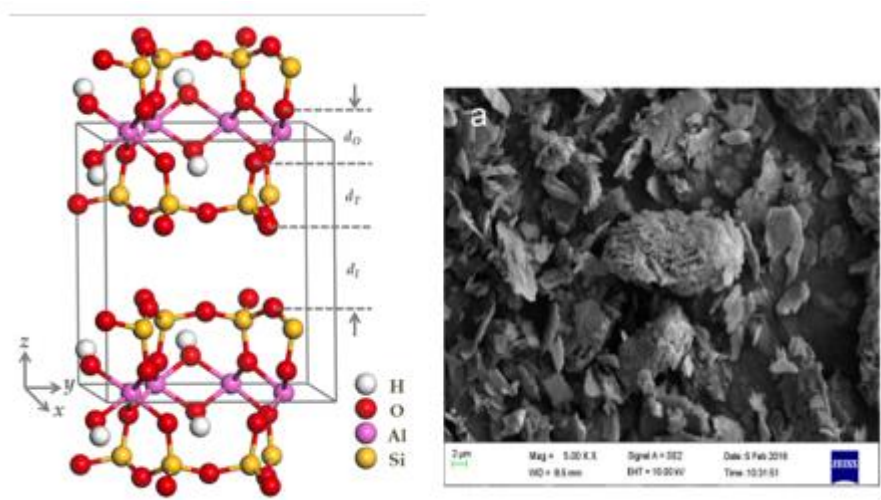


Şekil 1.5. Kaolinitin yapısı (Mana vd. 2017)

b. Talk ve pirofillit grubu

[Al₂Si₄O₁₀(OH)₂] kimyasal formüle sahip pirofillitler, balmumu, seramik, cam elyaf gibi sektörlerde kullanılan ve metal yapıya sahip olmayan bir mineral türüdür. Bu gruptaki minerallerin yapılarında bulunan Al iyonu yerine Si⁴⁺ iyonu geçebilirken nadiren Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ ve Ti⁴⁺ için Al³⁺ iyonları da geçebilmektedir. Talk ise seramik, kağıt, kauçuk, boya sektörlerinde kullanılan [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] yapısındaki mineraldir. Talk aynı zamanda Mg fillosilikat olarak da adlandırılmaktadır. Pirofillit dioktahedral tabakalı iken talk minerali trioktahedral tabakaya sahiptir. Pirofillit (dioktahedral) ve talkın (trioktahedral) katmanlarının arasındaki boşluklarda katyon ihtiva edilmez ve katmanların elektrik yükü sıfırdır. Pirofillitler, Van der Waals ile bağlı olan katmanları sayesinde hem basınç iletimi hem de termal yönden oldukça yüksek performans sergilemektedirler. Bu durum süper sert malzeme olarak adlandırılan malzemelerin üretimi için de elverişli bir mineral olduğunu göstermektedir. (Qin vd., 2022, Bruno vd., 2006).

Pirofillit %28,3 Al₂O₃ içermekte ve genellikle seramik sektöründe kullanılmaktadır. Pirofillitin alümina üretimi için kullanılması ile daha değerli bir minerale dönüştürülmesi konusunda bilimsel çalışmalar yürütülmektedir (Aydoğmuş, 2019). Talk minerali, mekanik dayanımın yüksek olması, ısıdan ve pH değişiminden etkilenmemesi, opaklık ve pürüzsüzlük özellikleri kâğıt endüstrisi için oldukça önemli bir bileşendir (Dereli, 2018).

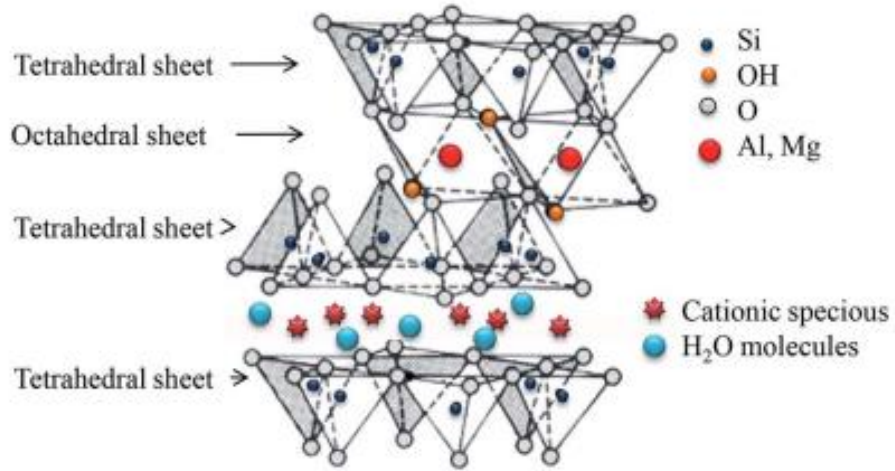


Şekil 1.6. Pirofillit yapısı ve SEM görüntüsü (Qin vd., 2022, Sule ve Sigalas, 2018)

c. Simektitler

2:1 tabakaya sahip olan kil mineralleri arasında en çeşitli grup smektitlerdir. Çökelti, toprak ve kayalarda oldukça sık bulunurlar. Tek bir kimyasal formülü yoktur ve bileşenleri, yapısı fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça değişkenlik gösterir. Dioktahedral ve trioktahedral yapıları mevcuttur (Emmerich, 2013). Oktahedral ve tetrahedral tabakaların konumu ve katyonların cis trans olması durumuna göre heterojenlik durumu değişkenlik gösterir. Buradaki değiştirilebilir katyonların olması nedeniyle simektitlerin katyon değişim kapasiteleri oldukça yükselir. (Christidis vd., 2023, Bish, 2006).

Simektit mineralleri katyonik kil mineralleri olarak da adlandırılmaktadır. Heterojen yapısı ile geniş ve katmanlı yüzey alanına sahip olması, değiştirilebilir katyonlarla yüzey yükünün değişmesi ve katyon değişim kapasitesinin değişmesi, organik ve inorganiklerle reaksiyona girebilmesi, parçacık boyutunun düşük olması ve farklı kimyasal formülasyonlara sahip olması simektitlerin çok fazla uygulama alanı bulmasını sağlamıştır (Ghadiri vd., 2014, Kahraman, 2008). Bailey sınıflandırmasında dioktahedral simektitler, montmorillonit, bidellit, nontronit; trioktahedral simektitler ise saponit, hektorit ve saukonittir.



Şekil 1.7. Simektit mineralinin yapısı (Ghadiri vd., 2014)

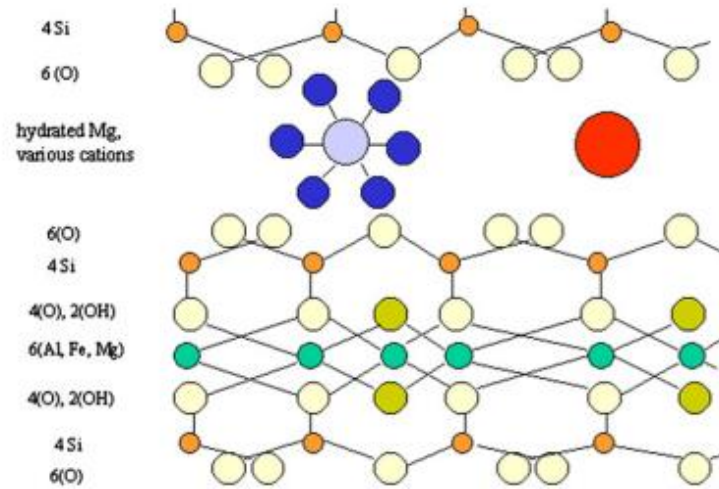
d. Vermikülitler

Vermikülit kili dioktahedral veya trioktahedral yapılı çok katmanlı yapılardan oluşan ve tabakalar arasında sulu katyonlar ve Mg ve K ihtiva eden minerallerdir. Vermikülit, 2:1 fillosilikat kilden oluşan çok katmanlı bir yapıdan oluşur (Patra vd.) Vermikülitlerin yapılarında izomorfik ikamelerinin olması katmanlarının farklı yapılarda çeşitlenmesini sağlar ve hem su molekülleri hem de değişken iyonlar için katyon değişim kapasitesini artırır. Doğada sıklıkla bulunan mineraller içerisinde katyon değişim kapasitelerinin karşılaştırma tablosu Çizelge 1.4’te verilmiştir. (Firoozi vd., 2016).

Çizelge 1.4. Farklı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri

Kil Minerali	meq/100 g
Kaolinit	5
Halloysit	12
İllit	25
Vermikülit	150
Smektit	85
Klorit	40

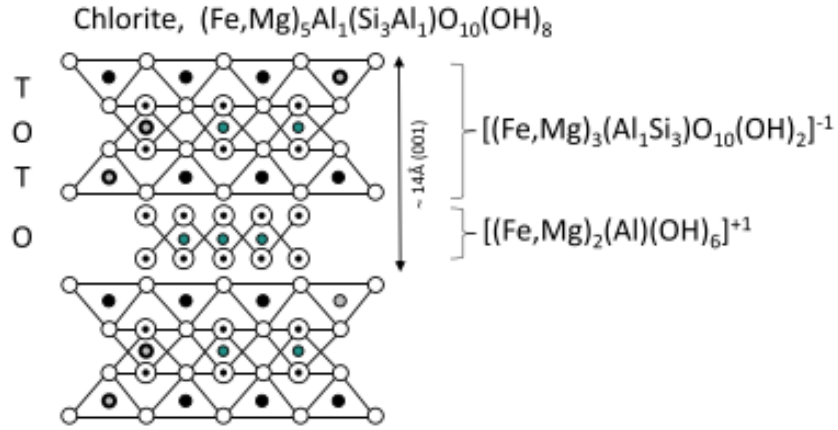
Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdırlar. Ayrıca yoğunluk ve ısı iletkenlikleri düşüktür. İnşaatta; ses ve ısı yalıtımlarında, tarımda; toprak yapısının gelişmesinde, dökümhanelerde yüksek sıcaklık ve ateşe dayanıklı malzeme üretiminde kullanımları öne çıkarlar (Marcos vd., 2003, Akalın, 2023).



Şekil 1.8. Vermikülitin yapısı (Zhang vd., 2009)

e. Kloritler

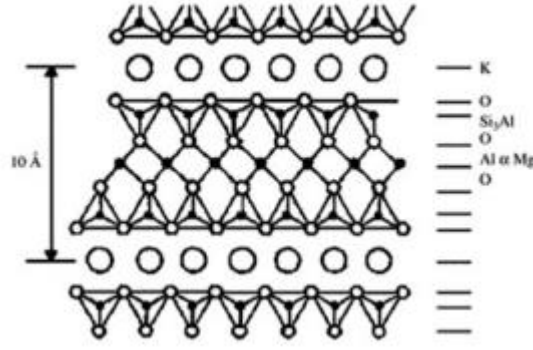
Tortul kayaçların bileşenleri içerisinde önemli bir yere sahip olan klorit, kumtaşları gibi tane yapısı büyük tortullar içerisinde de karşılaşılabilen önemli bir kil mineralidir. Kum taneleri üzerinde klorit katmanları içeren kumtaşlarının, klorit kaplı olmayan kumtaşlarına nazaran yüksek gözeneklilik ve geçirgenliğe sahip olduğu, jeologlar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla tespit edilmiştir. Genelleştirilmiş olarak $(X,Y)_{4-6}(Si,Al)_4O_{10}(OH,O)_8$ kimyasal formülüne sahip olan kloritler, oktahedral olarak koordine edilmiş katmanlarda iki ve üç değerlikli iyonları temsilen X ve Y sembolleri ile tanımlanmış Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg veya Al iyonları içerebilir. Dolayısıyla birbirine ikame olarak klorit bileşiminde bulunabilecek üç ana iyon, çeşitli varyasyonların oluşmasına sebep olmaktadır. Söz konusu varyasyonların, kaya kütlesi, ortamda bulunan sıvının kimyası gibi fiziko-kimyasal etkilerle beraber basınç ve sıcaklık gibi etmenlere duyarlı olarak klorit oluşumundaki boyut değişimi sürecine etki ettiği bilinmektedir (Worden vd., 2020).



Şekil 1.9. Kloritin yapısı (Worden vd., 2020)

f. Mikalar

Mikalar, fillosilikatlar grubunda olup 2 tetrahedral tabaka 1 de oktahedral tabakalı 2:1 tabakalı yapıdadır. Kimyasal formülasyonu genellikle $K(Mg, Fe)_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ şeklinde gösterilir.



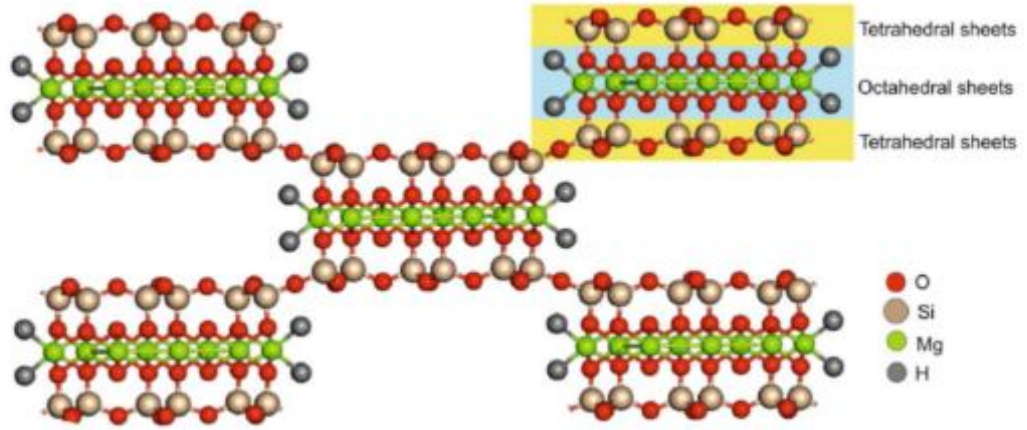
Şekil 1.10 Mika mineralinin yapısı (Wang ve Wang, 2018).

Mikaların tabakaları arasında çok az miktarda su içerir veya hiç içermezler. Tabakaları arasında potasyum, sodyum veya kalsiyum atomu bulundurlar. Bu atomların bulunması ile tabakalardaki yük dengesizlikleri karşılanmaktadır. Tetrahedral tabakada silisyum yerine alüminyum atomu da yerleşebilmektedir. (Karakaya ve Karakaya, 2011).

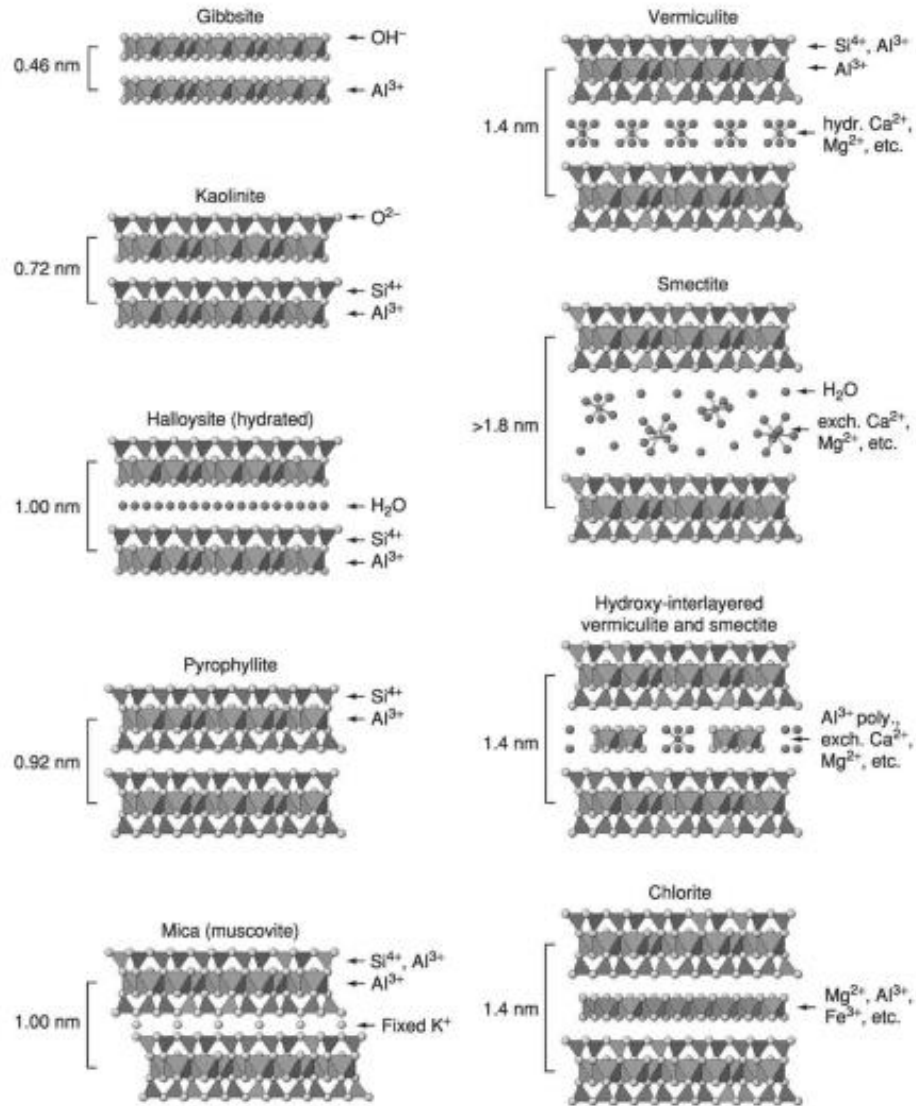
g. Sepiyolit ve paligorskit

Sepiyolitler yüksek düzeyde magnezyum iyonu ihtiva eden $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ formülü ile belirtilen hidratlı magnezyum silikatlar olarak da bilinen fillosilikatlar grubuna aittir. Paligorskit, $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülü ile tanımlanır. İki tane ters şerit yapıdaki tetrahedral tabakanın oluşturduğu ve aradaki oktahedral tabaka içi boş kanalları oluşturur (Yonar vd., 2020, Shirvani vd., 2006).

Her iki mineral de magnezyum silikatlar olarak anılabilirken paligorskit daha fazla alüminyum içermektedir ve sepiyolit yapısından daha çok değişkenlik gösterir. Sepiyolit lületaşının temel bileşenidir (Karakaya, 2006)



Şekil 1.11 Sepiyolitin yapısı (Rehman vd., 2022)



Şekil 1.12. Kil minerallerinin tabakalara dayalı yapıları

1.2. Boyalar

Su yeryüzünde yaşam için temel ihtiyaçların ilk sırasında yer almaktadır. Ekolojik döngünün sağlanabilmesi için su kaynaklarının korunması ve atık suların en uygun şekilde arıtılması gerekmektedir. Endüstriyelleşme ve nüfus artışı dünya çapında arttıkça su ve çevre kirliliği tüm dünyayı etkileyen bir sorun haline gelmiştir. Suyu kirleten en temel unsurlar tarımsal atıklar, boyalar, ilaçlar, böcek öldürücüler ve ağır metaller olarak gösterilmektedir (Elgarahy vd., 2021).

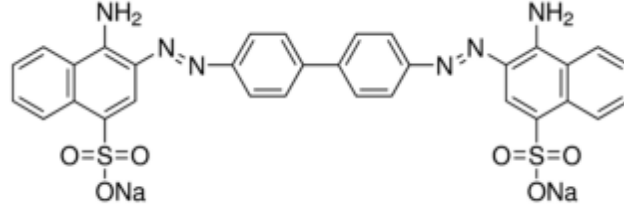
Boyalar, kâğıt, kozmetik, matbaa, plastik, tekstil sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat en fazla su tüketen endüstrinin tekstil endüstrisi olduğu aşikardır. Bu aynı zamanda önemli miktarda atık su ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atık sular asitler, bazlar, uçucu organik bileşikler, dioksinler, ağır metaller, boyalar ve fenoller gibi birçok kimyasal barındırmaktadır. Boyalar ve ağır metaller sular için en tehlikeli atıklardandır. Boyaların düşük konsantrasyonları bile suya deşarj edildiğinde ışığın suya girmesine engel olabilmekte ve fotosentetik aktiviteleri engellemekte, suyun pH değerini farklı seviyelere çekerek kimyasal oksijen ihtiyacını artırmakta ve suda yaşayan bütün organizmalara, sucul flora ve fauna için kısaca gerek doğa gerekse de canlı hayatı için tehdit oluşturmaktadır. Sucul organizmalarda boyar maddelerin birikmesi toksik, kanserojenik ve genetik mutasyona neden olmaktadır (Kishor vd., 2021, Hemmati vd., 2017).

Boyalar suda çözünürlüklerine göre, boyama özelliklerine göre ve kimyasal yapılarına göre üç grupta incelenir. Kimyasal yapılarına göre ise;

- Azo boyalar,
- Nitro ve nitrozo boyalar,
- Polimetin boyalar,
- Arilmetin boyalar,
- Azo anulen boyalar,
- Arilmetin boyalar,
- Karbonil boyalar olarak sınıflandırılırlar (Kabay, N., 2002)

Tekstil boyalarında en çok tercih edilen grup azo boyalardır. Azo boyalardan biri olan Kongo kırmızısı Paul Bottiger tarafından 1884 yılında keşfedilmiştir. Kimyasal formülü $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, molekül ağırlığı ise 696.68 g/ mol'dür. Azo grubu boyalar kromofor grubu olan azo (-N=N-) ve asidik oksokrom (-SO₃H) içerirler. Kongo kırmızısının kimyasal formülü Şekil 1.13'te verilmiştir (Siddiqui, vd., 2023).

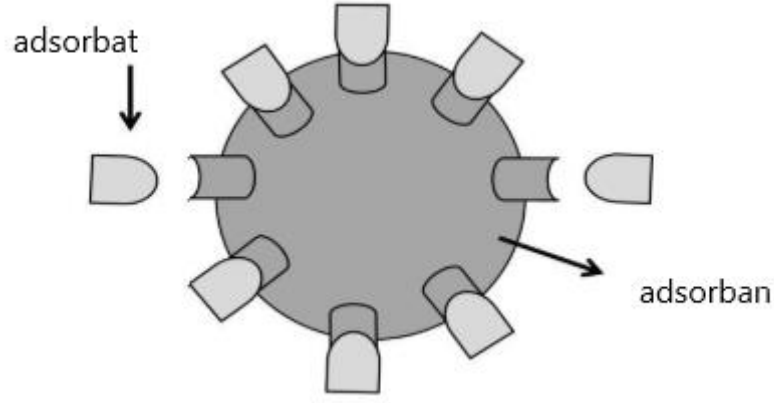


Şekil 1.13. Kongo kırmızısının kimyasal formülü (Clavijo ve Osmá, 2019).

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tarihçesi çok eskilere dayanan bir prosestir. 1773 yılında İsveçli bilim adamı Carl Wilhelm Scheele gazların odun kömürü ile adsorpsiyonunu keşfetmiş, 1785 yılında ise Rus bilim adamı Johann Tobias Lowitz tartarik asit adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir (Küçükgül, 2004). Günümüzde adsorpsiyon prosesi sayesinde kimyasal analizler, hava ve gazların temizlenmesi, atık suların arıtımı, değerli malzemelerin havadan veya sudan geri kazanımı, nem giderimi, ve yakıtlarda saflaştırma gibi birçok işlem başarıyla gerçekleştirilmektedir (Pellenz vd., 2023).

Adsorpsiyon basitçe katı bir yüzey üzerinde akışkan molekül veya iyonların birikimi şeklinde ifade edilebilir. Diğer bir ifadeyle, gaz veya sıvı fazdaki adsorbat moleküllerinin gözeneklere sahip olan bir katı madde yani adsorban yüzeyine toplanması işlemidir (Şekil 1.14). Katıya tutunmuş molekül veya taneciklerin yüzeyden sıvıya veya gaza geri transfer edilmesi ise desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi SIVİ-SIVİ, gaz-SIVİ, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeylerindeki konsantrasyon artışı olarak da ifade edilebilmektedir. Adsorbat molekülleri Van der Waals kuvvetleri, iyonik veya kovalent bağlar sayesinde adsorban yüzeyine bağlanırlar (Neto vd., 2013).



Şekil. 1.14. Adsorpsiyon prosesinin şematik gösterimi

1.3.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon olayı, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında etkili olan fiziksel, kimyasal veya elektrostatik çekim kuvvetlerine göre üç grupta sınıflandırılmakta veya incelenmektedir.

1.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbat ve adsorban arasında yalnızca Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu ve kimyasal kuvvetlerinin etkisinin olmadığı adsorpsiyon türüdür. Fizisorpsiyon (physisorption) olarak da tanımlanan fiziksel adsorpsiyon, genellikle düşük sıcaklıklarda etkili olur ve olay için gerekli aktivasyon enerjisi 10–20 kJ/mol mertebelerindedir. Adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir ve genellikle tersinir şekilde gerçekleşir ve bu olaya da desorpsiyon adı verilir. İşlem sırasında adsorban yüzeyinde birden çok katman oluşabilir ve sıcaklık, adsorban derişimi ve basınç gibi etkenlerle adsorpsiyon hızı değişebilmektedir (Barrow, 1996).

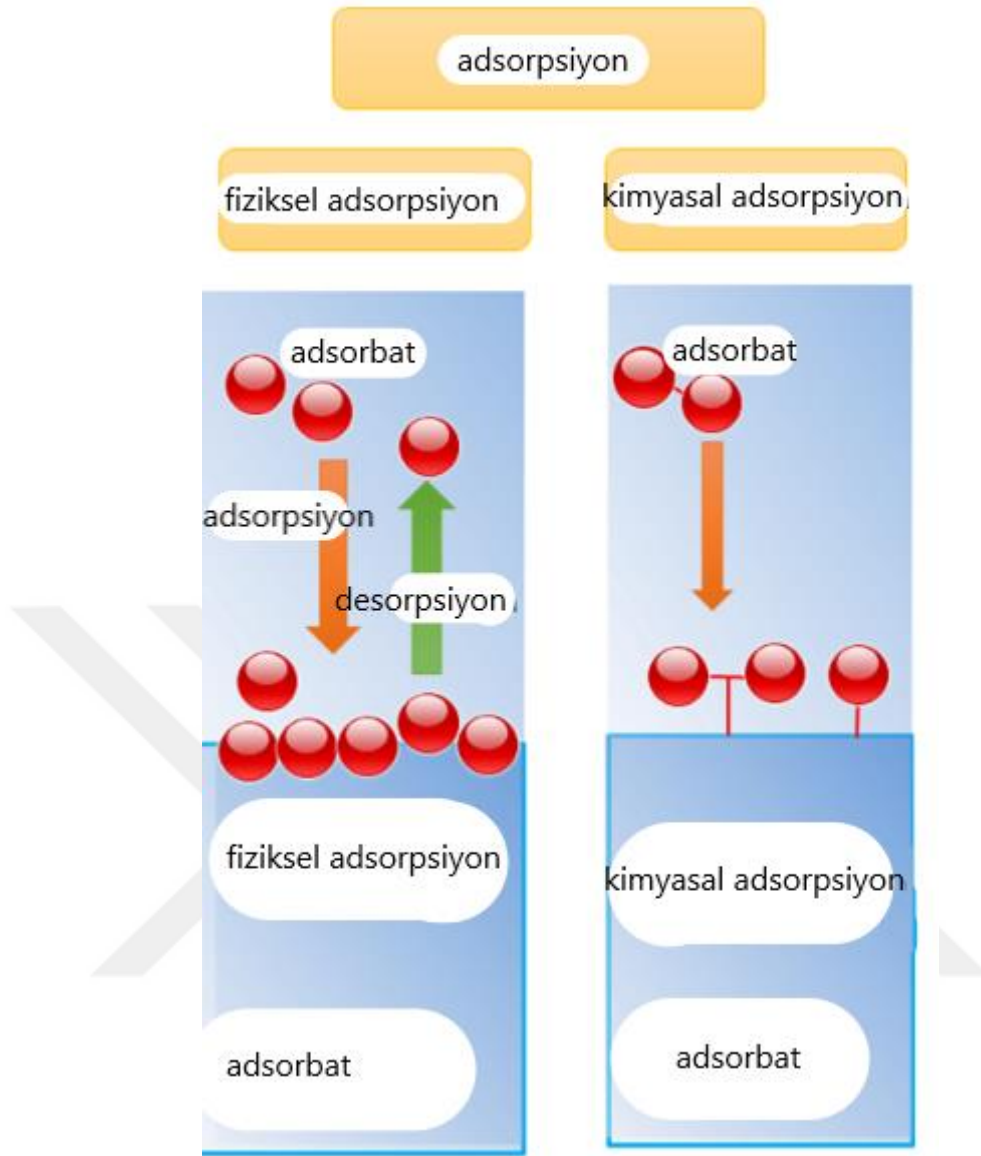
1.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kemisorpsiyon (chemisorption) olarak da ifade edilen kimyasal adsorpsiyon olayı için daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyulur ve genellikle adsorpsiyon hızı daha düşüktür. Adsorban ve adsorbat arasında büyük ölçüde elektron transferi veya paylaşımları gerçekleşir, bu nedenle, aradaki etkin kovalent bağları veya iyonik bağlar çok güçlüdür. Tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinir şekilde

gerçekleşmeyebilir ve bazı durumlarda kimyasal adsorpsiyon sonrası adsorbanın yeniden kullanımı mümkün olmayabilir. Kimyasal adsorpsiyon için de sistem sıcaklığı ve adsorban yüzey alanı ile adsorpsiyon hızı değişkenlik göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olaylarının özellikleri Şekil 1.15 ve Çizelge 1.5'te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.5. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Ruthven, 2006)

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Tek veya çok katmanlı	Tek katmanlı
Düşük adsorpsiyon ısısı	Yüksek adsorpsiyon ısısı
Adsorplanan maddeler ayrışmaz	Adsorplanan maddeler ayrışabilir
Düşük sıcaklıkta gerçekleşir	Yüksek sıcaklık gerektirir
Adsorpsiyon hızı yüksek	Adsorpsiyon hızı düşük
Tersinir	Tersinir değil
Elektron transferleri gerçekleşmez	Elektron transferleri gerçekleşir



Şekil 1.15. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik ifadesi (Saleh, 2022)

1.3.1.3. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşen iyonik adsorpsiyon, iyonların adsorban yüzeyinde yüklü olan bölgelere tutunması ile gerçekleşmektedir. Adsorban ile adsorbatın zıt yüklü oluşuna ve elektrik yükleri arasındaki farka bağlı olarak adsorpsiyon olayı gerçekleşir. İyonlar arasından elektrik yükü daha fazla olan ve daha küçük çapa sahip olan için adsorpsiyon olayı daha verimli bir şekilde gerçekleşir. Genellikle adsorpsiyon proseslerinde fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi adsorpsiyonu ya birlikte ya da art arda gerçekleşir. Sadece bir adsorpsiyon türünün gerçekleştiğini söylemek veya ayırt etmek genellikle mümkün değildir. İyonik adsorpsiyon işlemi sıcaklık, pH, adsorban

yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, iyon yükleri, temas süresi ve adsorbanın modifikasyonu gibi birçok parametreden etkilenir.

1.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işleminin denge durumu çeşitli izoterm modelleri ile ifade edilir veya tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi adsorban üzerinde biriken madde miktarı (q_e) ile sulu çözeltide adsorplanmayan maddenin konsantrasyonu (C_e) arasındaki bağıntı ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi veren izoterm modelleri matematiksel modellerle açıklanmıştır. Adsorpsiyon süreçlerini tanımlayan ve en çok kullanılan izoterm modelleri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

1.3.2.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Langmuir tarafından önerilen Langmuir izotermi, en çok kullanılan izotermi biridir. Kimyasal etkileşimler sonucu gerçekleştiği varsayılan adsorpsiyon işlem sırasında adsorban yüzeyinde adsorbat moleküllerinin tek bir tabaka oluşturduğu kabul edilir. Bundan ötürü, Langmuir izoterm modelinde adsorban yüzeyinin homojen olduğu yani tüm bölgelerde eşit enerjiye sahip olduğu kabul edilir. Buna ek olarak yüzeyde tutunan moleküllerin kendi aralarında etkileşim göstermediği varsayılmaktadır. Langmuir izoterm modeli, Eşitlik 1.1 ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_m}{1 + K_L C_e} \quad (1.1)$$

Eşitlikteki ifadelerde;

q_m : adsorbanın en yüksek adsorplama kapasitesi

K_L : Langmuir sabiti (g/mL)

Formül sadeleştirildiğinde ise 1.2 eşitliği elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

C_e : denge anındaki konsantrasyonu ifade eder (mg/L).

q_e : denge anında adsorpsiyon kapasitesini ifade eder (mg/g)

1/C'ye karşı 1/q grafiği çizildiğinde q_m ve K_L hesaplanır.

Bu izoterm modelindeki ayırma faktörü olarak adlandırılan R_L eşitlik 1.3'e göre ifade edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (1.3)$$

C_0 ; başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)

R_L ; 0-1 ise adsorpsiyon uygun

$R_L > 1$; adsorpsiyon uygun değil

$R_L = 1$; adsorpsiyon işlemi doğrusal

$R_L = 0$ ise tersinmez işlem olduğunu kanıtlamaktadır.

1.3.2.2. Freundlich izotermi

Freundlich modeli 1907 yılında Alman bilim adamı H. Freundlich tarafından önerilmiştir. Langmuir gibi tek tabakalı yerine işlemin çok tabakalı olarak gerçekleştiğini kabul eden izoterm modeline göre adsorpsiyon yüzeyleri homojen değil heterojen özelliğe sahiptir. İşlemin fiziksel kuvvetler aracılığıyla gerçekleştiği, bu nedenle olayın tersinir olacağını varsayan modele göre adsorpsiyon enerjisi homojen olarak dağılım göstermez. Adsorplanmış moleküllerin bağlanma esnasında herhangi bir değişime uğramadığı kabul edilir. Freundlich izoterm modeli, Eşitlik 1.4 ile ifade edilir.

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

C_e : Denge halinde de adsorplanmadan çözeltide kalan sıvı fazdaki derişim (mg/L),

q_e : Denge halinde adsorbanın adsorplanmış madde miktarı (mg/g),

K_f : Freundlich izotermindeki adsorpsiyon kapasitesini belirleyen sabiti (Adsorpsiyon kapasitesi, L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu olarak tanımlanır.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.5)$$

ln C_e ile ln q_e değişiminin grafiği çizilerek n ve K_f hesaplanmaktadır.

Grafikteki doğrunun y eksenini kestiği nokta $\ln K_f$ değerini, doğrunun eğimi de $1/n$ değerini verir. $1/n$ değerine göre adsorpsiyonun Freundlich modeli ile uyum sağlayıp sağlamadığına karar verilir. Yüzey heterojen yapıda ise $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında olur ve bu durumda adsorpsiyon işlemi Freundlich izotermi ile uyumludur.

$1/n : 0-1$ ise adsorpsiyon işlemi uygun

$1/n > 1$: adsorpsiyon işlemi uygun değil

$1/n = 1$: adsorpsiyon işlemi tersinmezdir

1.3.3. Kinetik modeller

Denge ve kinetik kavramları adsorpsiyon ve desorpsiyon proseslerinin anlaşılması için iki temel unsurdur. Zamanın sorpsiyon üzerindeki etkisi incelenerek adsorpsiyon için uygun kinetik modeller belirlenmektedir. Bir adsorpsiyon sürecinde termodinamik çalışmalar sistemdeki son durumu tanımlarken kinetik modeller, zamana bağlı olarak kimyasal değişimler hakkında bilgi sağlar. Adsorpsiyon difüzyon modelleri ile iç difüzyon, dış difüzyon, adsorbat ve adsorbanlar arası adsorpsiyon ve desorpsiyon etkileşimleri hakkında bilgi verir.

1.3.3.1. Görünür birinci derece kinetik model

Görünür birinci derece kinetik model (pseudo-first order kinetic model) Lagergen'in sulu çözeltilerdeki adsorbatların sorpsiyonu için önerdiği bir modeldir.

Görünür birinci dereceden denklem modeli Eşitlik 1.6 ile ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.6'nın $t=0$, $t=t$ ve $q_t=0$ ile $q_t=q_t$ sınır koşulları için integrasyonu ile, Eşitlik 1.7 elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 2.303t \quad (1.7)$$

q_e : dengedeki adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_1 : görünür birinci derece denklem hız sabitidir (dk⁻¹),

T : temas süresidir (dk).

$\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağlı grafiğinin eğiminden K_1 hesaplanırken, grafiğin kesim noktasından q_e hesaplanmaktadır (Azizian, 2004).

1.3.3.2. Görünür ikinci derece kinetik model

Katı/sıvı çözeltilerin adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiği için önerilen modellerden en yaygın olanı Ho ve McKay tarafından geliştirilen görünür ikinci derece kinetik modeldir (Regazzoni 2020). Lagergen modeli difüzyon süreci ile tanımlanırken, görünür ikinci dereceden kinetik model adsorpsiyon hızındaki sınırlayıcı adımla açıklanmaktadır (Zhang vd., 2021) Adsorban ve adsobatin arasındaki kimyasal reaksiyona yani kemisorpsiyona dayanan görünür ikinci derece kinetik model denklemi Eşitlik 1.8'de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.8)$$

Eşitlik 1.8'in $t=0$, $t=t$ ve $q_t=0$ ile $q_t=q_t$ sınır koşulları için integrasyonu ile, Eşitlik 1.9 elde edilir

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.9)$$

q_e : dengedeki adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : herhangi bir zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 : görünür ikinci derece denklem hız sabitidir (g/mg.dk),

t : temas süresidir (dk).

t/q_t 'nin zamana bağlı grafiğinin eğimi : $1/(k_2 q_e^2)$ hesaplanırken, grafiğin kesim noktası $1/q_e$ 'yi göstermekte bu bağıntılardan da k_2 ve q_e hesaplanmaktadır.

1.3.3.3. Partikül içi difüzyon modeli

Aşamalı olarak tanımlanan partikül içi difüzyon modelinde, kirleticilerin atık çözeltilerden adsorban yüzeye kütle aktarımını, ardından adsorbanın dış yüzey, dış ve iç gözeneklere taşınmasını ve daha sonra adsorpsiyon bölgesi ile etkileşime girmesini içeren adsorpsiyon olarak ifade edilebilmektedir (Azizian, 2004).

Parçacık içi difüzyon modelinin denklemi Eşitlik 1.10'da verilmiştir.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + I \quad (1.10)$$

q_t : herhangi bir zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_{id} : parçacık içi difüzyon denklem hız sabitidir (mg.g⁻¹.dk^{1/2})

I : adsorpsiyon sürecindeki sınır tabaka kalınlığını göstermektedir (mg.g⁻¹).

1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda dengedeki adsorplanan madde miktarlarının incelenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için standart serbest enerji, standart entalpi ve entropideki değişimlerin belirlenmesi gerekmektedir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (1.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.12)$$

$$K_c = q_e/C_e \quad (1.13)$$

K_c : Langmuir modelindeki denge sabiti

ΔG^0 : Standart serbest Gibbs enerji değişimi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

ΔH^0 : Standart serbest entalpi (kJ/mol)

ΔS^0 : Standart serbest entropi (kJ/mol.K)

q_e : Denge de adsorban tarafından adsorplanan adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltildeki adsorplanmayan madde miktarı(mg/g)

T : Mutlak sıcaklık(K)

Eşitlikler düzenlendiğinde Van't Hoff eşitliği elde edilir (Eşitlik 1.14).

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.14)$$

$\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiğinden Van't Hoff grafiği elde edilir. Grafik eğiminden $\Delta H^0/RT$ elde edildikten sonra ΔH^0 değeri hesaplanır. Grafiğin kesim noktasından ise $\Delta S^0/R$ elde edildikten sonra ΔS^0 değeri hesaplanır.

Elde edilen veriler yorumlanırken ise;

$\Delta G^0 < 0$ ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği,

$\Delta H^0 < 0$ ise adsorpsiyon ekzotermik,

$\Delta H^0 > 0$ ise adsorpsiyon endotermik,

$\Delta S^0 > 0$ ise adsorpsiyonun tersinmezdir (Sarıkaya vd., 2020, Khan vd.,2012)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Doğal kil mineralleri çok farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gerek literatürde gerekse de endüstride suların temizlenmesi ve kirleticilerden arıtılmasına dair pek çok uygulama bulunmaktadır. Literatürde incelendiğinde, çalışmaların birçoğunda bentonit kullanıldığı gözlenmiştir. Buna karşın illit mineralinin su arıtımında kullanımına dair çalışma sayısının çok az olduğu görülmüştür.

2.1. Çeşitli Kil Mineralleri ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Literatür çalışmaları tarandığında bentonit mineralinin kullanım alanlarının çok yaygın olduğu görülmüştür. Bentonit mineralinin gerek ham hali ile gerek ısı, asit ve bazlarla modifiye edilmesi ile elde edilen formlarının incelendiği birçok yayına rastlanmıştır. Yapılan kaynak araştırmasına göre sepiyolit mineralinin de kullanımının genişlemekte olduğu fakat illit mineralinin modifikasyon çalışmalarının henüz çok sınırlı olduğu gözlemlenmiştir.

2.1.1. Bentonit minerali ile yapılan çalışmalar

Toor ve Jin (2012) ısı ile (100 °C), asit ile (0,5 M HCl) veya her iki yöntemle (0,1 M HCl ardından 100 °C ısı) bentoniti modifiye etmiş ve elde edilen malzemelerle sulu çözeltiden Kongo kırmızı (KK) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar başlangıç boya derişimi, sıcaklık, pH ve adsorban miktarının adsorpsiyon verimine etkilerini gözlemlenmişlerdir. Adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermi ve ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bentonit yüzey alanı ve gözenek çapı en çok asit ve ısı modifikasyonunda artış göstermiş ve buna bağlı şekilde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine de bu kil ile ulaşılmıştır. Bunu asit ile modifikasyon ve daha sonra ısı ile modifikasyon yapılan malzemeler takip etmiştir. Araştırmacılar, adsorban dozajı arttıkça KK adsorpsiyonunun arttığını görmüşler ve bu artışı adsorban dozajının artışı ile boş adsorpsiyon bölgelerinin artışına ve mikro gözeneklerin yüzey alanındaki artışına bağlamışlardır. Buna ek olarak pH değişiminin de adsorpsiyon üzerine önemli bir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, 25°C, pH 7, 1000 mg/L KK, ve 10g/L adsorban dozunda asit-ısı bentonit, asit-bentonit, ısı-bentonit ve ham-bentonit ile elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin 74,5, 61,5, 52,6 ve 20,8 mg/g olduğunu belirtmişlerdir.

Taher vd. (2019), Endonezya'nın Jambi ilinden temin ettikleri bentoniti, yine aynı bölgede tekstil endüstrinin büyümesinden dolayı, atık sulardan arındırılması gereken KK boyasını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Bentonitin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için kütlece %10 luk H_2SO_4 çözeltisini kullanarak katı-sıvı oranı 1 g / 20 mL olacak şekilde 6 saat boyunca modifiye etmişlerdir. 0,05 g modifiye edilmiş bentonit, 50 mL Kongo kırmızısı çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra santrifüj edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi ölçülmüştür. Saf bentonit için $55,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olan yüzey alanının asit ile modifikasyon sonrasında $278,8 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacminin de arttığı belirtilmiştir. Bu artışlar asitle modifikasyon sonrası oktahedral tabakalardaki parçacıkların değişimiyle ilişkilendirilmiştir. Araştırmacılar pH 6 ve 7 aralığının işlem için en uygun bölge olduğunu tespit etmişlerdir. XRF analizi sonucunda asitle modifiye edilen kil örneğinde SiO_2 oranında artış gözlemlenirken, CuO, ZnO, ve MnO gibi metal oksitlerin oranında azalma görülmüştür. Araştırmacılar, temas süresi ile asitle aktif olan bentonitin adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlar ve ilk 5 dakikada bentonit yüzeyinde hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmesini bentonitin dış yüzeyindeki aktif bölgenin boş olmasına bağlamışlardır. İlk 10 dakikadan sonra dengeye ulaşana kadar adsorpsiyon hızı yavaş bir şekilde ilerlemiştir. Kinetik sonuçlara göre adsorpsiyon mekanizması için görünür ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülen adsorpsiyon sistemi için maksimum kapasite değerini $20,7 \text{ mg/g}$ olarak hesaplamışlardır.

2.1.2. Sepiyolit minerali ile yapılan çalışmalar

Ortega vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada, sudaki Ni(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Al(III), Mg(II) ve Na(I) ağır metallerinin uzaklaştırılması için adsorban olarak sepiyolit kullanmışlardır. Sepiyolitın negatif yüklü bölgeleri ile pozitif yüklü ağır metal katyonlarının yer değiştirmesi ile gerçekleşen adsorpsiyon işleminin verimli şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. pH ve sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyona etkisi incelendiğinde, adsorpsiyon veriminin pH artışı ile arttığı gözlenmiş olup araştırmacılar, bu durumu sepiyolit yüzeyi ile sulu çözeltideki katyonların arasındaki elektrostatik etkileşime bağlamışlardır. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık etkisini inceleyen araştırmacılar 15, 25, 35°C de adsorpsiyon değerlerini incelemiş en yüksek verimin 35°C'de elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon verimlerinin; Cr (III) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Ag(I) şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

Araştırmacılar tarafından adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu belirtilmiştir (Ortega vd., 2011).

Bir diğer çalışmada Wang vd. (2014) tungsten metalini sudan uzaklaştırmak için sepiyolit mineralini kullanmışlardır. Sepiyolit asitle modifiye edilmiştir. Deneylerde katı-sıvı oranı 1 g / 10 mL olarak ayarlanırken H_2SO_4 derişimi de 1 mol/L olarak sabitlenmiştir. Sepiyolit, asit çözeltisi içinde farklı sıcaklıklarda (25, 40, 60 °C) karıştırıldıktan sonra suyla yıkanıp kurutulmuştur. Böylece asitle modifiye edilmiş kil numuneleri elde edilmiştir. Daha sonra 200°C 3 saat bekletilmiş ve bu sayede de asit+ısı ile modifiye edilmiş sepiyolit numunesi elde edilmiştir. X-ray floresans spektroskopisi ile sepiyolit numunelerinin kimyasal kompozisyonları incelenmiştir. Saf sepiyolitteki SiO_2 miktarı % 56,82 iken, asit ve ısı ile modifiye edilmiş sepiyolitteki SiO_2 miktarının % 73,96'a çıktığı görülmüştür. Ayrıca BET analizleri aracılığıyla gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanının da modifikasyon sonrasında arttığı görülmüş, doğal sepiyolite göre asitle modifiye olan sepiyolit ve asit-ısı ile modifiye olan sepiyolitte artış gözlenmiştir. Doğal, asitle modifiyelenmiş ve asit+ısı ile modifiye edilmiş sepiyolit için yüzey alanları sırasıyla 125,2 m²/g, 382,6 m²/g ve 415,8 m²/ g olarak ölçülmüştür. Araştırmacılar sepiyolit asitle modifikasyondaki yüzey alanı artışını Mg^{+2} iyonlarının H^+ iyonları ile yer değiştirmesine bağlamışlardır. Sepiyolitteki Si-O-Mg-O-Si bağlarının Si-O-H a dönüştüğünü ve bundan ötürü gözenek yapılarında değişiklikler meydana geldiği belirtilmiştir. Anyonik bir metal olan tungstenin atık sudan adsorplandığı çalışmada pH etkisi, pH 4,6,8,10 değerlerinde incelenirken adsorpsiyon işlemine sıcaklığın etkisi de 25, 35, 45, 55°C de araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin pH 4 ve 25°C de 35,2 mg/g iken, pH 10 ve 25°C de 5,3 mg/g a düştüğü, pH 4 ve 55°C' de 48,3 mg/g' a çıktığı belirlenmiştir. Buna göre işlem için en uygun sıcaklığın 55°C olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar, sıcaklık artışı ile sepiyolit iç gözeneklerinin şiştiğini ve bunun difüzyon hızına olumlu etki ettiğini ve adsorpsiyon kapasitesini artırdığını not etmişlerdir.

Kilislioğlu vd. (2010) saf sepiyolit, asitle (HCl ve H_2SO_4) ve ısı ile (200 °C) modifiye edilmiş ve sadece ısı ile işlem görmüş (200 °C) sepiyolit tabanlı örnekleri uranyum adsorpsiyonu için karşılaştırmışlardır. Hem asit hem de ısı ile modifiye edilmiş sepiyolit numunelerinin yüzey alanlarının, mikro gözenek hacimlerinin ve ortalama gözenek çaplarının değiştiği görülmüştür. Çalışmada saf sepiyolit yüzey alanı 325,2 m²/g iken, HCl ve ısı ile modifiye edilen sepiyolit 839,5 m²/g, H_2SO_4 ve ısı ile modifiye olan kilin 568,5 m²/g, sadece ısı (200 °C) ile modifiye edilen kilin yüzey alanının 265,4 m²/g olduğu

belirlenmiştir. Uranyum adsorpsiyon kapasiteleri ise saf sepiyolit ile 661,7 mg/g iken HCl ve ısı ile modifiye edilen sepiyolit ile 852,1 mg/g a çıkmış, H₂SO₄ ve ısı ile modifiye olan kil ile 368,9'a düşmüş ve sadece ısı (200 °C) ile modifiye olan kilde ise 747,4 mg/g'a çıktığı görülmüştür. Araştırmacılar adsorpsiyon işleminin yalnızca mineralin yüzeyinde değil, sepiyolit kanalları ve katmanlar arası boşluklarda da gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Kilislioğlu vd., 2010).

Atık sulardan uzaklaştırılması gereken bir başka boya olan Remazol Red B için Uğurlu (2008) yapmış olduğu çalışmada sepiyoliti ısı ve asit ile modifiye etmiş ve adsorpsiyon performansını değerlendirmiştir. Araştırmacı, ısı ile modifiye olan sepiyoliti (120 °C), katı-sıvı oranı 1 g / 15 mL, 0,75 M HCl ile 75°C de 4 saat karıştırarak asitle modifiye edilmiş sepiyoliti elde etmiştir. BET ölçümlerine göre yüzey alanı, termal modifiye sepiyolit için 242,98 m²/g iken, asitle modifiye olan sepiyolit 421,11 m²/g olarak belirlemiştir. Uğurlu, bu artışın sebebini, asidik ortamdaki sepiyolit yapısında magnezyum iyonları ile su moleküllerinin de olması ve OH⁻ iyonlarının H⁺ ile yer değiştirmesinden kaynaklandığını açıklamıştır. XRD analizi ile killerin yapılarındaki değişiklikleri karşılaştıran Uğurlu, asitle modifiye olan kilde kristal yapı değişikliklerinin olduğunu görmüştür. Araştırmacı, başlangıç boya konsantrasyonlarının 50, 100 ve 200 mg/L; sıcaklığın 293, 303 ve 313 K olduğu şartlar için adsorpsiyon kapasitelerini hesaplamış ve işlemin görünür ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu sonucuna varmıştır. Ayrıca artan boya derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirten araştırmacı en yüksek verime pH 2'de ulaşmıştır. Yazar bu eğilimi asidik ortamlarda sepiyolit yüzeyindeki pozitif yüklerin adsorpsiyon verimine olumlu etkisine bağlamıştır (Uğurlu 2008).

Miura vd. (2012) Çin sepiyolitini asit, baz ve ısı ile modifiye etmiş ve bu işlemlere karşı sepiyolit kararlılığını, yapı ve yüzey alanı değişikliklerini incelemiştir. Yüzey alanının ısı işlem ve NaOH ile modifiye sonrası azalırken HCl ile modifiye edildikten sonra arttığı gözlenmiştir. Araştırmacılar hidroklorik asit ile modifikasyon uygulamasında, Mg⁺² iyonlarının süzöldüğünü ve sepiyolit yüzey alanının arttığını, NaOH ile muamelede ise Si⁺⁴ sızdığını ve yüzey alanının azaldığını tahmin etmişlerdir (Miura vd.,2012). Isıl işlemle, asitle ve asit/ısı birlikte modifiye edilmiş üç farklı tip bentonit ile Kongo kırmızısının giderimi için erişilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 54,64 mg/g, 69,44 mg/g ve 75,75 mg/g olarak bulunmuştur.

2.1.3. İllit minerali ile yapılan çalışmalar

Luo vd. (2017) montmorillonit ve illit minerallerini dioktadesil dimetil amonyum klorür (DDAC) ile modifiye ederek perklorat adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Bu iki mineral için de modifiye sonrası öğütme süresinin perklorat adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Öğütme süresinin uzatılmasının hem montmorillonit hem de illit için adsorpsiyon kapasitesine pozitif yönde etkisi olmuştur. 30 dakika sonunda modifiye edilmiş montmorillonitteki perklorat adsorpsiyon artışı %13 iken modifiye edilmiş illitteki perklorat adsorpsiyon artışı %147 olmuştur.

Sanchez-Martin vd. (2007) montmorillonit, illit, muskovit, kaolinit, sepiyolit ve paligorskit minerallerinin üç farklı yüzey aktif madde (Triton X-100 (TX100) (Noniyonik), sodyum dodesilsülfat (SDS) (anyonik) ve oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMA) (katyonik) ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. TX100 tutunması için adsorpsiyon kapasiteleri en yüksek montmorillonit (<1000 g/mL), daha sonra illit ve sepiyolit ile (<750 g/mL), en düşük ise kaolinit, muskovit ve paligorskit (<250 g/mL) ile olmuştur. SDS adsorpsiyonu için en iyi performansın kaolinit ve sepiyolit ile olduğu görülmüştür.

Fil vd. (2015) illit mineralini kullanarak katyonik boya, metil Metil menekşesinin sudan uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmada pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet değişiminin adsorpsiyon işlemine etkileri incelenmiştir. Ayrıca Langmuir, Freundlich, Khan ve Sips izoterm modellerinin denge verisi ile uyumu araştırılmış, süreci tanımlamak için en uygun modelin Sips modeli olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar en yüksek kapasiteye 137,2 mg/g olarak pH 9'da erişmişlerdir. İyon değişimi ile adsorpsiyon değerinin arttığını gören araştırmacılar, 0,1 mol/L NaCl konsantrasyonunda adsorpsiyon değerinin 95' mg/g'dan 139,8 mg/g'a arttığını görmüşlerdir. Araştırmacılar son olarak sıcaklıkla birlikte işlem veriminin arttığını yani adsorpsiyon işleminin endotermik yapıya sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Materyal

Yüksek lisans tezi kapsamında gerçekleştirilen deneylerde Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği öğretim üyeleri Prof. Dr. Muazzez Çelik Karakaya ve Prof. Dr. Necati Karakaya tarafından temin edilen malzemeler kullanılmıştır. İllit minerali Türkiye'nin Ordu ilinden, sepiyolit minerali ise Ankara'nın Polatlı ilçesinden temin edilmiştir. Bu kil mineralleri farklı asit türleri ile muamele ettirilmiş yani modifiye edilmişlerdir. Kullanılan asitlerin listesi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan sentetik boya, Kongo kırmızısı, Merck firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Killerin modifikasyonda kullanılan asitler

Asit adı	% derişim	Kimyasal formül	d (kg/L)	M _A (mol/g)
Nitrik asit	65	HNO ₃	1,51	63,01
Sitrik asit	100	C ₆ H ₈ O ₇		192,12
Fosforik asit	85	H ₃ PO ₄	1,71	98
Hidroklorik asit	37	HCl	1,19	36,46
Asetik asit	10	CH ₃ COOH	1,05	60,05
Propiyonik asit	99	C ₃ H ₆ O ₂	0,99	74,08
Formik asit	99	CH ₂ O ₂	1,22	46,03
Sülfürik asit	96	H ₂ SO ₄	1,84	98,08

Çalışma boyunca kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

Hassas terazi: Boya ve kil minerallerinin 1/10000 hassasiyette tartılması için Radwag AS 220.R2 Plus hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Hassas Terazi

Ultra saf su cihazı: Gerek deneylerde gerekse de diğer aşamalarda suyun gerektiği tüm adımlarda Direct-Q 3 UV cihazından temin edilen ultra saf su kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Ultra saf su cihazı

Manyetik karıştırıcı: Boya çözeltilerinde homojen karışımın sağlanması için WiseStir MSH-20 A markalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Manyetik karıştırıcı

Su Banyosu: Adsorpsiyon işleminin sabit çalkalama hızında ve sabit sıcaklıkta gerçekleşebilmesi için Jeio Tech BS-21 su banyosu kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Su banyosu

Santrifüj cihazı: Çalışmada merkez kaç kuvveti ile katı malzemeyi veya sıvı fazı sıvı-katı karışımından ayırmak için VWR Compact Star CS 4 markalı santrifüj cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Santrifüj cihazı

pH ölçer: Su bazlı boya çözeltilerinin pH değerleri WTW markalı cihazla ölçülmüştür (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. pH metre

Spektrofotometre: Adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası sulu çözelti içindeki boya miktarı Jenway 7205 markalı spektrofotometre ile belirlenmiştir (Şekil 3.7).



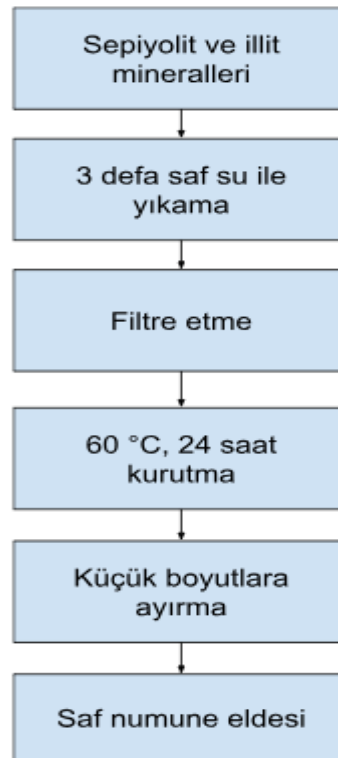
Şekil 3.7. Spektrofotometre cihazı

3.2. Yöntem

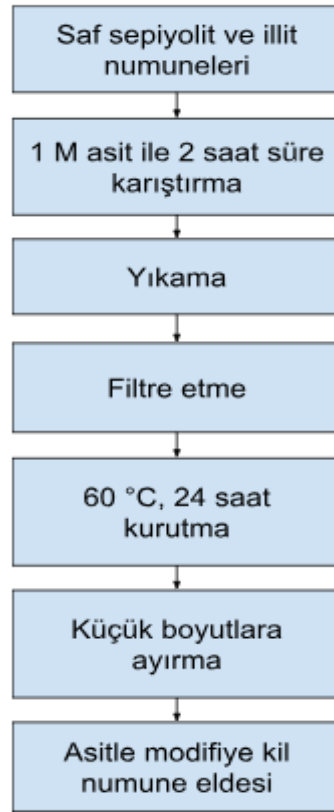
3.2.1. Adsorbanların hazırlanması

3.2.1.1. Saf adsorbanların hazırlanması

Kil minerallerini toz ve kirden uzaklaştırmak için öncelikle sepiyolit ve illit mineralleri 3 kez saf su ile yıkanmış, daha sonra filtre kâğıdı yardımı ile su süzölmüştür. Ayrıca malzemenin nemini uzaklaştırmak için fırında 24 saat boyunca 60°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Kurutulan numuneler daha sonra öğütölmüştür.



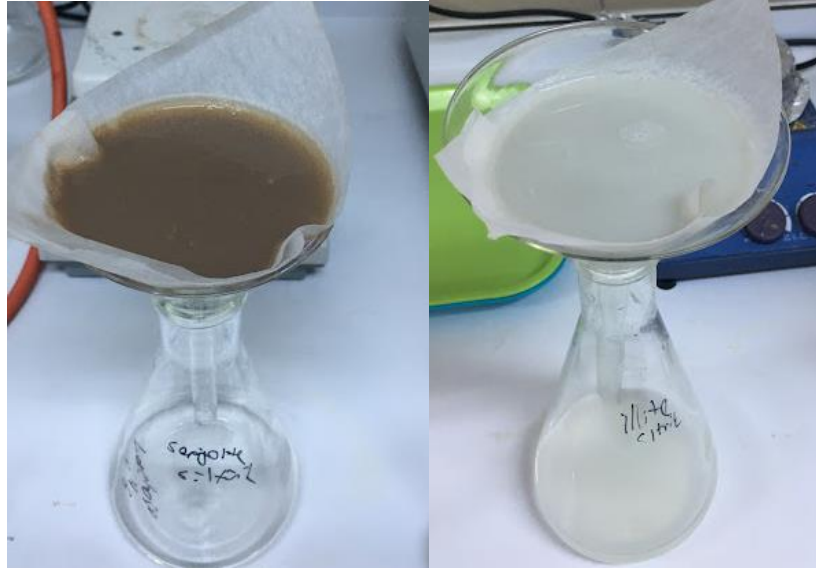
Şekil 3.8. Saf numune hazırlama akış şeması



Şekil 3.9. Asitle modifiye kil numune hazırlama akış şeması

3.2.1.2. Adsorbanların asitle modifiye edilmesi

Sepiyolit ve illit mineralleri, adsorpsiyon kapasitelerini artırılması için Çizelge 3.1’de verilen asitlerle modifiye edilmişlerdir. 3.2.1.1’de elde edilen saf sepiyolit ve illit mineralleri, modifiye edilmek istenen asidin 1 mol/L lik derişime sahip sulu çözeltisi ile muamele edilmiştir. İşlemden çözelti ve kil mimnerali oranı 1 g / 10 mL katı-sıvı olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım manyetik karıştırıcıda 2 saat 800 rpm hızda karıştırılmıştır. Asitle modifiye edilen kil numunesi tekrar 3 defa su ile yıkanmış ve ortamdaki asit tamamen alınmıştır. Katı malzeme 24 saat boyunca 60°C sıcaklıkta kurutmaya bırakılmıştır. Elde edilen malzemeler öğütülerek adsorpsiyon denemelerine hazır hale getirilmişlerdir.



Şekil 3.10. Adsorbanların hazırlanması

3.2.2. Boya çözeltilerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan boya çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır. Bu sebeple adsorpsiyon denemelerinde kullanılan boya çözeltilerinde herhangi bir çökme veya bozunma ile karşılaşılmemiştir. Merck markalı toz haldeki Kongo kırmızısı boyası tartılıp cam balon jojeye alınmış ve üzerine saf su ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm gibi farklı konsantrasyonda boya çözeltileri hazırlanmıştır. Boya çözeltisinin pH değerini ayarlamak için yine Merck markasından temin edilen NaOH ve HCl kimyasallarının 0,1 M derişimdeki çözeltileri kullanılmıştır.

3.2.3. Deneylerin gerçekleştirilmesi

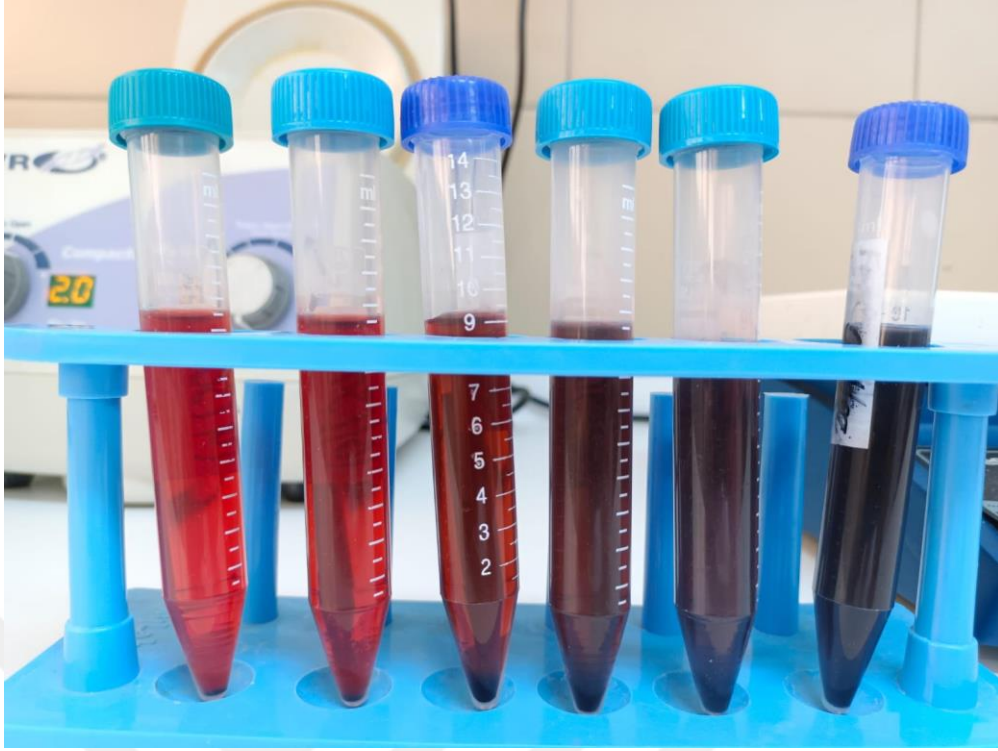
Modifiye edilmemiş ve 1 M asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ve illit minerali numuneleri ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 mL cam şilifli erlenler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbanlar belirli miktarda alınıp üzerine belirli konsantrasyondaki 10 mL boya çözeltisi eklenmiş ve fazlar 25°C ve 150 rpm hızda dengeye ulaşınca kadar temas ettirilmişlerdir.



Şekil 3.11. Su banyosunda adsorpsiyon deneylerinin gerçekleşmesi

Sistem dengeye ulaştıktan sonra fazlar santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Karışım 2 dakika boyunca 6500 rpm hızında santrifüj edilmiştir. Katı ve sulu çözeltinin ayrılması sonrasında sıvı fazlardan numuneler alınarak boya spektrofotometre cihazı yardımı ile derişimler ölçülmüştür. Kongo kırmızısı analizinde dalga boyu 497 nm olarak ayarlanmıştır.

Deneyisel çalışmalara öncelikle sepiyolit ve illit minerallerinin hangi asitle modifiye edileceğine karar verildiği ve minerallerin 8 farklı asit türü ile modifiye edildiği denemelerle başlanmıştır. Daha sonra işlem değişkenlerinin (boya çözeltisi pH, temas süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık) adsorpsiyon verimine etkilerinin incelendiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Denge noktasına ulaşmış numunelerin santrifüj tüpündeki görseli

3.2.3.1. Farklı asitlerle modifikasyon

Modifikasyon işleminde asit tipinin adsorpsiyon verimine etkisinin araştırıldığı deneylerde saf sepiyolit ve saf illit mineralleri Çizelge 3.1’de verilen asitlerle 3.2.1.2 bölümünde anlatıldığı şekilde modifiye edilmiştir. Saf sepiyolit, saf illit ve modifiye edilen kil minerallerinden 0,02 g alınarak cam şilifli erlenlere alınmıştır. Her bir erlene 250 ppm boya çözeltisinden 10’ar mL eklenmiş ve fazlar 25°C ve 150 rpm hızda çalkalamalı su banyosunda 120 dakika süre ile temas ettirilmiştir. 120 dakika sonunda numuneler santrifüj cihazında 2 dakika boyunca 6500 rpm hızında santrifüj edilmiştir. Sıvı fazdan alınan numuneler UV spektrofotometre cihazında okunmuştur.

3.2.3.2. Boya çözeltisi pH etkisi

Kongo kırmızısının belirtilen adsorbanlar üzerine adsorpsiyonuna sulu faz pH değerinin etkisi incelenmiştir. Kongo kırmızısı çözeltisinin doğal pH değeri pH 8 olarak ölçülmüştür. 500 mg/L derişimde hazırlanan boya çözeltileri pH 6, 7, 9, 11 değerlerine 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH ile ayarlanmış ve daha sonra 100 mg/L konsantrasyona seyreltilmiştir. Seyreltme sonrasında boya çözeltilerinin kalibrasyonu yapılmış ve pH 6,

7, 9, 11 ve doğal pH olan 8 pH değerindeki boya çözeltileri deneye hazır hale getirilmiştir. Boya çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır. 0,01 g alınan sepiyolit ve illit mineralleri üzerine 10 mL 100 ppm Kongo Kırmızısı çözeltisi eklenmiş 25°C ve 150 rpm hızda çalkalamalı su banyosunda 120 dakika süre temas ettirilmişlerdir. Numuneler santrifüj cihazında 2 dakika boyunca 6500 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Sıvı fazdan alınan numuneler UV spektrofotometre cihazında okunmuştur.

3.2.3.3. Kinetik çalışmaları

Adsorpsiyon sisteminin denge süresinin ve en uygun kinetik modelin belirlenebilmesi için kinetik çalışmalar yapılmıştır. 10 mg alınan adsorban numuneleri üzerine 100 ppm, pH 8 Kongo kırmızısı çözeltisinden 10 mL eklenmiş ve 240 dakikaya kadar 25°C ve 150 rpm hızda çalkalamalı su banyosunda sistem çalkalanmıştır. 5 dakika arayla numuneler alınarak UV Spektrofotometre cihazında okunmuş ve dengeye ulaşma süresi tespit edilmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak veriler ile en uyumlu kinetik model belirlenmiştir. Tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır.

3.2.3.4. Adsorban miktarı ve Kongo kırmızısı konsantrasyon etkisi

Çalışma bünyesinde adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorban dozu ve sulu ortamdaki başlangıç Kongo kırmızısı konsantrasyonunun proses verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. 10 mL çözeltiye 10, 15, 20, 25, 30 mg adsorban eklenerek adsorban dozu etkisi incelenmiştir. Öteki taraftan işleme Kongo kırmızısı derişiminin etkisi 50, 100, 150, 200, 250 mg/L'lik boya çözeltileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltisinin doğal pH değeri 8 olarak ölçülmüştür. Denemeler 25°C sıcaklıkta ve 150 rpm hızda, 180 dakika boyunca sulu ve katı fazların temas ettirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sıvı numunelerin UV spektrofotometre cihazı ile analiz edilmesi ile bu değişkenlerin işlem verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır.

3.2.3.5. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisini görmek için 298 K, 318 K, 338 K sıcaklık değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya çözeltisi konsantrasyonları 50,

100, 150, 200, 250 ppm olarak çalışılmışken, adsorban dozajı 10 mg olarak sabit tutulmuştur. Kongo kırmızı çözeltilerinin pH değeri pH 8 olarak ölçülmüştür. Deneyler 150 rpm çalkalama hızıyla 3 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki kez tekrarlanmıştır. Gerçekleşen deneylerden elde edilen verilerle sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiş olup termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

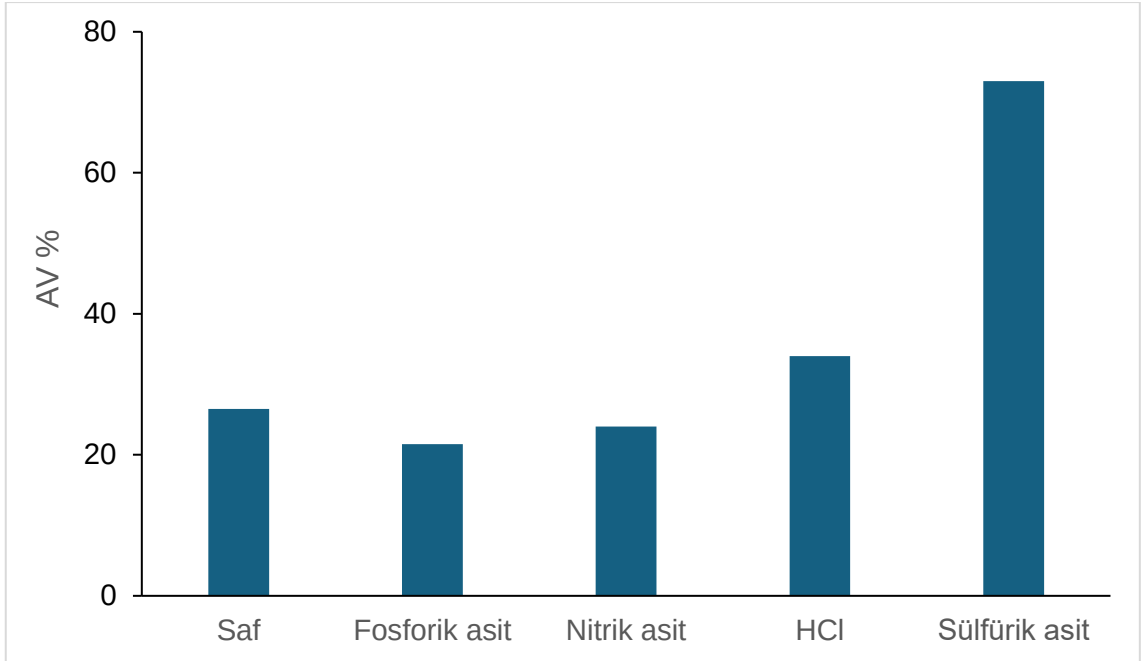
3.2.3.6. Denge çalışmaları

Gerçekleşen denge deneyleri ile kil mineralleri dozunun ve Kongo kırmızısı derişimlerinin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Kongo kırmızısı çözeltileri farklı derişimlerde (50, 100, 150, 200, 250 ppm) hazırlanmıştır. Saf illit, saf sepiyolit ve bunların sülfürik asit ve sitrik asitle modifiye edilmiş halleri ise değişen adsorban dozlarında (10,15,20,25,30 mg) çalışılmıştır. Çalışma şartlarında sıcaklık ve pH değerleri 298 K ve pH 8 olarak ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 150 rpm çalkalamalı su banyosunda 180 dakika için gerçekleştirilmiş olup tüm deneyler iki kez tekrarlanmıştır. Adsorban dozu ve Kongo kırmızısı derişimi değişkenleri ile elde edilen sonuçlarla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri için grafikleri çizilmiş ve uygun olan model tespit edilmiştir.

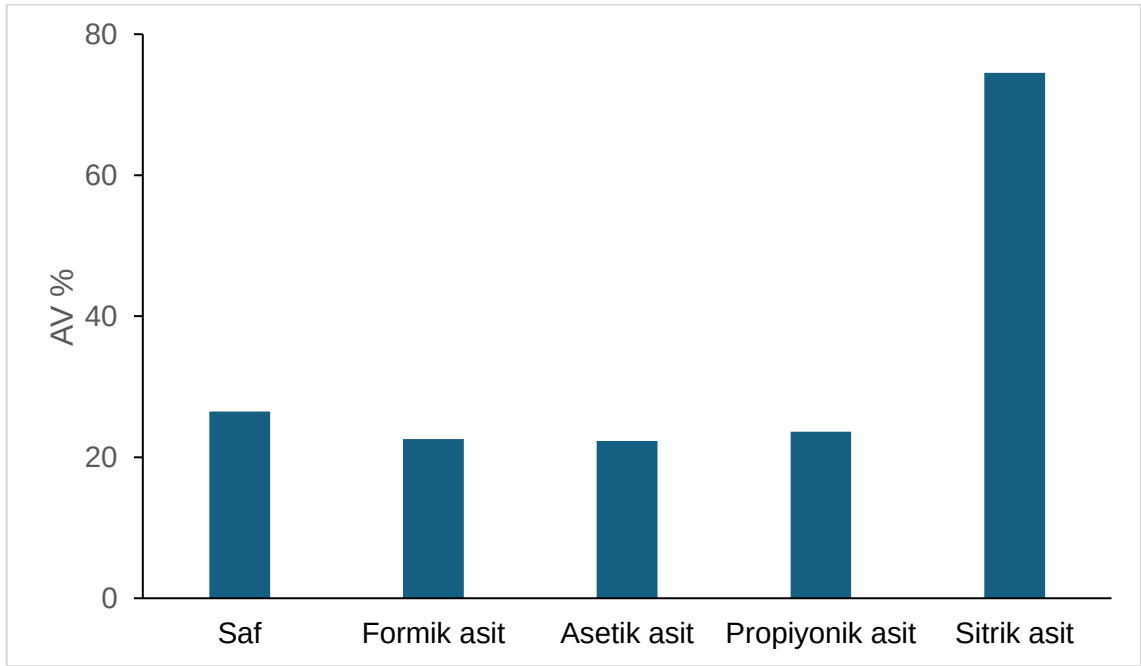
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Farklı Asitlerle Modifikasyon Sonuçları

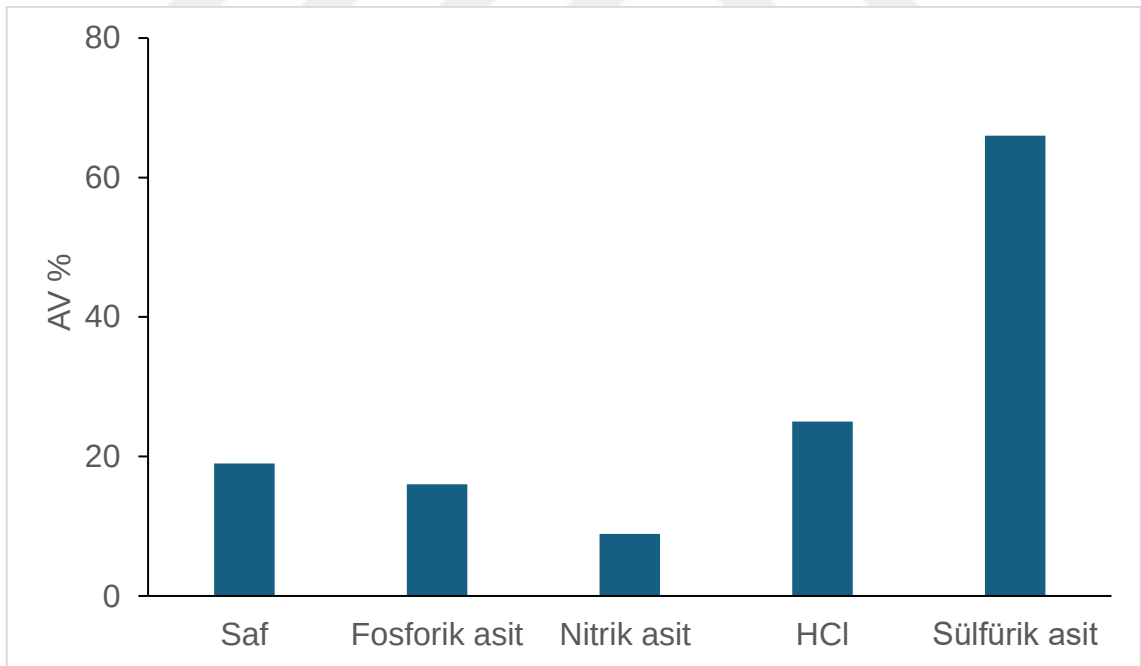
Sepiyolit ve illit mineralleri dört organik asit ve dört mineral asitle modifiye edildikten sonra Kongo kırmızısının sulu çözeltilerden giderimi için test edilmiş ve süreçte elde edilen adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Bu kapsamda modifiye edilmemiş kil mineralleri yani saf haldeki sepiyolit ve illit ile elde edilen verimler referans olarak alınmıştır. Asitlerle modifiye edilen kil mineralleri ile saf halde kullanılan killere elde edilen verimler kıyaslanmıştır. Mineral asitler arasında en yüksek verime sülfürik asit ile, organik asitler arasında ise en yüksek adsorpsiyon verimine sitrik asit ile ulaşılmıştır. Saf illit ile adsorpsiyon verimi %26,5 iken sülfürik asit modifiyesi ile birlikte %73,0 verime ve sitrik asit modifikasyonu ile ise %74,5 değerine ulaşılmıştır. Saf sepiyolit ile ayırma verimi %19,0 iken sülfürik asitle modifikasyon sonucu %66,0 ve sitrik asitle modifikasyon sonucu %67,5 verime erişilmiştir. Mineral ve organik asitler arasında en yüksek verimlere bu asitlerle ulaşıldığı için çalışmanın geri kalan kısmında yani adsorpsiyon denemelerinde kil minerallerinin bu asitlerle modifiye edilmiş formları kullanılmıştır.



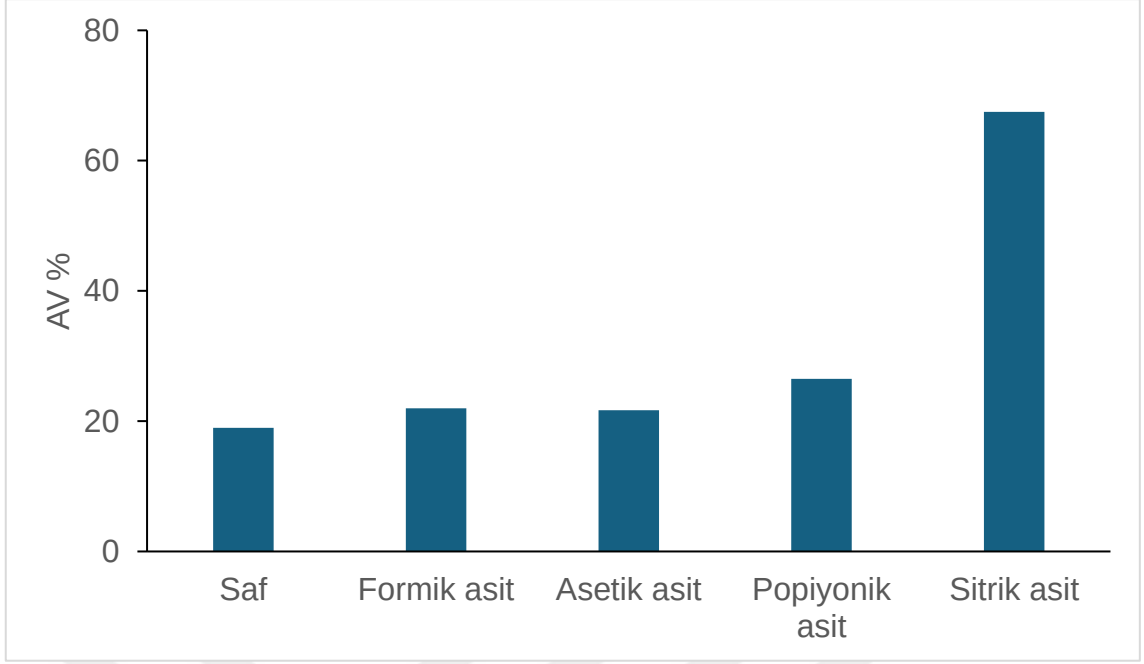
Şekil 4.1. Mineral asitlerle modifiye edilen illit numunelerinin Kongo kırmızısı giderimi için adsorpsiyon verimleri



Şekil 4.2. Organik asitlerle modifiye edilen illit numunelerinin Kongo kırmızısı giderimi için adsorpsiyon verimleri



Şekil 4.3. Mineral asitlerle modifiye edilen sepiyolit numunelerinin Kongo kırmızısı giderimi için adsorpsiyon verimleri



Şekil 4.4. Organik asitlerle modifiye edilen sepiyolit numunelerinin Kongo kırmızısı giderimi için adsorpsiyon verimleri

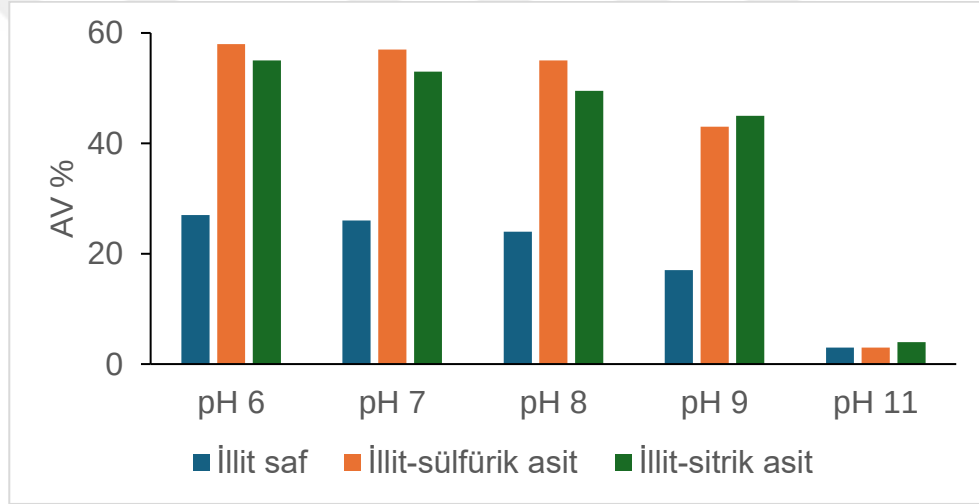
4.2. Adsorpsiyona pH Etkisi

Kongo kırmızısı çözeltisinin pH değerinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi pH 6 ve 11 arasında incelenmiştir. Boya çözeltilerinin başlangıç pH değerleri pH 6,7,8,9 ve 11 olarak ayarlanmıştır. Çözeltinin doğal pH değeri se pH 8 olarak ölçülmüştür. pH 6'dan daha düşük değerlerde boya çözeltisi renk değiştirmekte ve maviye dönmektedir.

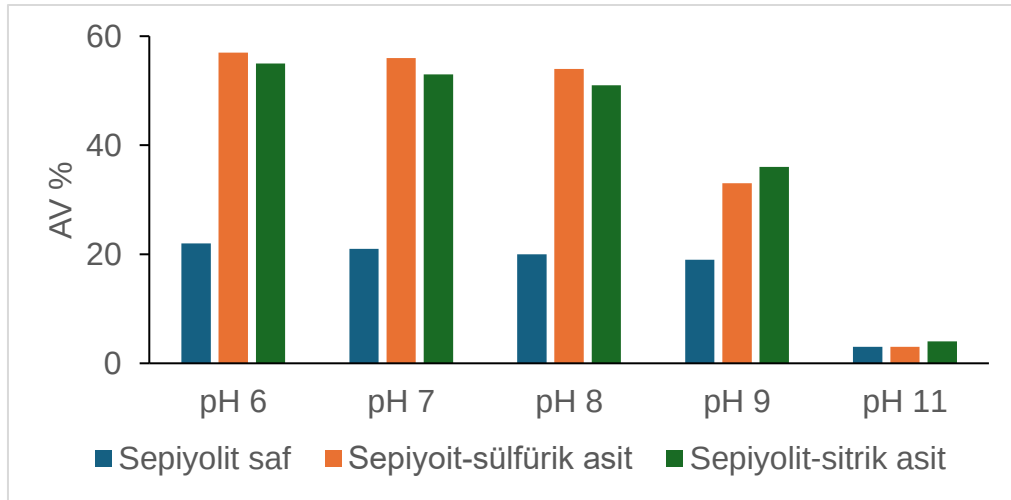
Farklı pH değerlerinde gerçekleştiren deneylerde elde edilen veriler Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Veriler ışığında çözelti pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmüştür. Fakat özellikle pH 6 ve 8 aralığında verimler birbirlerine çok yakın olmuştur. Bu eğilim test edilen tüm adsorbanlar için gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi Kongo kırmızısı çözeltisinin stabilitesi düşük pH değerlerinde uzun süre korunamamaktadır. Buna ek olarak en alt sınırdaki pH 6 ve pH 8 seviyelerinde erişilen değerlerin benzer olması sebebiyle takip edilen deneylerde sulu faz pH değerinin ayarlanmamasına ve deneylerin Kongo kırmızısı çözeltilerinin doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Sulu ortam pH değerinin değişmesi adsorban yüzey yükünü etkilediği gibi sulu çözeltide çözünen maddenin ayrışmasını da etkilemektedir. Adsorpsiyon verimi bu yönüyle pH değişimi ile değişkenlik göstermektedir. Bir adsorban için izoelektrik

noktada yani toplam yükün sıfır olduğu noktada hesaplanan pH değeri pH_{pzc} (pH, point of zero charge) olarak tanımlanmaktadır. Sulu faz pH değeri pH_{pzc} 'den büyükse adsorban negatif yükle; şayet pH değeri pH_{pzc} den küçükse adsorban madde pozitif yükle yüklenmektedir. Bundan ötürü sulu faz pH değeri pH_{pzc} 'den küçükse anyonik maddelerin adsorbana tutunması daha elverişli olur. Tam tersi durumda yani sulu faz pH değeri pH_{pzc} 'den büyükse katyonik maddeler daha kolay adsorbana tutunurlar. Altaie vd. (2023) illit mineralini Kongo kırmızısının adsorpsiyonunda kullandığı çalışmada artan pH değeri ile birlikte adsorpsiyon veriminin %51,1 den %26,7 değerine düştüğünü belirtmiştir. Bu eğilimi negatif yüklü olan illit yüzeyinin pH değerinin pH_{pzc} 'den büyük olmasına bağlamışlardır. Sulu faz pH etkisinin incelendiği adsorbanlar için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.



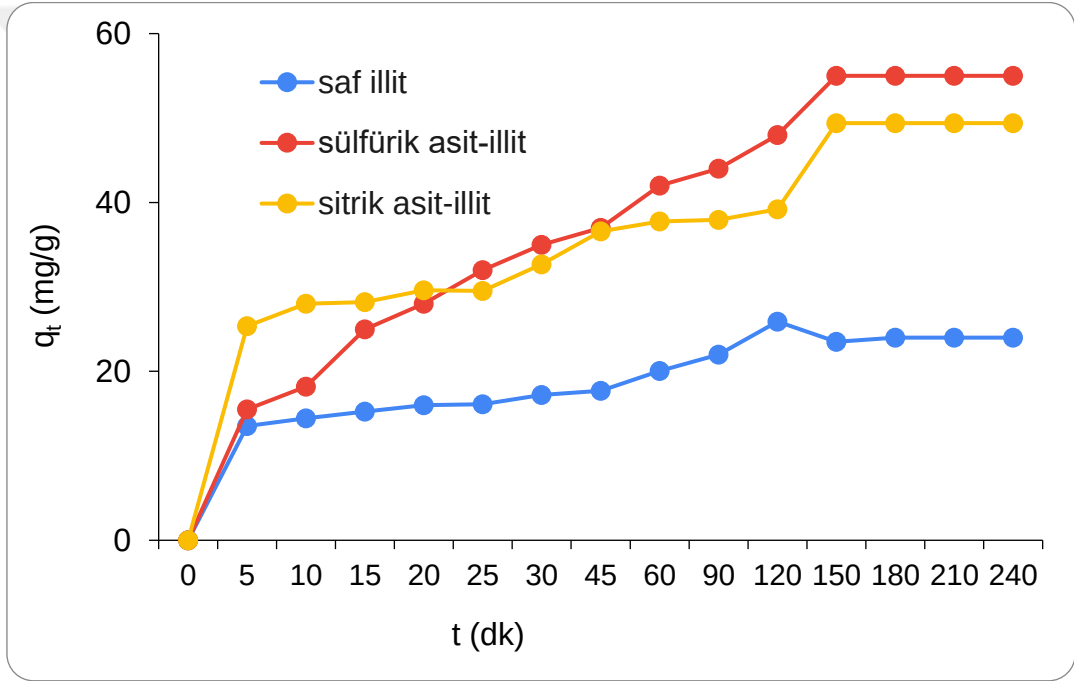
Şekil 4.5. Değişen pH değerlerinde illit ile Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen verimler



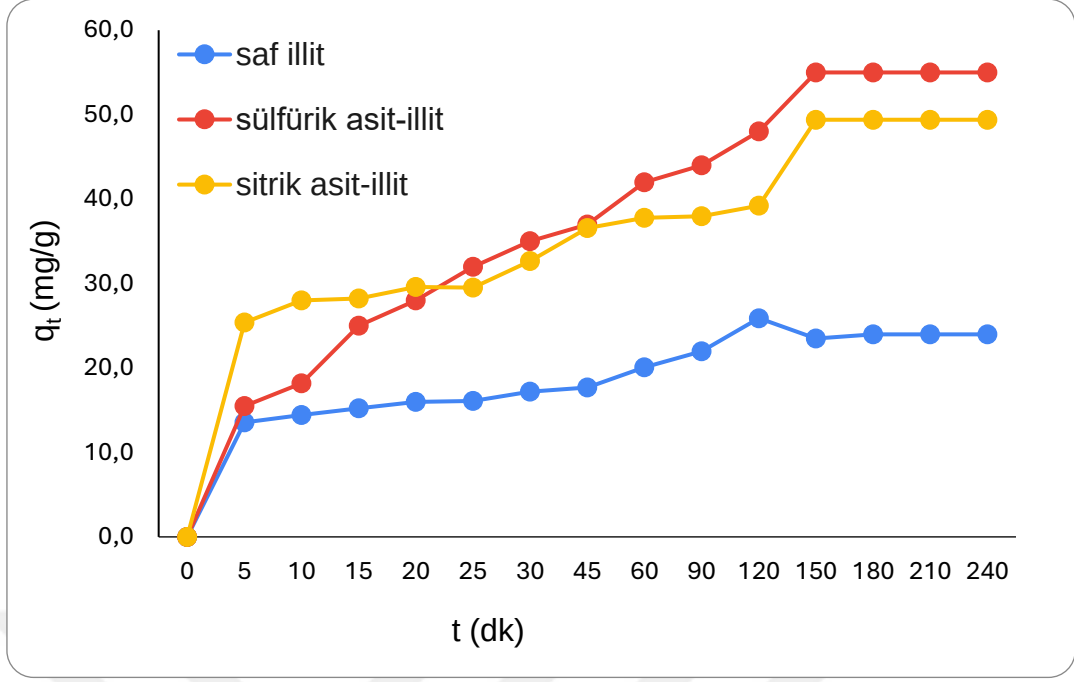
Şekil 4.6. Değişen pH değerlerinde sepiyolit ile Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen verimler

4.3. Adsorpsiyona Temas Süresi Etkisi

Sabit sıcaklık (25°C) ve doğal pH değerlerinde Kongo kırmızısının sulu çözeltilerden saf, sitrik asit ve sülfürik asitle modifiye edilmiş sepiyolit ve illit mineralleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinin dengeye geliş süreleri belirlenmiştir (Şekil 4.7 ve 4.8). Grafiklere göre sülfürik asit-sepiyolit minerali 120 dakikada dengeye gelirken saf illit 180 dakikada dengeye gelmiştir. Bu sebeple adsorpsiyon deneylerinin 180 dakika boyunca sürdürülmesi uygun görülmüştür. Modifiye edilmiş kil mineralleri ile de benzer sürelerde dengeye ulaşılmıştır.



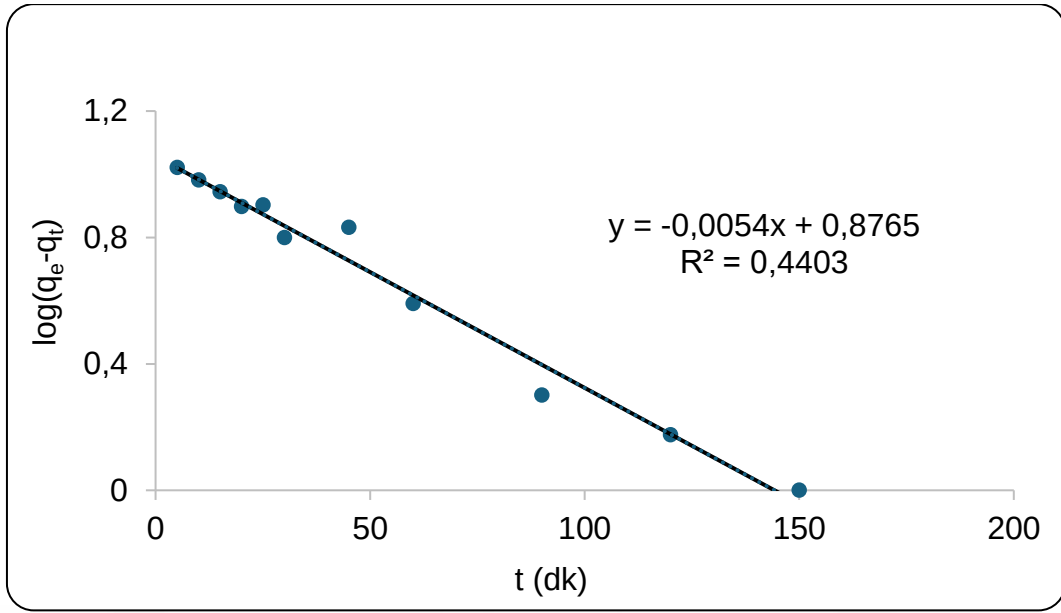
Şekil 4.7. İllit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine temas süresinin etkisi



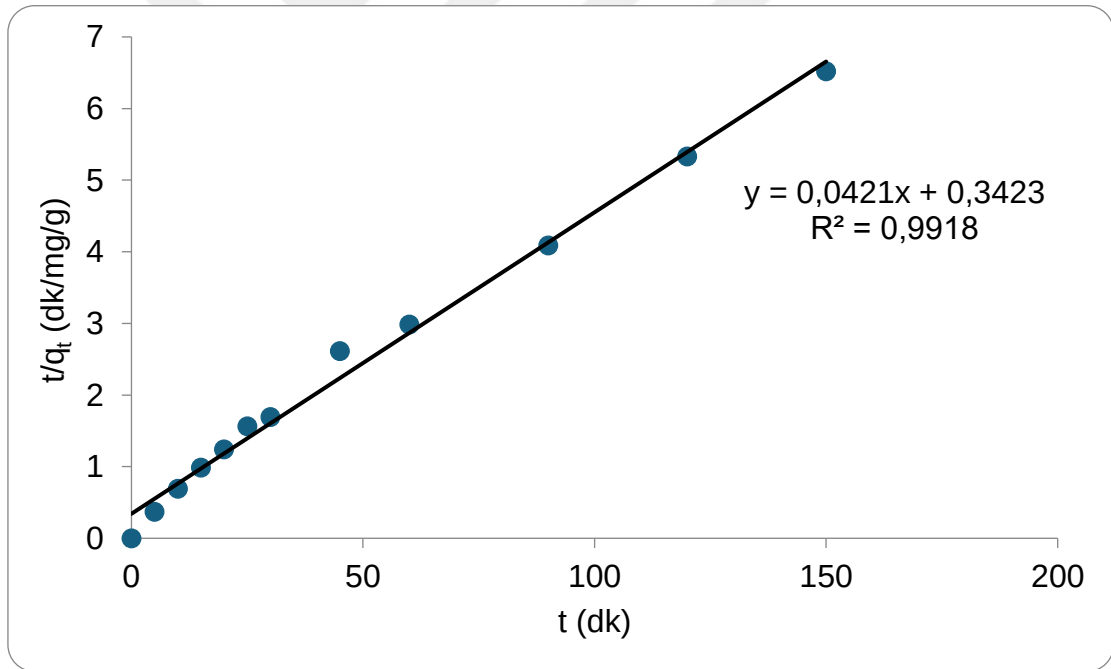
Şekil 4.8. Sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine temas süresinin etkisi

4.4. Kinetik Modeller

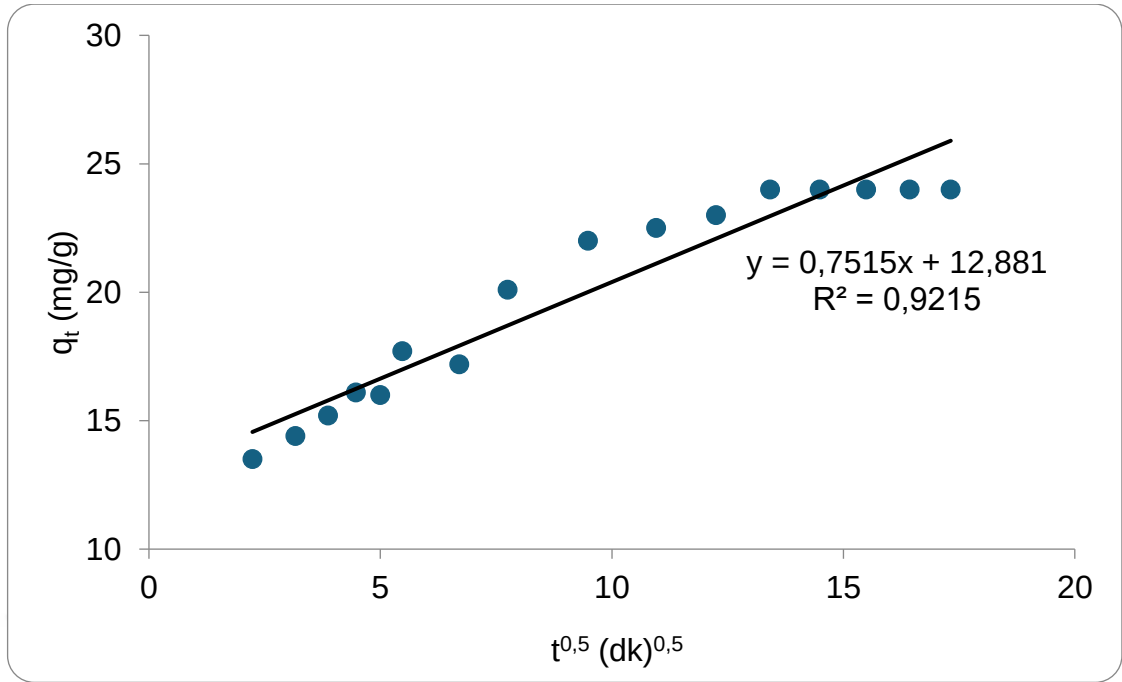
Adsorban (kil mineralleri) ile tutulması hedeflenen adsorbat (Kongo kırmızısı çözeltisi) arasında gerçekleşen adsorpsiyon olayını zaman fonksiyonuna göre tanımlayan modeller, kinetik modeller olarak tanımlanır. Bu modeller adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin türünü, adsorpsiyon hızını ve proses türü konusunda fikir verirler (Okumuş ve Doğan 2019). Bu tez çalışmasında adsorpsiyon verileri, görünür birinci derece, görünür ikinci derece kinetiği ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri ile incelenmiştir. Şekil 4.9, 4.10, 4.11’de sırasıyla saf illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece ve görünür ikinci derece kinetiği ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikler paylaşılmıştır.



Şekil 4.9. Saf illit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği

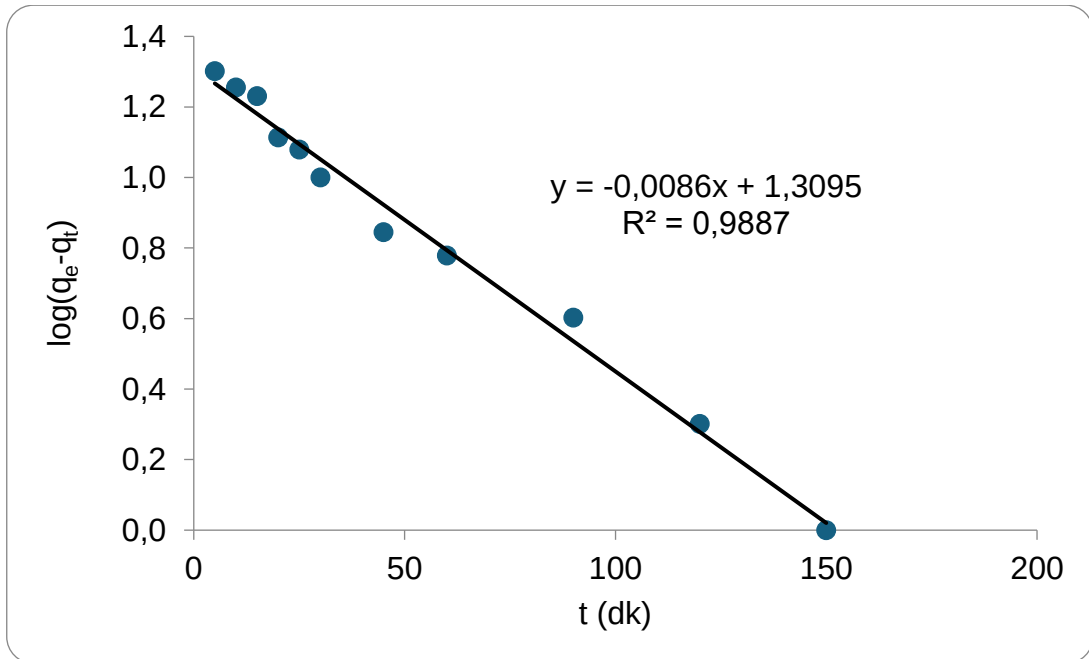


Şekil 4.10. Saf illit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği

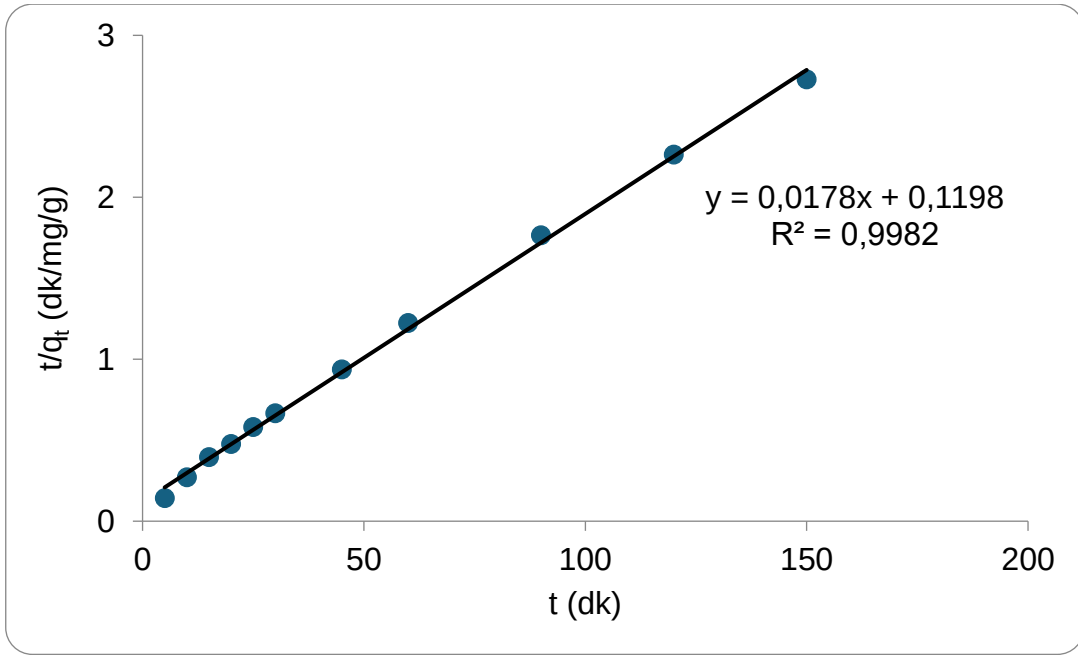


Şekil 4.11. Saf illit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği

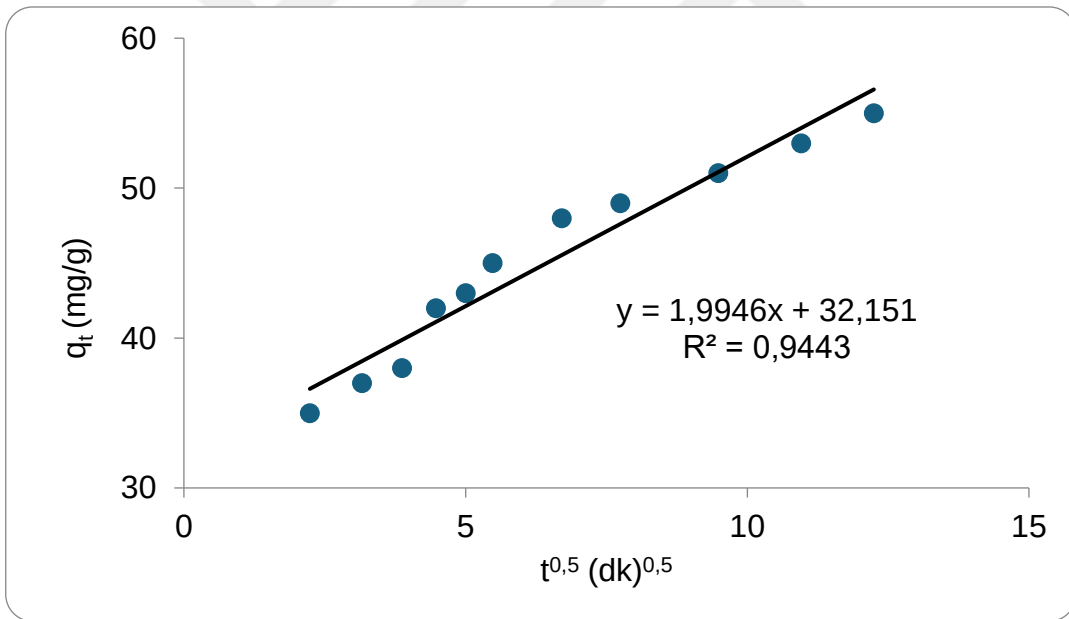
Şekil 4.12, 4.13, 4.14’de sırasıyla sülfürik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işleminin görünür birinci derece, görünür ikinci derece kinetiği, parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.12. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği

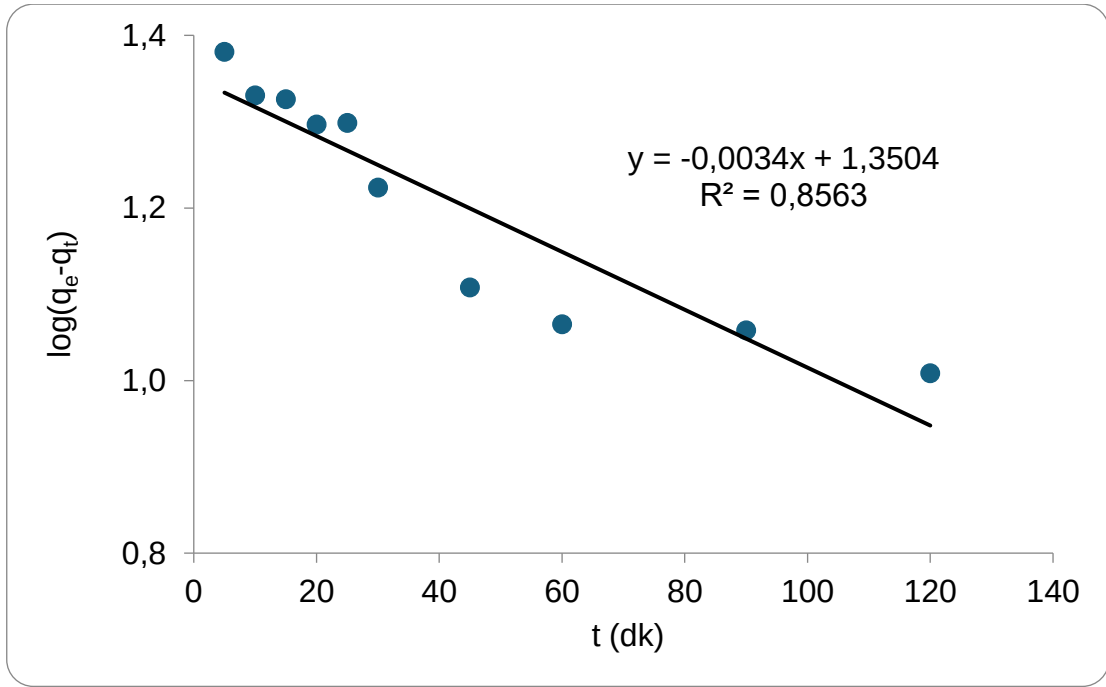


Şekil 4.13. Sulfurik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği

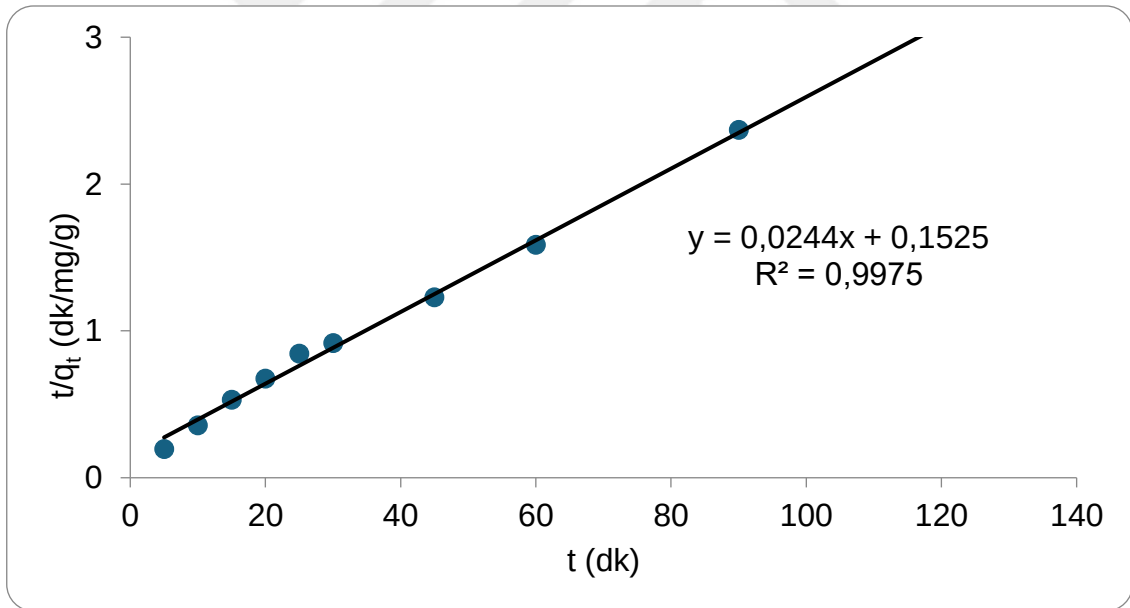


Şekil 4.14. Sulfurik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği

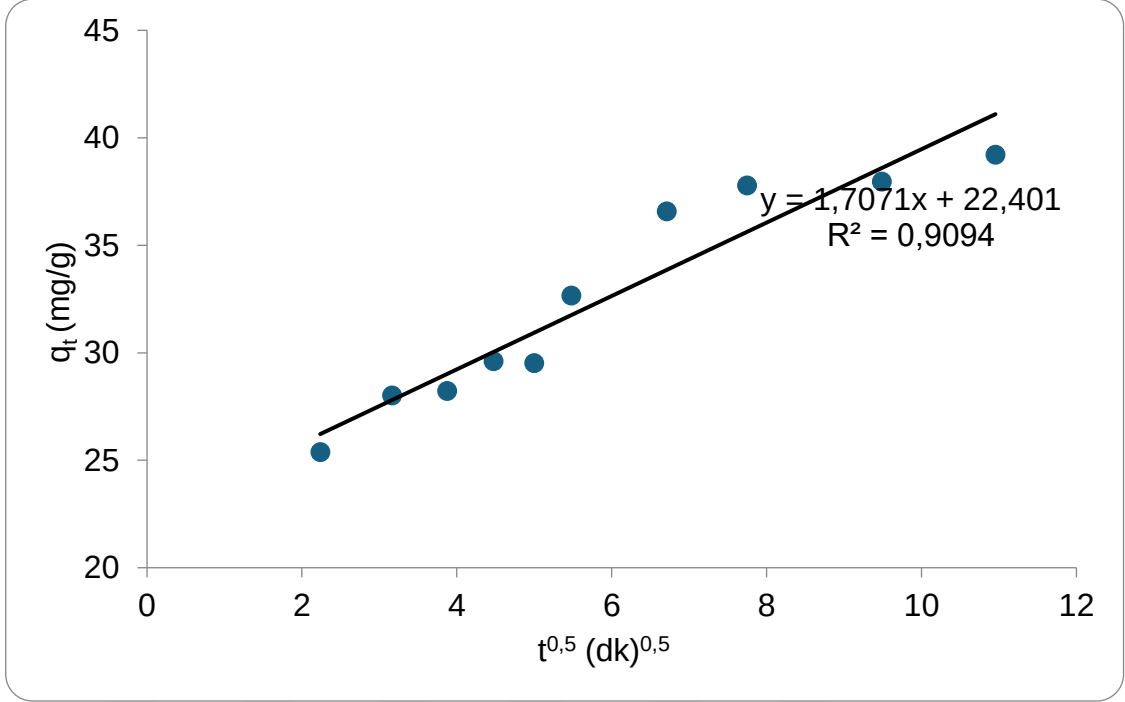
Şekil 4.15, 4.16, 4.17’de sırasıyla sitrik asit ile modifiye illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin görünür birinci derece, görünür ikinci derece kinetiği, parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.15. Sitrik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği

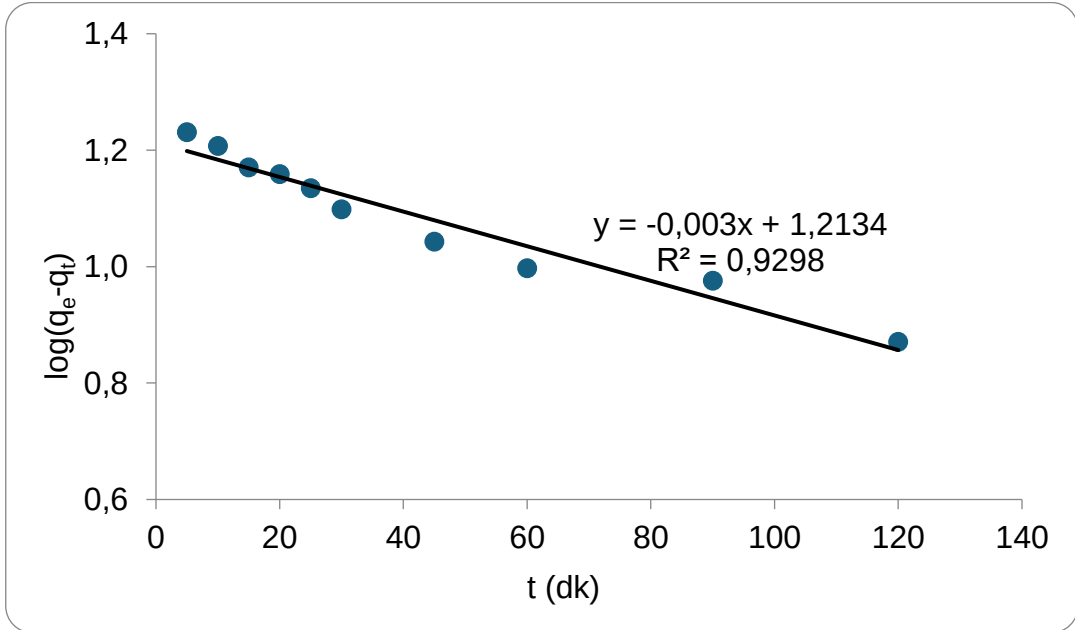


Şekil 4.16. Sitrik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği

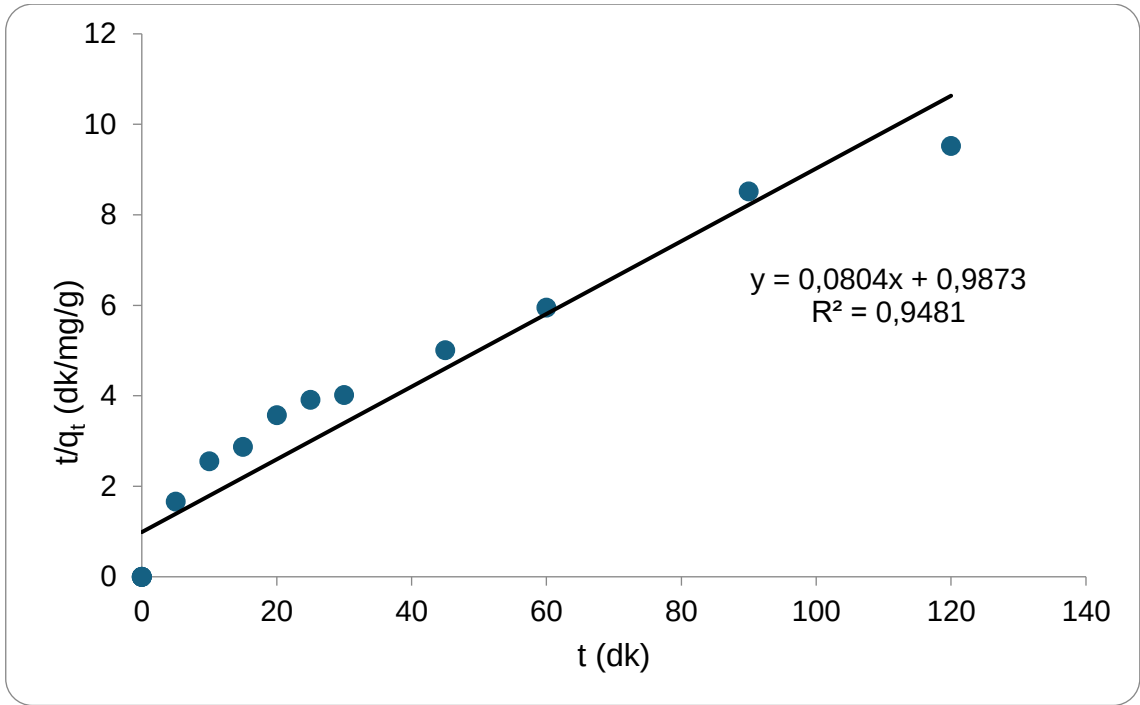


Şekil 4.17. Sitrik asit ile modifiye edilmiş illit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği

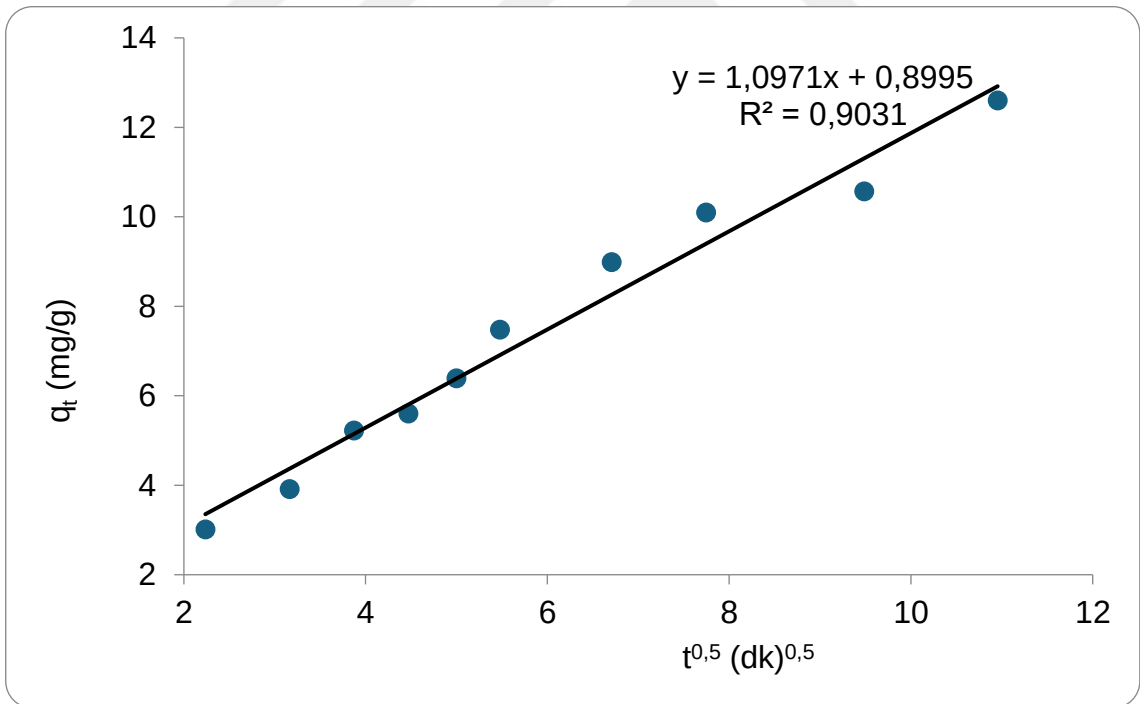
Şekil 4.18, 4.19, 4.20’de sırasıyla saf sepiyolit minerali ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin görünür birinci derece, görünür ikinci derece kinetiği, parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.18. Saf sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği

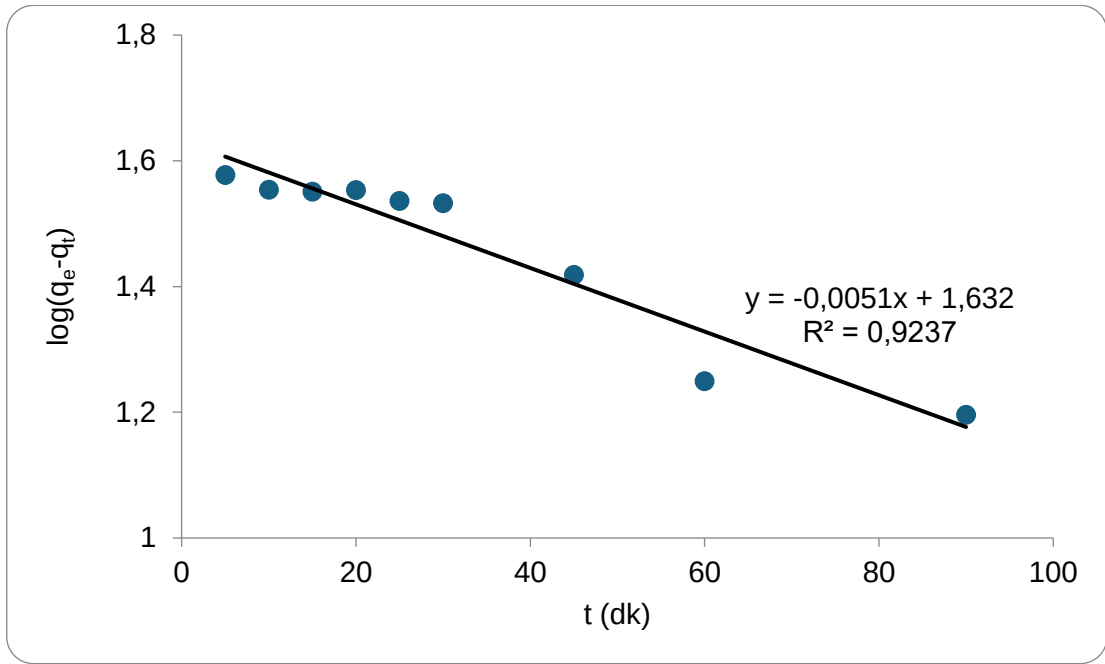


Şekil 4.19. Saf sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği

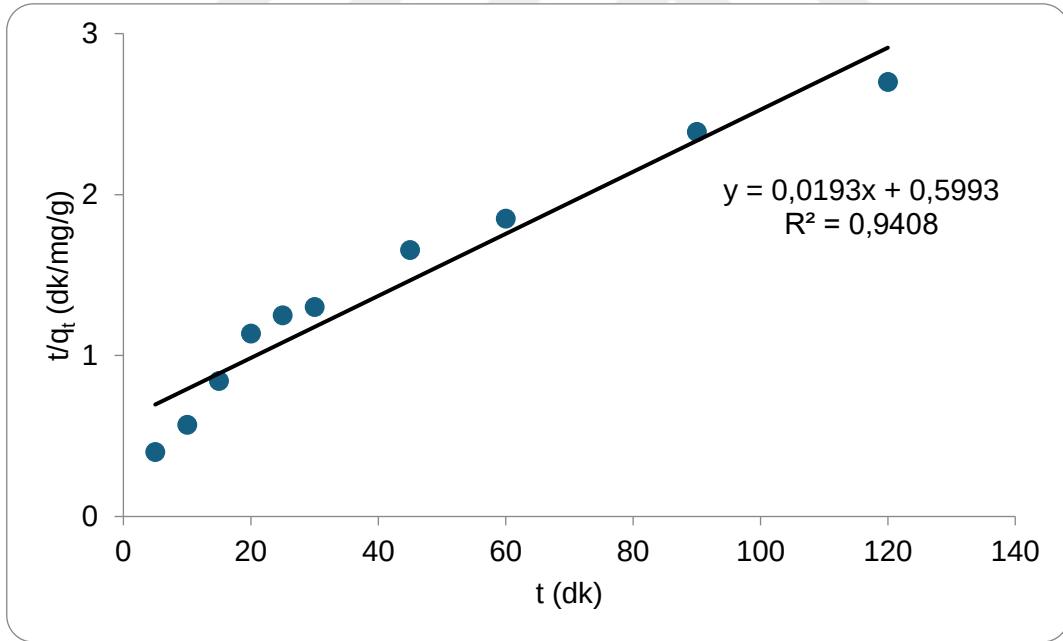


Şekil 4.20. Saf sepiyolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği

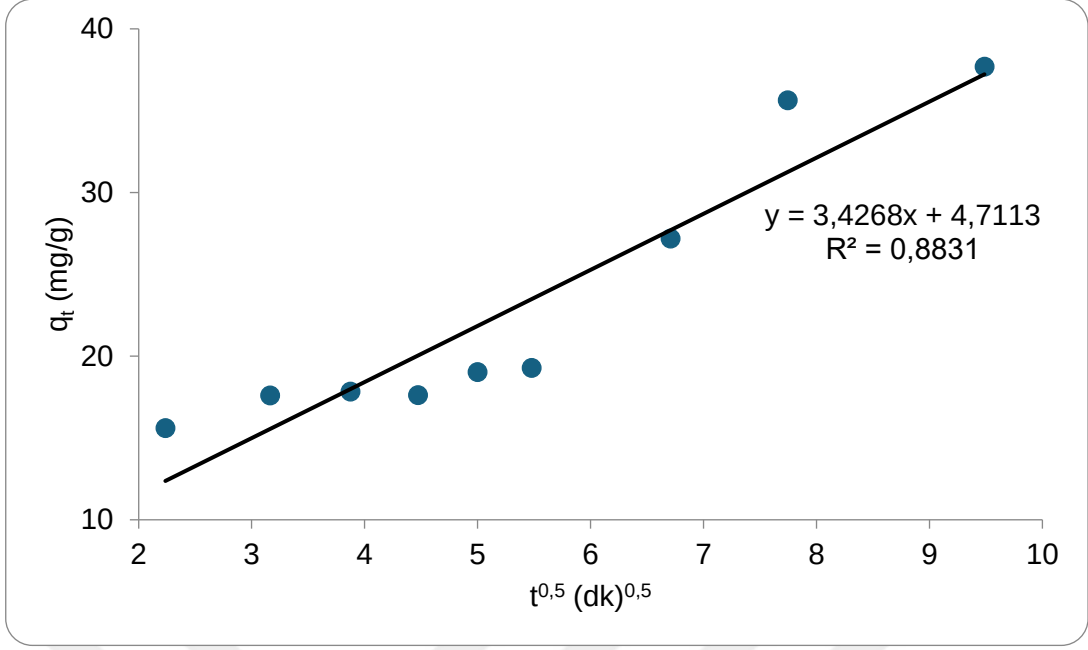
Şekil 4.21, 4.22, 4.23'te sırasıyla sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit minerali ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işleminin görünür birinci derece, görünür ikinci derece kinetiği, parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.21. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği

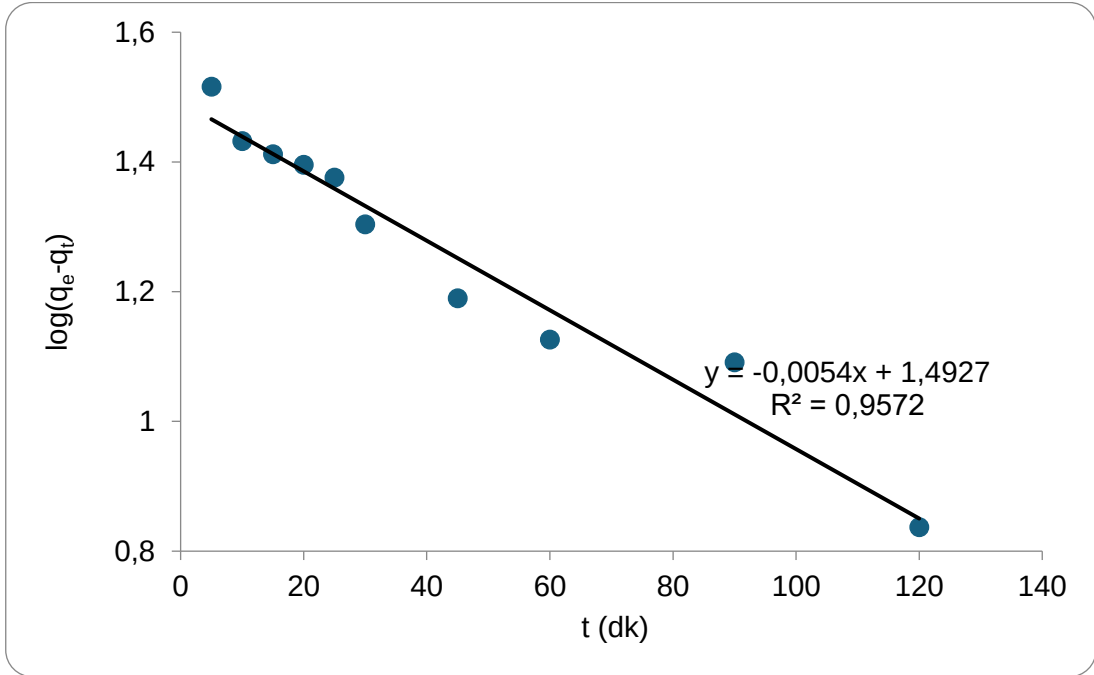


Şekil 4.22. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği

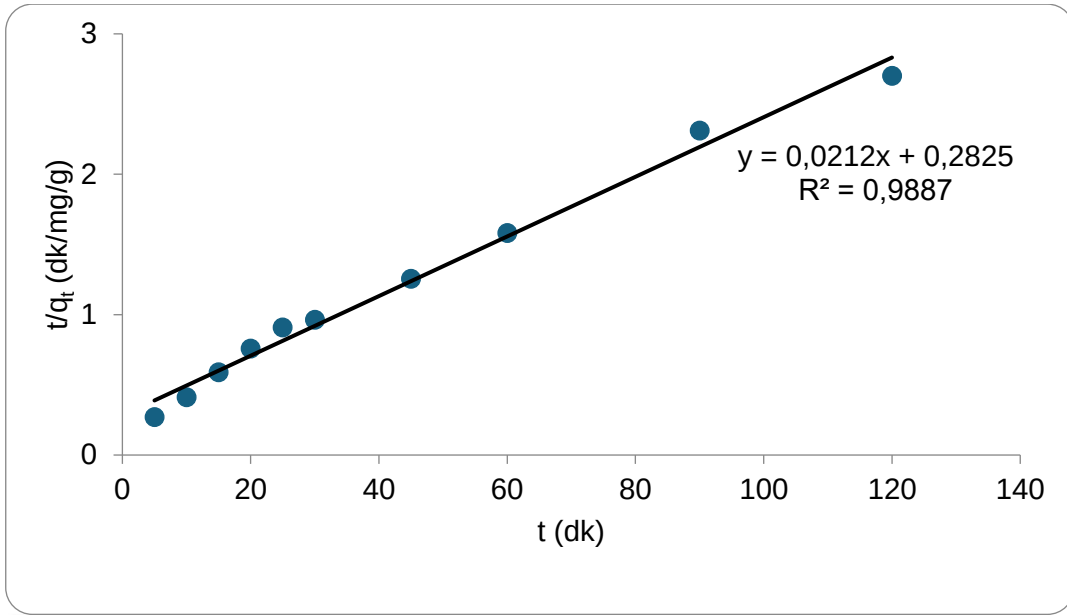


Şekil 4.23. Sülfürik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işlemine ait görünür parçacık içi difüzyon model grafiği

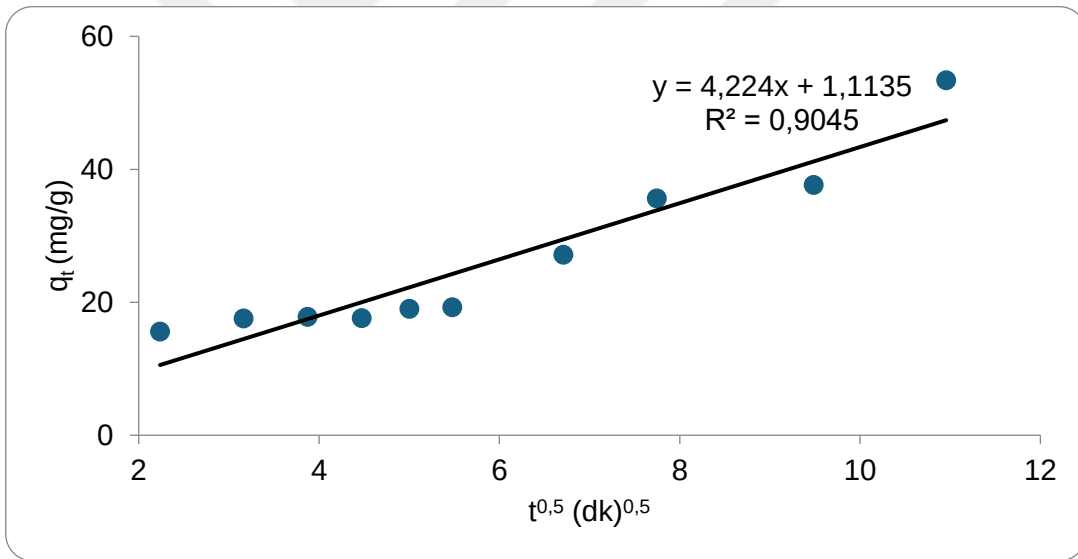
Şekil 4.24, 4.25, 4.26'da sırasıyla sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit kil minerali ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işleminin görünür birinci derece, görünür ikinci derece kinetiği, parçacık içi difüzyon kinetik modellerine ait grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.24. Sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işlemine ait görünür birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.25. Sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işlemine ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.26. Sitrik asit ile modifiye edilmiş sepiyolit ile gerçekleştirilmiş adsorpsiyon işlemine ait parçacık içi difüzyon model grafiği

Kongo kırmızısı çözeltisinin illit ve sepiyolit mineralleri ve bunların sitrik asit ve sülfürik asit ile modifiye edilmiş halleriyle adsorpsiyonuna dair çizilen grafikler yukarıda verilmiştir. Görünür birinci derece kinetik model, görünür ikinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon modellerine ait parametreler ise Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. En uygun modelin belirlenmesi için R^2 değerlerine karşılaştırılmıştır. Çalışılan tüm malzemeler için en yüksek R^2 değerlerine ($>0,94$) görünür ikinci derece kinetik model ile

ulaşılmıştır. Buna göre işlemin kimyasa bağlar veya fizikokimyasal etkileşimler sonucu gerçekleştiği tahmin edilebilir.

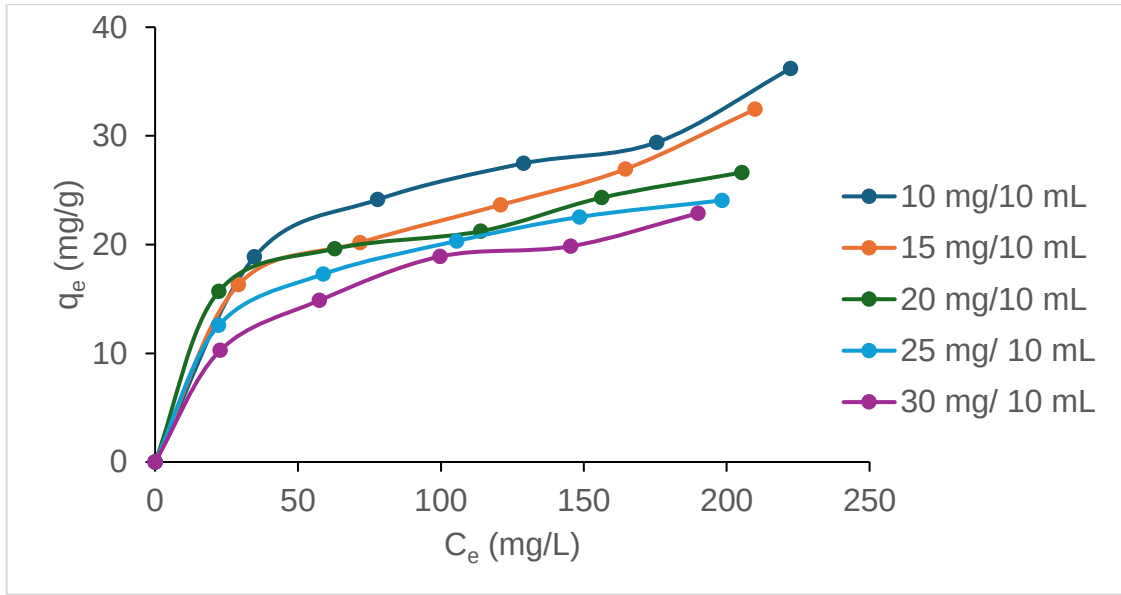
Çizelge 4.1. Saf ve modifiye edilmiş halleriyle illit ve sepiyolit mineralleri kullanılarak Kongo kırmızısının sulu çözeltilerden giderimi sırasında kinetik modeller aracılığıyla elde edilen parametreler

	q_e (exp) (mg/g)	Görünür birinci derece kinetik model			Görünür ikinci derece kinetik model			Partikül içi difüzyon model		
		k_1 (1/min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg·min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2	K_{id} (mg/g·d $k^{0.5}$)	I (mg/g)	R^2
Saf illit	24,00	0,0124	7,52	0,4403	0,0019	29,24	0,9918	1,44	9,43	0,9215
H ₂ SO ₄ -illit	55,00	0,0200	19,95	0,9887	0,0036	69,44	0,9982	1,82	48,2	0,9443
Sitrik asit-illit	49,40	0,0078	22,38	0,8563	0,0039	40,98	0,9975	1,71	22,4	0,9094
Saf sepiyolit	20,00	0,0070	16,22	0,9298	0,0023	14,84	0,9481	1,1	0,899	0,9031
H ₂ SO ₄ -sepiyolit	53,40	0,0117	42,66	0,9237	0,0003	46,08	0,9408	3,43	4,71	0,8831
Sitrik asit-sepiyolit	51,30	0,0124	30,90	0,9572	0,0159	47,16	0,9887	4,22	1,11	0,9045

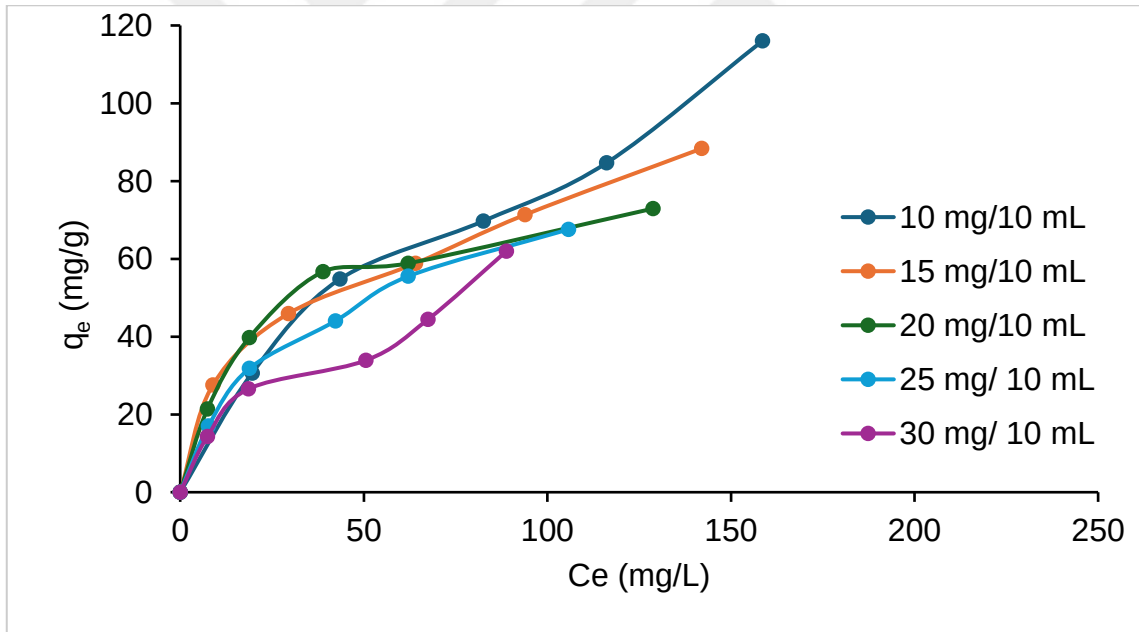
4.5. Başlangıç Kongo Kırmızısı Derişimi ve Adsorban Dozu Etkisi

İllit ve sepiyolit mineralleri ve bunların sülfürik asit ve sitrik asitle modifiye edilmiş formlarının işlemdeki miktarının veya adsorpsiyon dozunun giderim verimine etkileri 10 mL boya çözeltilisine yukarıda belirtilen adsorbanların 10, 15, 20, 25 ve 30 mg eklenmesi ile incelenmiştir. Benzer şekilde Kongo kırmızısının başlangıç derişiminin etkisi de araştırılmıştır. Bunun için sabit adsorpsiyon dozunda boya derişiminin 50, 100, 150, 200, 250 ppm olarak ayarlanmasıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışma şartlarında çözeltilerin başlangıç pH değiştirilmemiş, pH 8 civarında sabit kalmıştır. Ayrıca işlem sıcaklığı ise 298 K olarak sabit tutulmuştur.

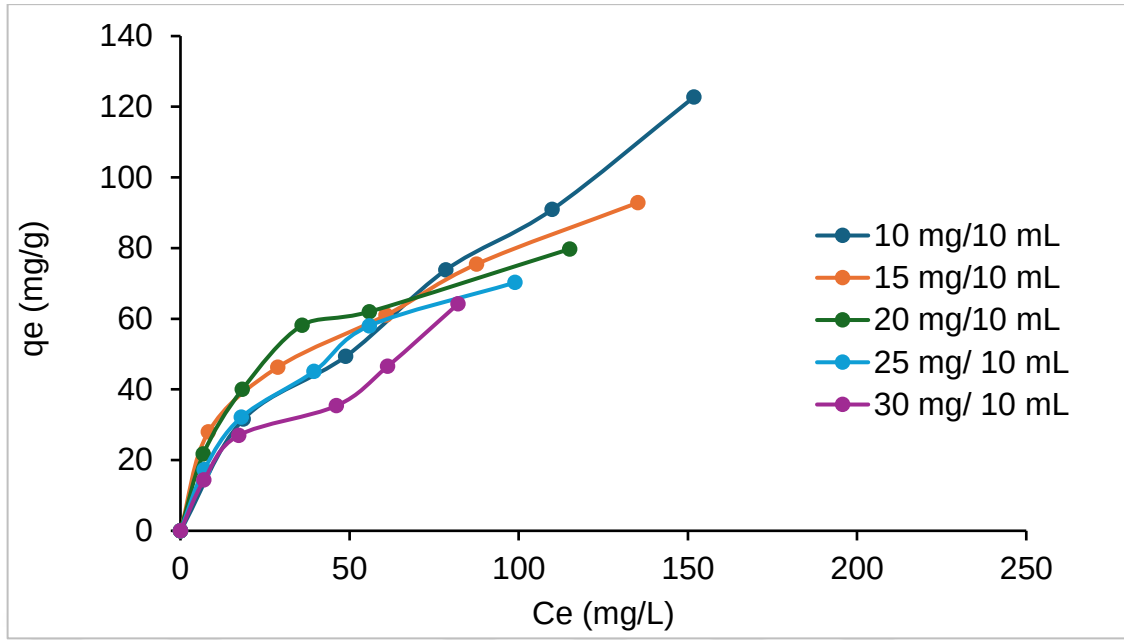
Şekil 4.27'den 4.32'e kadar olan grafiklerde değişen adsorban dozu ile değişen başlangıç derişimindeki boya çözeltilisinin adsorpsiyon verimine etkileri gösterilmiştir. Adsorban dozunun artışıyla adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. En düşük konsantrasyon seviyesi (50 ppm) ve en yüksek dozajda (30 mg) en yüksek, maksimum verime ulaşılmıştır. En yüksek yani maksimum kapasiteye ise çalışılan en yüksek derişimde (250 ppm) ve en düşük dozda (5 mg) erişilmiştir.



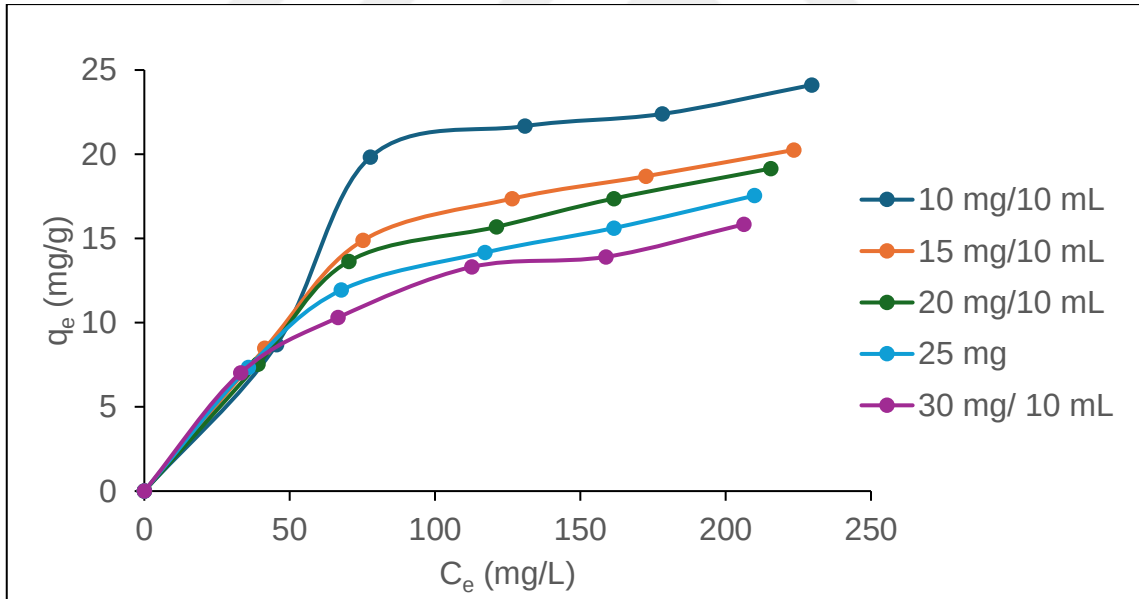
Şekil 4.27. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (illit minerali)



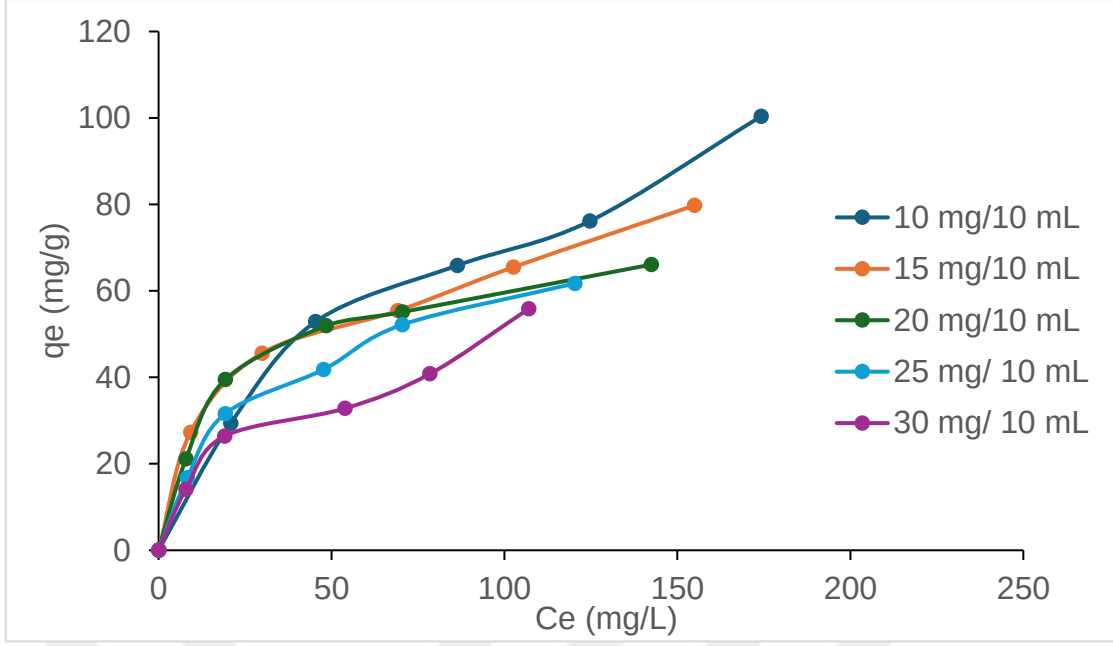
Şekil 4.28. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (illit- H_2SO_4 minerali)



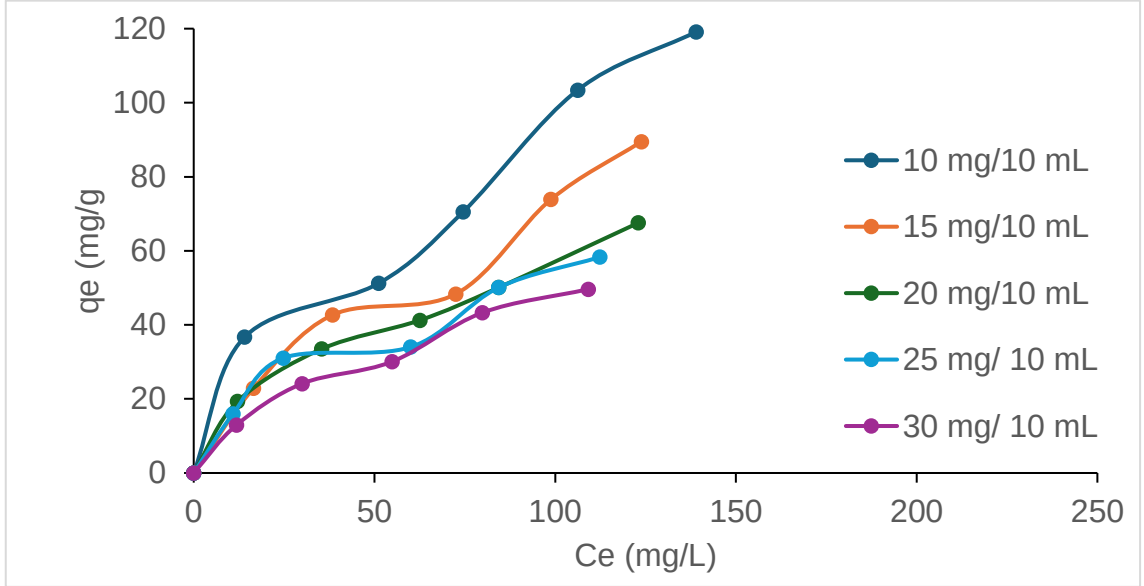
Şekil 4.29. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (illit-sitrik asit minerali)



Şekil 4.30. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (saf sepiyolit minerali)



Şekil 4.31. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (sepiyolit-H₂SO₄ minerali)

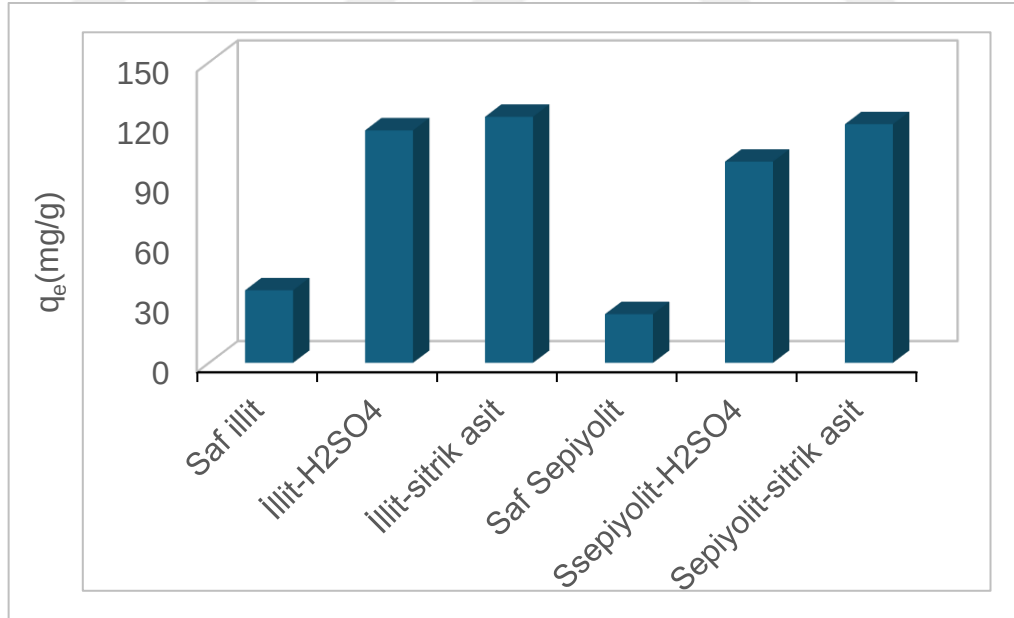


Şekil 4.32. Adsorban dozajı – başlangıç boya derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi (sepiyolit-sitrik asit minerali)

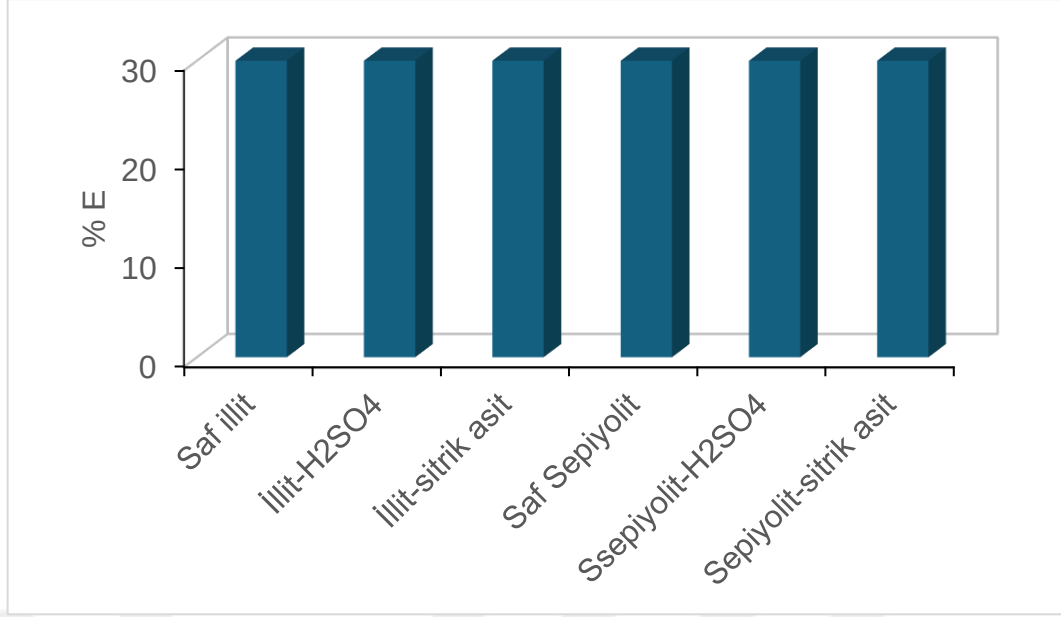
Daha önce de belirtildiği gibi tüm malzemeler ile en yüksek Kongo kırmızısı derişiminde (250 ppm) ve en düşük kil minerali dozunda (10 mg) maksimum kapasiteye ulaşılmıştır. Tüm adsorbanlar ile erişilen maksimum kapasite değerleri Şekil 4.33'te karşılaştırılmıştır. Saf illit için 36,2 mg/g, illit-H₂SO₄ için 116,0 mg/g, illit-sitrik asit için 122,8 mg/g, saf sepiyolit için, 24,1 mg/g, sepiyolit-H₂SO₄ için 100,4 mg/g, sepiyolit-sitrik

asit 119,1 mg/g sırasıyla hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasite değerleridir. Saf kil minerallerine göre modifiye edilen kil minerallerinin $q_{\max}$ değerleri hem sepiyolit için hem illit minerali için önemli ölçüde artmıştır. En yüksek verimlere her iki kil minerali için de sitrik asitle modifikasyon sonucunda ulaşılmıştır. Sülfürik asitle modifiye edilen killere ile de sitrik asitle modifiye edilmiş killere yakın maksimum kapasitelerine erişilmiştir.

Ayrıca bu malzemelerle ulaşılan en yüksek boya giderim verimleri de Şekil 4.34'te kıyaslanmıştır. Buna göre en düşük Kongo kırmızısı konsantrasyonunda (50 ppm) ve en yüksek kil minerali dozunda (30 mg) maksimum boya giderimi verimine ulaşılmıştır. Saf illit için %56,8, illit-H₂SO₄ için %85,7, illit-sitrik asit %85,8, saf sepiyolit için %38,1, sepiyolit-H₂SO₄ için %84,7, sepiyolit-sitrik asit için de %77,2 sırasıyla hesaplanan % E değerleridir. Saf kil minerallerine göre modifiye edilen kil mineralleri %E değerleri hem sepiyolit hem illit minerali için artış göstermiştir. İllit minerali için sitrik asitle modifiye olan kilin %E artışı daha fazla iken sepiyolit mineralinde sülfürik asitle modifiye olan kildeki % E artışı daha yüksektir. Ancak yine de değerler birbirine oldukça yakındır.



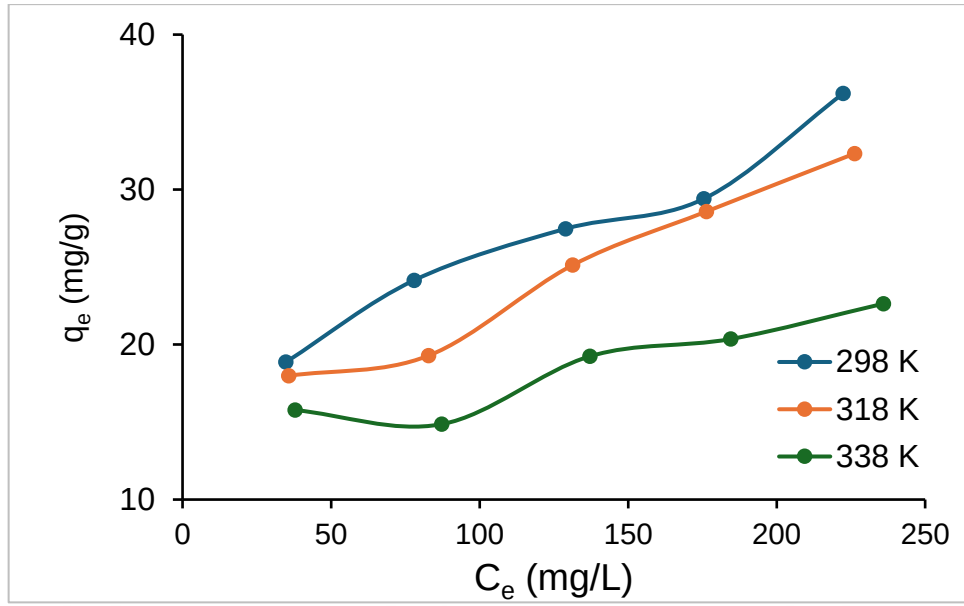
Şekil 4.33. En yüksek konsantrasyonda (250 ppm), en düşük dozda (10 mg) en yüksek q_e değerleri



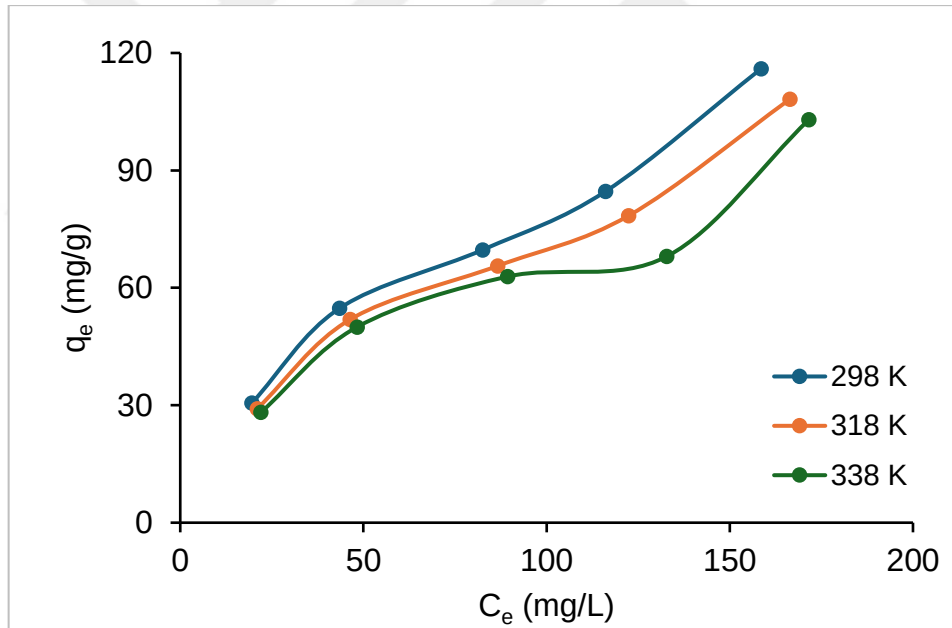
Şekil 4.34. En düşük konsantrasyonda (50 ppm), en yüksek dozda (30 mg) en yüksek % adsorpsiyon verimleri

4.6. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Analiz

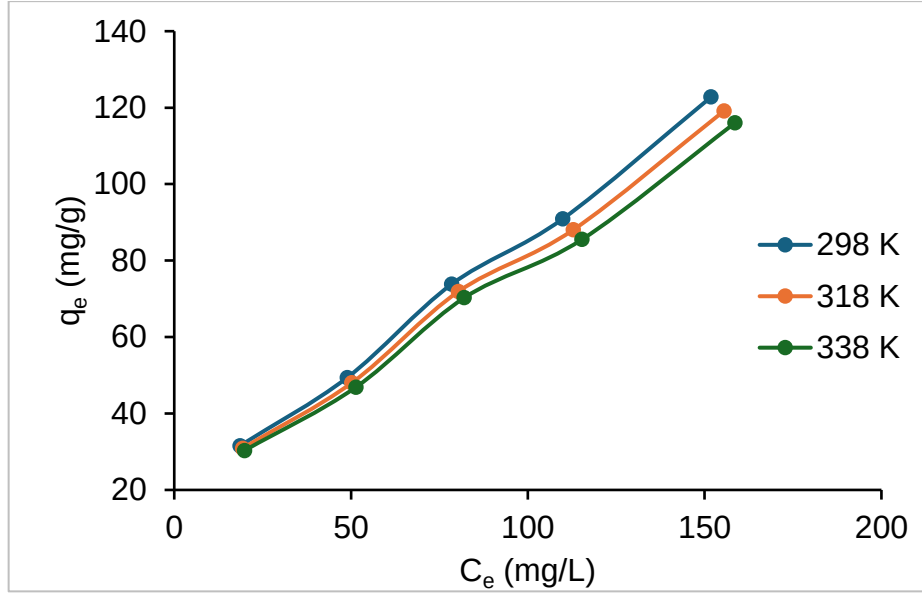
Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine tesirini gözlemlemek için 298 K, 318 K, 338 K sıcaklık değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya çözeltisi konsantrasyonları 50, 100, 150, 200, 250 ppm olarak ayarlanırken adsorban dozajı 10 mg/10 mL olarak sabit tutulmuştur. Kongo kırmızı çözeltilerinin pH değerleri değiştirilmemiş veya ayarlanmamıştır. Sonuçlar Şekil 4.35- 4.40'da verilmiştir. Görüldüğü üzere artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesi tüm malzemeler için düşüşü göstermiştir. Bunun artan sıcaklıkla birlikte adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin azalmasından kaynaklandığı tahmin edilmiştir (Altaie vd., 2023).



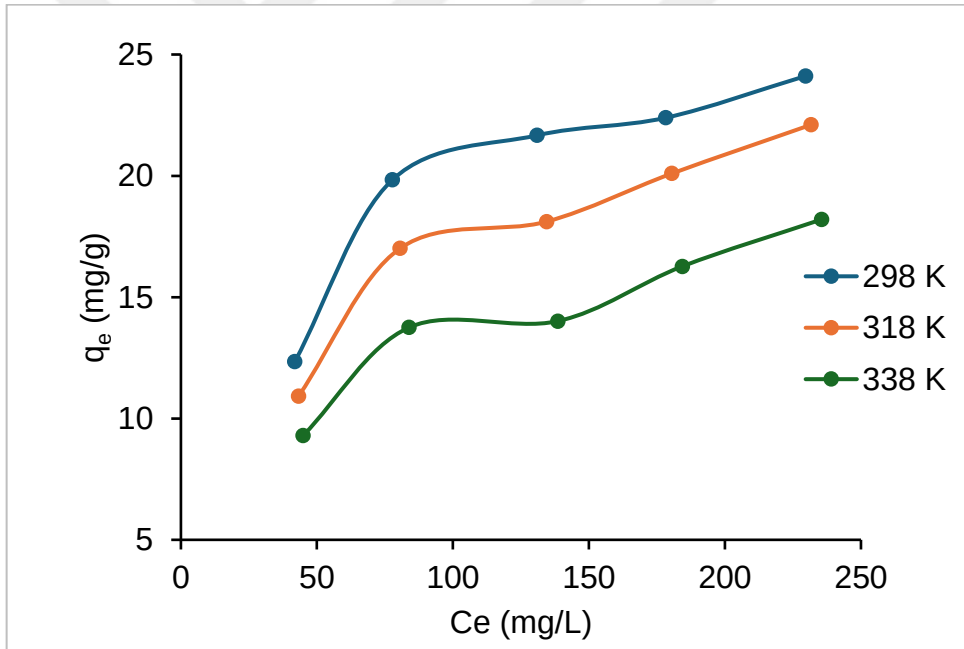
Şekil 4.35 . Sıcaklığın saf illit ile gerçekleşen adsorpsiyona etkisi



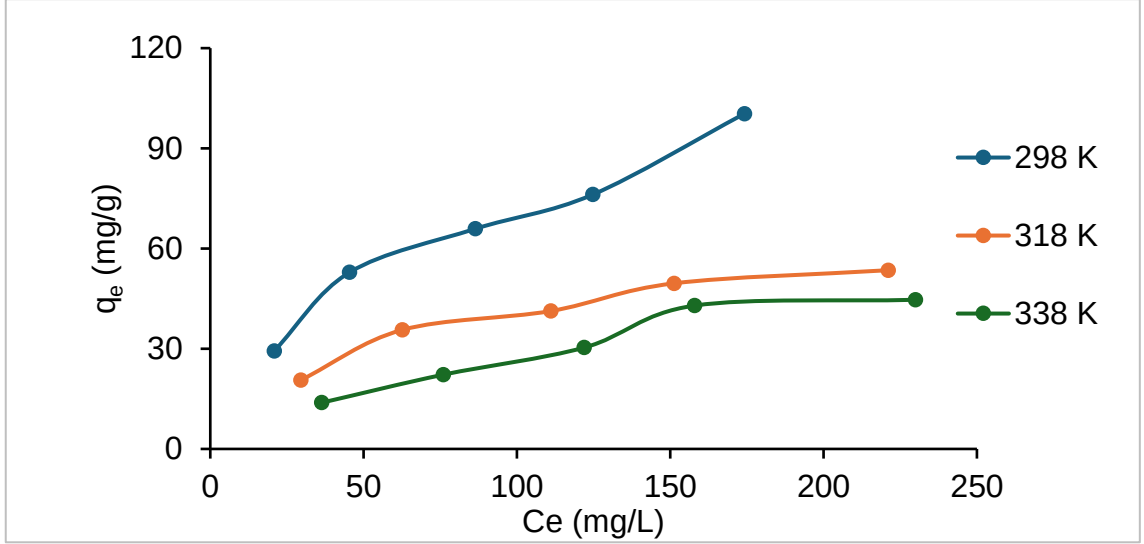
Şekil 4.36. Sıcaklığın illit- H_2SO_4 minerali ile gerçekleşen adsorpsiyona etkisi



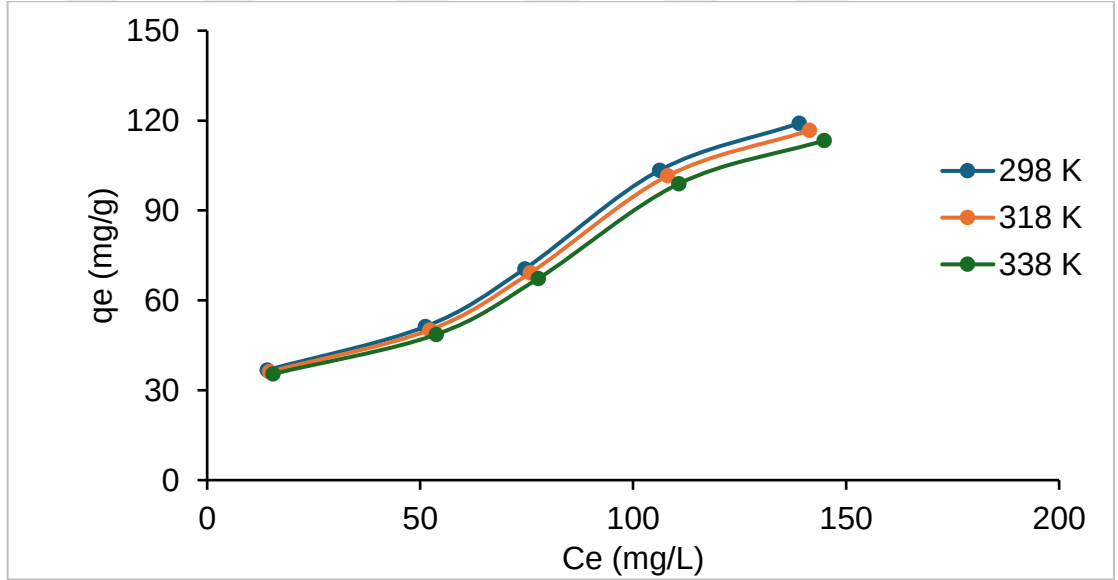
Şekil 4.37. Sıcaklığın illit-sitrik asit ile adsorpsiyona etkisi.



Şekil 4.38. Sıcaklığın saf sepiyolit ile adsorpsiyona etkisi



Şekil 4.39. Sıcaklığın sepiyolit-H₂SO₄ ile adsorpsiyona etkisi



Şekil 4.40. Sıcaklığın sepiyolit-sitrik asit ile adsorpsiyona etkisi

Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemlerine ait Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerlerindeki değişiklikler hesaplanmıştır. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafikleri ile belirlenen bu değişikliklerin genel özeti Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Serbest enerji değişimi (ΔG°) fiziksel adsorpsiyonlar için -20 ile 0 kJ/mol aralığında iken kimyasal adsorpsiyonlarda -80 ila -400 kJ/mol aralığındadır. Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) değerlerinin negatif değerlerde olması işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte (ΔG°) değerleri artsa da

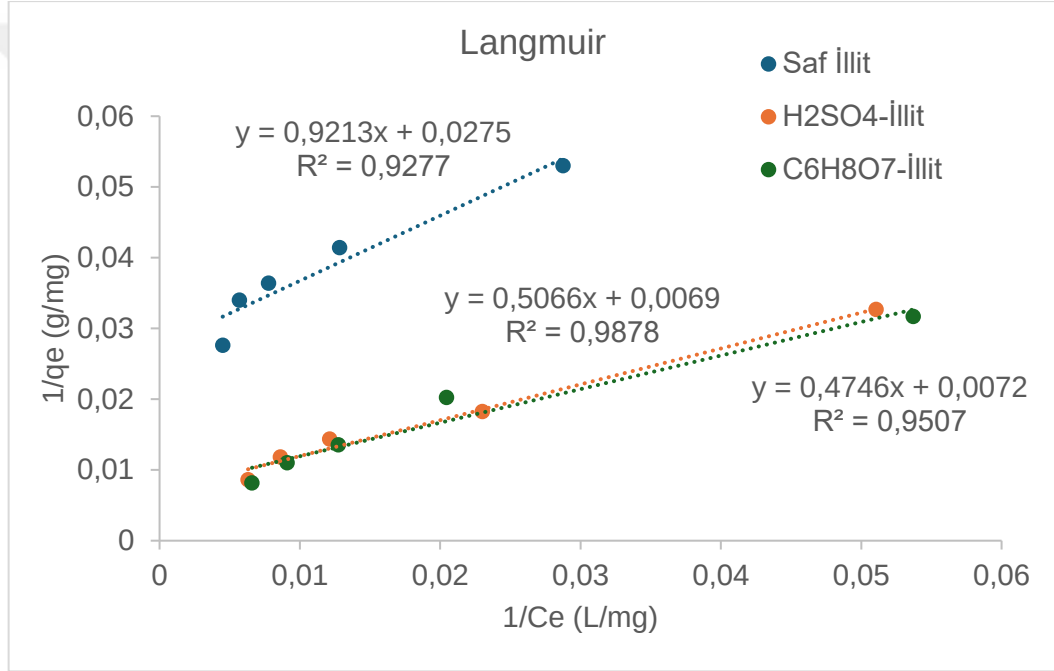
bulundukları sayısal aralıklar işlemin fiziksel kuvvetler aracılığıyla gerçekleştiğini işaret etmektedir. Sıcaklık artışıyla hidrojen bağları zayıflarken van der Waals bağları ile adsorpsiyonun kapasitesinin de düştüğü tahmin edilmektedir. Bu durumda ΔG° değerleri işlemde fiziksel veya fizikokimyasal kuvvetlerin baskın olduğunu işaret etmektedir (Juang vd., 1997). Ayrıca entalpi (ΔH°) değerlerinin negatif olması da sürecin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin olması hali fiziksel van der Waals etkileşiminin etkin olduğunu ve adsorpsiyonun ekzotermik reaksiyonla açıklandığını işaret etmektedir. Entropi (ΔS°) değerlerinin negatif veya pozitif olması katı-sıvı arayüzlerindeki düzensizliğin artışı veya azalışını göstermektedir. Saf sepiyolit ve sepiyolit sitrik asit modifikasyonundaki kil mineralinde ΔS° değeri pozitiftir bu durum katı ve sıvı ara yüzü düzensizliğinde artış olduğunu gösterirken diğer minerallerdeki ΔS° değerinin negatif olması bu düzensizliğin azaldığını ve kil minerallerinin yapısında çok önemli değişiklik olmadığını gösterir (Vimonses vd., 2009).

Çizelge 4.2. Kongo kırmızısı ile çeşitli kil minerallerinin adsorpsiyonuna dair termodinamik parametreler

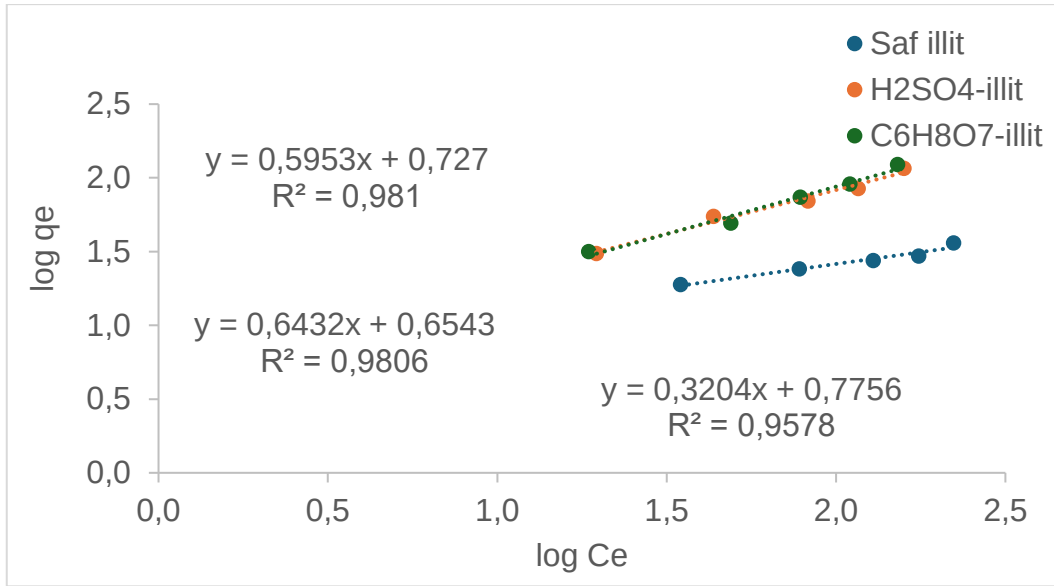
Adsorban	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	R ²
Saf Sepiyolit	298	-0,468	-0,0000083	0,042	0,9810
	318	-0,426			
	338	-0,360			
Sepiyolit-H ₂ SO ₄	298	-2,240	-24,7649118	-84,171	0,9926
	318	-1,169			
	338	-0,781			
Sepiyolit-sitrik asit	298	-3,164	3,1190802	12,173	0,5125
	318	-3,231			
	338	-4,187			
Saf illit	298	-0,691	-8,2967069	-38,219	0,9347
	318	-0,653			
	338	-0,525			
İllit-H ₂ SO ₄	298	-2,540	-4,5218183	-149768,396	0,9997
	318	-2,409			
	338	-2,321			
İllit-sitrik asit	298	-2,619	-2,1687069	-6,817	1
	318	-2,644			
	338	-2,678			

4.7. İzoterm Modeller

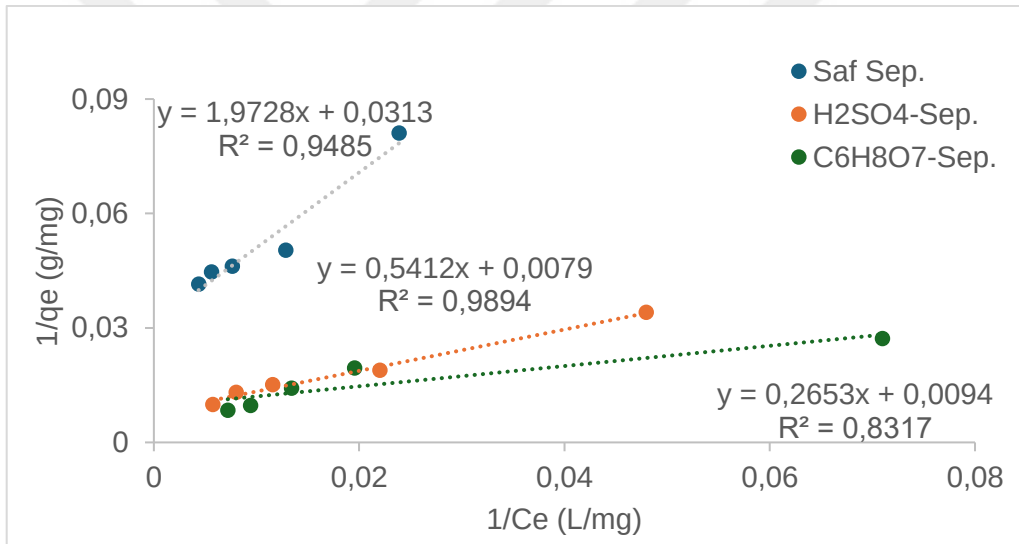
Bu tez çalışmasında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile veriler incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.41 ve 4.42 saf ve modifiye illit ile gerçekleştirilen çalışmaların Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen grafikleri göstermektedir. Aynı şekilde Şekil 4.43 ve 4.44 de sepiyolit için bu grafikleri göstermektedir. İzoterm hesaplamaları sonucunda elde edilen veriler ve parametreler de Çizelge 4.3 ve 4.4’de özetlenmiştir. Çizelgede yer alan R^2 değerleri karşılaştırıldığında Langmuir modeli daha uygun görünse de işlemin Freundlich izotermi ile de kısmen uyum içinde olduğu görülmektedir.



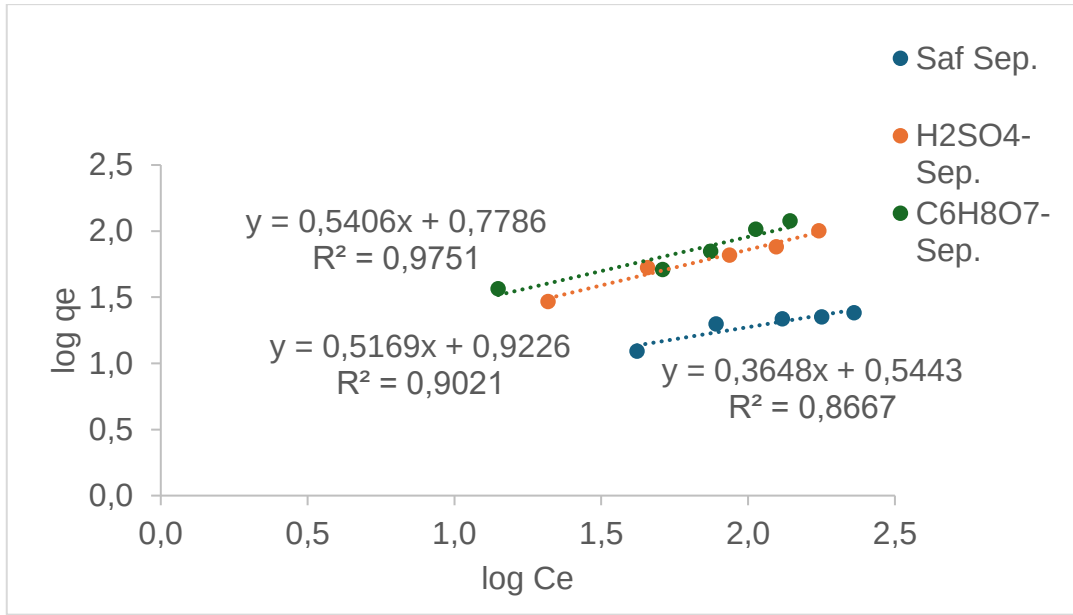
Şekil 4.41. İllit tabanlı minerallerle adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli grafikleri



Şekil 4.42. İllit tabanlı minerallerle adsorpsiyon için Freundlich izoterm modeli grafikleri



Şekil 4.43. Sepiyolit tabanlı minerallerle adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli grafikleri



Şekil 4.44. Sepiyolit tabanlı minerallerle adsorpsiyon için Freundlich izoterm modeli grafikleri

Çizelge 4.3. İllit mineralleri ile adsorpsiyon için izoterm modellerine ait parametreler

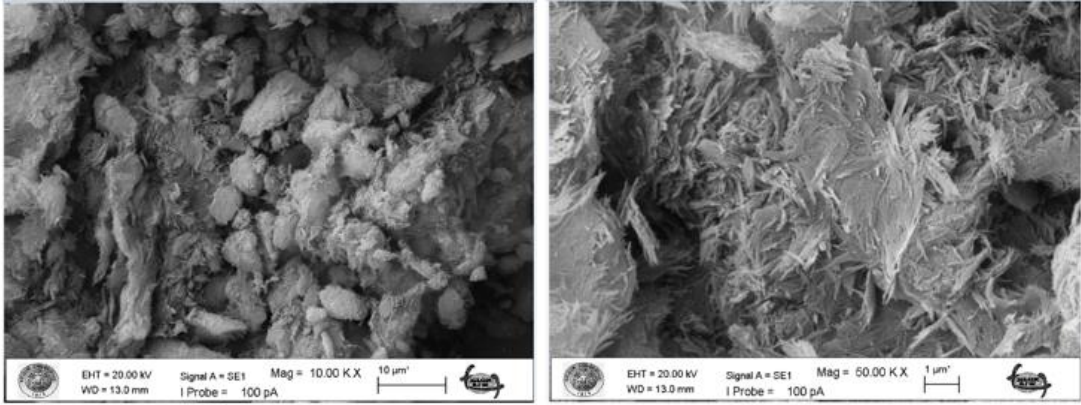
İzoterm Modelleri	Parametreler	Saf illit	İllit-H ₂ SO ₄	İllit-sitrik asit
Langmuir	q _m (mg/g)	36,36	144,93	138,89
	K _L (L/mg)	0,0298	0,0236	0,0152
	R ²	0,9277	0,9878	0,9507
Freundlich	n	3,12	1,68	1,55
	K _f (L/mg)	5,965	5,333	4,511
	R ²	0,9578	0,9810	0,9806

Çizelge 4.4. Sepiyolit mineralleri ile adsorpsiyon için izoterm modellerine ait parametreler

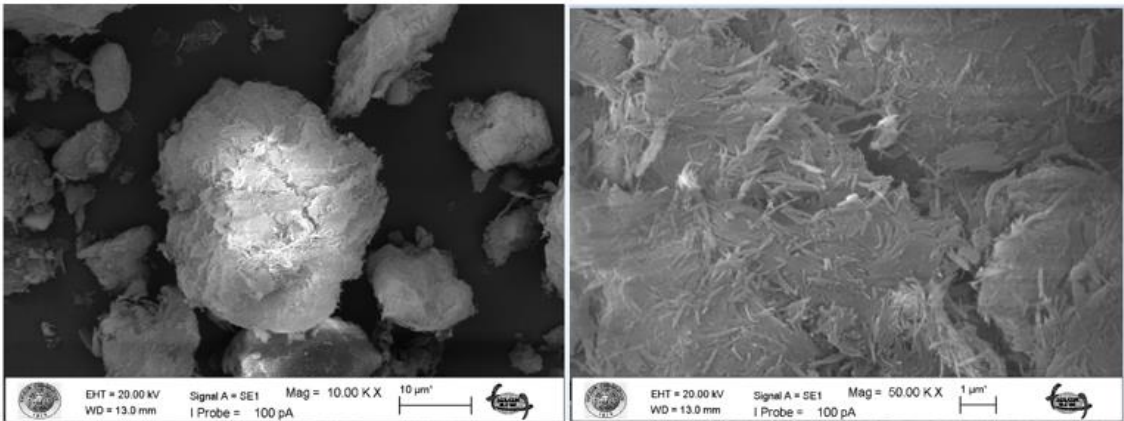
İzoterm Modelleri	Parametreler	Saf sepiyolit	Sepiyolit-H ₂ SO ₄	Sepiyolit-sitrik asit
Langmuir	q _m (mg/g)	31,95	126,58	106,38
	K _L (L/mg)	0,0159	0,0146	0,0354
	R ²	0,9485	0,9894	0,8317
Freundlich	n	2,74	1,85	1,93
	K _f (L/mg)	2,32	6,01	8,37
	R ²	0,8667	0,9751	0,9021

4.8. Karakterizasyon Çalışmaları

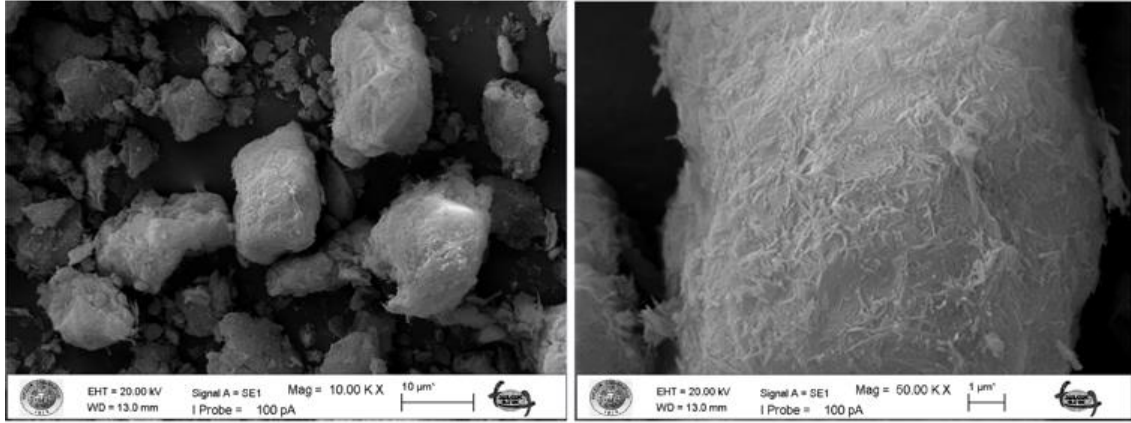
Deneylerde adsorban olarak kullanılan kil minerallerinin (saf illit, saf sepiyolit ve bunların sülfürik asit ve sitrik asitle modifiye edilmiş halleri) yüzeylerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM cihazı) ile numuneler analiz edilmiştir. Analizler Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.45- Şekil 4.50'de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde mineral yüzeylerinde oluklar ve gözeneklilikler mevcuttur. Farklı asitlerle modifikasyondan sonra yüzeydeki değişiklikler net bir şekilde görülmektedir. Saf kil minerallerinde yüzeyler daha pürüzsüz iken asitle modifikasyondan sonra yüzey pürüzlülük kazanmış, lifli yapı artmış ve adsorpsiyon için daha uygun bir yüzey elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak da adsorpsiyon verimleri artmıştır (Sun vd., 2017).



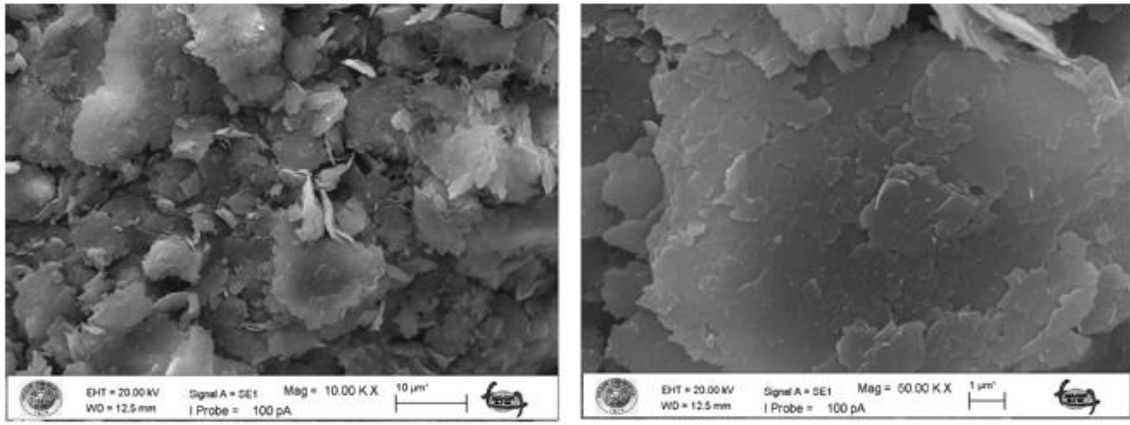
Şekil 4.45. Saf illit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)



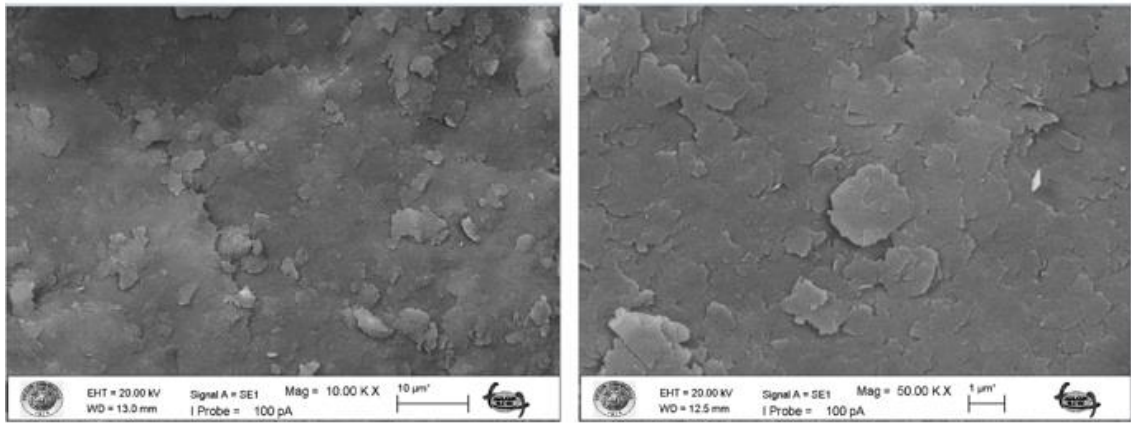
Şekil 4.46. İllit-H₂SO₄ SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)



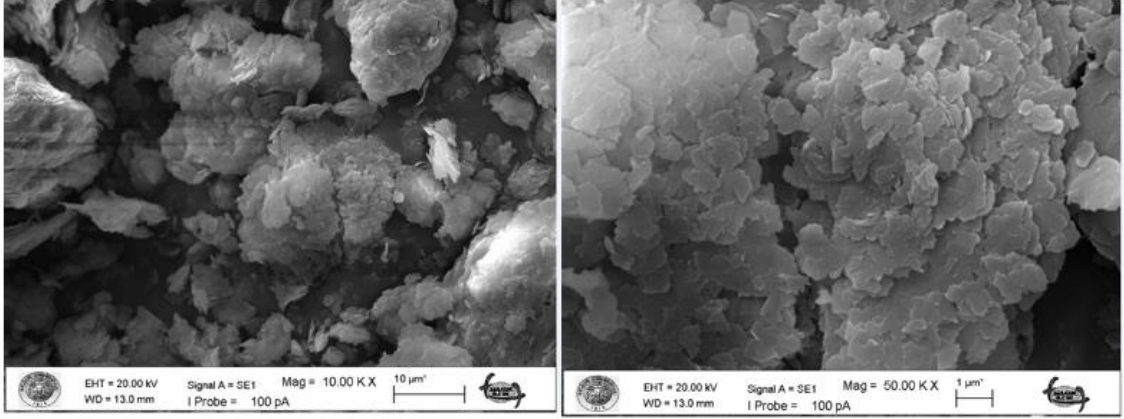
Şekil 4.47. İllit-sitrik asit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)



Şekil 4.48. Saf sepiyolit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)



Şekil 4.49. Sepiyolit-H₂SO₄ SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)



Şekil 4.50. Sepiyolit-sitrik asit SEM görüntüleri (Mag; 10.00 K X, Mag, 50.00 K X)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu yüksek lisans tezinde, asitle modifiye edilmiş illit ve sepiyolit doğal kil minerallerinin Kongo kırmızı boyasının sulu ortamlardan uzaklaştırması sırasında adsorban olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Çalışmaya adsorpsiyon verimini en yüksek düzeyde artıracak asidin belirlenmesi ile başlanmıştır. Modifikasyon işlemleri hem mineral asitler hem de organik asitler kullanılarak gerçekleştirilmiş, iki gruptan adsorpsiyon verimini en çok artıran asit belirlenmiştir. Ön denemelerde mineral asitlerden nitrik, sülfürik, hidroklorik ve fosforik asit test edilmiştir. Bunun yanı sıra sitrik, formik, propiyonik ve asetik asit de değerlendirilen organik asitler olmuştur. En yüksek adsorpsiyon verim artışına sülfürik asit ve sitrik asit modifikasyonu sonucu erişilmiştir. Saf illit adsorpsiyon verimi %26,5 iken sülfürik asit modifiyesi ile bu değer %73 değerine, sitrik asitle modifiye sonrası %74,5'e ulaşmıştır. Saf sepiyolit adsorpsiyonu ile verim %19 iken, sülfürik asitle modifiye sonrası % 66'ya ve sitrik asitle işlem sonrası ise % 67,5'e ulaşmıştır. Sonuçlar ışığında adsorpsiyon denemelerine modifiye edilmemiş, yani saf sepiyolit ve illit mineralleri ile ve sülfürik asit veya sitrik asitle modifiye edilmiş sepiyolit ve illit minerali numuneleri ile devam edilmiştir.

Adsorpsiyon verimine çözeltinin pH değerinin etkisi, Kongo kırmızısı çözeltisinin başlangıç pH değerinin pH 6,7,8,9 ve 11'e ayarlanması ile incelenmiştir. En yüksek verime pH 6'da erişilse de çözeltinin doğal pH değeri olan pH 8'de ulaşılan verim ile arada çok büyük fark olmadığı gözlenmiştir. Boya çözeltisi stabilitesinin düşük olması sebebiyle adsorpsiyon deneyleri pH 8'de gerçekleştirilmiştir. Anyonik bir boya olan Kongo kırmızısının kil mineralleri üzerine adsorpsiyonu daha yüksek pH'ta çok azalmıştır. pH 6'dan düşük değerlerde ise çözeltinin rengi kırmızıdan maviye dönmüştür.

Adsorpsiyona temas süresi etkisi incelenmiş ve 240 dakikaya kadar adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit-sepiyolit minerali ile 120 dakikada dengeye ulaşılırken saf illit 180 dakikada dengeye gelmiştir. Bu sebeple adsorpsiyon deneylerinin 180 dakika boyunca karıştırılması uygun görülmüştür. İşlem ile en uyumlu kinetik modelin belirlenmesi için kinetik veriler kullanılarak görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri için hesaplamalar yapılmış ve grafikler çizilmiştir. En uygun modelin belirlenmesi için R^2 değerleri karşılaştırılmış, buna göre

tüm şartlarda en yüksek R^2 değerlerine görünür ikinci derece kinetik model ile ulaşılmıştır.

Tez kapsamında başlangıç Kongo kırmızısı konsantrasyonu ve adsorban dozajının adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. q_e 'ye karşı C_e grafikleri çizilmiş, Kongo kırmızısı konsantrasyonu ile q_e değeri artış göstermiş adsorban dozajı ile azalmıştır. Adsorpsiyon verimi ise Kongo kırmızısı konsantrasyonu ile azalmış adsorban dozajı ile artmıştır. En yüksek kapasite, q_e değerleri sırasıyla saf illit için 36,2 mg/g, illit- H_2SO_4 için 116,0 mg/g, illit-sitrik asit için 122,8 mg/g, saf sepiyolit için, 24,1 mg/g, sepiyolit- H_2SO_4 için 100,4 mg/g, sepiyolit-sitrik asit 119,1 mg/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek adsorpsiyon verimleri (%E) değerleri sırasıyla saf illit için %56,8, illit- H_2SO_4 için %85,7, illit-sitrik asit %85,8, saf sepiyolit için %38,1, sepiyolit- H_2SO_4 için 84,7, sepiyolit-sitrik asit için de %77,2 olarak hesaplanmıştır.

Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisini görmek için 298 K, 318 K, 338 K sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya çözeltisi derişimleri 50 ile 250 ppm arsında değıştirilmiş, adsorban dozajı 10 mg olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık artışıyla q_e değerleri ve adsorpsiyon verimleri düşmüştür. Termodinamik veriler sürecin ekzotermik olarak geliştiğini göstermiş, Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) negatif değerlere sahip olması işlemin kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve ilgili modellere ait parametreler incelendiğinde Langmuir modeli ile nispeten daha yüksek R^2 değerlerine ulaşılsa da sürecin Freundlich izotermi ile de kısmen uyum sağladığını gösteren sonuçlar elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

Tez kapsamındaki bulgular sitrik asit ve sülfürik asitle modifiye edilen killerin endüstriyel uygulamalarda da test edilebileceğini göstermiştir. İllit minerali ile modifikasyon çalışmalarına literatürde çok rastlanmamıştır. Ayrıca illit mineralinin alternatif kullanımları üzerine araştırmalar yapılması da faydalı olacaktır. Modifiye edilmiş kil mineralleri kullanılarak tekstil endüstrisinde kullanılan ve atık suya karıştığında toksik etkileri olan diğer anyonik boya ların giderim ve adsorpsiyon çalışmalarının yapılması da önerilmektedir. Sular için yine tehdit oluşturabilecek ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması için benzer çalışmaların gerçekleştirilmesinin fayda sağlayabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adeyemo, A.A., Adeoye, I.O., Bello, O.S., vd., 2015, Adsorption of dyes using different types of clay: A review, *Applied Water Science*, 210-5487.
- Afroz, R., Masud, M.M., Akhtar, R., Duasa, J., 2015, Water Pollution Challenges and Future Direction for Water Resource Management Policies in Malaysia, *Environment and Urbanization Asia*, 5(1) 63–81.
- Akalın, H.A. 2023, Prusya Mavisi ile Modifiye Edilmiş Vermikülit Manyetik Nanopartiküllerin Sezyum Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 50-52.
- Altaie, O.T.S., Zeidan, H., Karakaya N., Karakaya, M., Marti, M.E., 2023, Removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto illite clay, *Desalination and Water Treatment*, 310 226-237.
- Aung, vd., 2014 Science Effect of the morphology of synthetic kaolinites on their sorption properties, *Journal of Colloid and Interface*, 443, 177-186
- Aydoğmuş, R., 2019 Zenginleştirilmiş Malatya-Pütürge Pirofillit Cevherinin Alümina Üretimi İçin Aktifleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, 1-3.
- Azizian, S., 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 47–52.
- Barrow, G.M., 1996, Physical Chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston, 220-245.
- Barton, C.D., Karathanasis, A.D., 2002. Clay minerals. R. Lal, Encyclopedia of Soil Science (276-280). New York, USA, Marcel Dekker.
- Bhattacharyya K.G., ve Gupta S.S., 2005. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277 1–3 191-200.
- Bhattacharyya K.G., ve Gupta S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 140 114–131.
- Bish, D.L., 2006, Handbook of Clay Science, 1, Elsevier, USA, 1097–1112.
- Bleam, W.F., 2012, Soil and Environmental Chemistry, Elsevier, USA, 85-116.
- Bruno, M., Prencipe M, Valdre G., 2006, Ab initio quantum-mechanical modeling of pyrophyllite $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$ and talc $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ surfaces, original paper, *Phys Chem Minerals* 33: 63–71.
- Christidis, G.E, Chrysikos, G.D., Derkowski, A., Dohrmann, R., Eberl, D.D., Joussein, E., Kaufhold, S., 2023, Methods for determination of the layer charge of smectites: a critical assessment of existing approaches, *Clays Clay Miner.*, 71, 1:25–53,
- Clavijo, C., Osma, J.F., 2019, Functionalized Leather: a Novel and Effective Hazardous Solid Waste Adsorbent for the Removal of the Diazo Dye Congo Red from Aqueous Solution. *Water*, 11 1906 1-17.
- Dereli, E., 2018. Tekstil ve kâğıt yapılı kompozit uygulamalar ve sanatsal çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Enstitüsü*, İzmir, 14-15.
- Duffin, C., 2006, Silicate Minerals, Green, D., *BMS Occasional Paper*, 21, 3-39.
- Dutta, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Roy, D., Chatterjee, S., Chakraborty, A., Banerjee, D., Ganguly, A., Nanda, S., Rajak, P., 2024, Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353 120103, 2-18.

- Elgarahy, A.M., Elwakeel, K.Z., Mohammad, S.H., Elshoubaky, G.A., 2021, A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process, *Cleaner Engineering and Technology*, 4 100209, 1-13.
- Emmerich, K., 2013, Full Characterization of Smectites, *Developments in Clay Science*, 5, 381-404,
- Fil, B.A., Korkmaz, M., Özmetin, C., 2015. Application of nonlinear regression analysis for methyl violet (mv) dye adsorption from solutions onto illite clay, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37, 991–1001,
- Firoozi, A.A., Firoozi, A.A., Baghini, M.S., 2016, A review of clayey soils, *Asian Journal of Applied Sciences* 4 1319-1330.
- Genedya, M., Stormontb, J., Matteoc, E., Tahad, M.R., 2014, Examining epoxy-based nanocomposites in wellbore seal repair for effective CO₂ sequestration, *Energy Procedia*, 63 5798 – 5807.
- Ghadiri, M., Chrzanowski, W., Rohanizadeh, R., 2014, Biomedical applications of cationic clay minerals, *RSC Advances*, 5, 29467–29481.
- Harsh, J. 2005, Amorphous Materials. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 64–71.
- Hemmati, M., Alireza, A., Mehrorang, G., 2017, Chemometric assisted sonochemical dyes adsorption in ternary solutions onto Cu nanowires loaded on activated carbon, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76, 115-125
- Juang, R. S., Wu, F. C., Tseng, R. L. 1997, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Environmental Technology*, 18(5), 525–531.
- Kabay, E., 2002, Yeni o,o'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Pamukkale, 28-30.
- Kahraman, S., 2008, Bir simektit mineralinin kristallliği, yüzey alanı ve gözenekliliği üzerine asit aktivasyonunun etkisi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara,
- Karabulut, H., Kalpaklı, Y., 2022, Sepiyolit cevherinin genel özellikleri ve ısı davranışı, *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10, 1, 249-273.
- Karakaya M, Karakaya N., 2011, Sistematik mineraloji, 3, *Bizim Büro Basımevi*, Ankara, 168-169.
- Karakaya, M., 2006, Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri, *Bizim Büro Basımevi*, Ankara, 166-169.
- Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I., 2012, Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution, *Applied Clay Science* 69 58–66.
- Kishor, R., Purchase, D., Saratale G.D., Saratale, R.G., Ferreira L.F.R., Bilal M., Chandra R., Bharagava, R.N., 2021, Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 105012, 1-13.
- Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 6 3 41-56.
- Lazaro, B.B., 2015. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance, *Real Academia de Ciencias. Zaragoza*, 70: 1-33.
- Li, Y., Hou, D., Ding, X., Kang, X., Liu, O., vd., 2023, Influence of coal-measure kaolinite with different types on the preparation of kaolinite nanotube, *Applied Clay Science* 246 107179 1-12 .
- Luo, W., Fukumorib, T., Guob, B., Osseo-Asareb, K., Hirajimab, T., Sasakib, K., 2017, Effects of grinding montmorillonite and illite on their modification by dioctadecyl dimethyl ammonium chloride and adsorption of perchlorate, *Applied Clay Science*, 146 325-333.

- Marcos, C., Elles, A., Ruiz-conde, A., Sánchez-soto, J., Blanco, J.A., 2003, Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases, *Mineralogical Magazine*, 67(6), 1253–1268.
- Mukherjee, S., The science of clays: applications in industry, engineering and environment, *Capital Publishing Company*, 24-30
- Neto, V., Raulino, G., Freire, P., Silva, M., Nascimento, R., 2013, A book on ion exchange, adsorption and solvent extraction, *Nova Science Publishers, Inc.*, 24-31.
- Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., Guerrero-Coronado, R.M., Jacobo-Azuara, A., Aragon-Piña, A., 2011, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto sepiolite, *Adsorption Science & Technology* 29 6 569-584
- Patra, K., Mittal, V.K., Bera, S., Sengupta, A., Sahu, A., Valsala, T., Sathe, D., Bhatt, R., 2024. Role of Mg^{2+} and K^{+} ions in retention of radio-cesium ($^{137}Cs^{+}$) in vermiculite clay, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 13 100411, 1-9.
- Pellenz, L., Oliveira, C.R.S., Júnior, A.F.H.S., Silva, L., Souza, A.G.U.S., Borba, F.H., Silva, A., A, 2023, A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials, *Separation and Purification Technology*, 305 122435, 1-16.
- Ruthven, D.M., 2008, Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids, *Separation Technology, USA*, 3-39.
- Qin, X., Zhao, J., Wei, R., Xu, X., He, M., 2022, Mechanical properties of pyrophyllite under the coupling of high temperature-pressure: A first-principle study, *Applied Clay Science* 228 106613, 1-13.
- Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Siengchin, S., 2024, Efficient removal of dyes, heavy metals and oil-water from wastewater using electrospun nanofiber membranes: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 59 104983 1-14.
- Regazzoni A., 2020, Adsorption kinetics at solid/aqueous solution interfaces: On the boundaries of the pseudo-second order rate equation, *Colloids and Surfaces A*, 585 124093
- Rehman, S., Javaid, S., Shahid, M., Gul, I.H., Rashid, B., Szczepanski, C., Naveed, M., Curley, S.J., vd., 2022 Polystyrene-Sepiolite Clay Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties, *Polymers*, 14 3576 1-15.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y., Guggenheim, S., Koval, P., Müller, G., Neiva, A., Robert, J., 1998, Nomenclature of the micas, *Clays and Clay Minerals*, 46, 5, 586-595.
- Saleh, T.A., 2022, Surface Science and Adsorbent and Nano-adsorbent, Springer, 34 39-64
- Sanchez-Martín, M.J., Dorado, M.C., Hoyo, C., Rodríguez-Cruz, M.S., vd., 2007. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of Hazardous Materials*, 150 115–123.
- Sarikaya, Y., Önal, M., Pekdemir, A.D., 2020, Kinetic and thermodynamic approaches on thermal degradation of sepiolite crystal using XRD-analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 140:2667–2672.
- Schoonheydt, R.A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., Gangas, N., 1999. Pillared clays and pillared layered solids, *Pure Appl. Chem.*, 71, 12, pp. 2367-2371,
- Schulze, D.G., 2005. Clay minerals, *encyclopedia of soils in the environment*, Purdue University, West Lafayette, USA, 246-254.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., Najafabadi, B., 2006, Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 287 182–190.
- Siddiqui, S.I., Allehyani, E.S., Al-Harbi, S.A., Hasan, S., Abomuti, A.M., Rajor, H.K., Oh, S., 2023, Investigation of congo red toxicity towards different living organisms, *Processes*, 11 807
- Sparks, D.L., Singh, B., Siebecker, M.G., 2003, Environmental soil chemistry, 43–73.

- Sule, R., Sigalas, I., 2018, Effect of temperature on mullite synthesis from attrition-milled pyrophyllite and α -alumina by spark plasma sintering, *Applied Clay Science*, Pages 288-296.
- Sun, K., Shi, Y., Chen, H., Wang, X., Li, Z., vd., 2017, Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water, *Journal of Hazardous Materials*, 323 567-574.
- Theng, B. K. G. 2012, Developments in Clay Science, 4, 3–45.
- Toor, M., Jin, B., 2012. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal* 187 79-88
- Uğurlu, M., 2009, Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119 276–283.
- Vimonsees vd., 2009, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, 148 354–364.
- Wang W., Wang, A., 2018, Handbook of ecomaterials, springer international publishing AG China, 1-58.
- Wordena, R.H., Griffiths, J., Wooldridge, L.J., Utleya, J.E.P., Lawan, A.Y., Muhammeda, D.D., Simona, N., Armitagea, P.J., 2020. Chlorite in sandstones, *Earth-Science Reviews*, 204 1031 05, 1-38
- Yonar S., Ugwu, E.I., Sabah, E., 2020, Modelling and optimization of sepiolite activation with citric acid using factorial experimental design and response surface methodology, *Silicon*, 13:2185–2194.
- Zhang, K., Xu, J., Wang, K.Y., Cheng, L., Wang, J., Liu, B., 2009. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification, *Polymer Degradation and Stability*, 94 2121-2127.
- Zhang, S., Liu, Q., Cheng, H., Zeng, F., 2015, Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide. *Applied Surface Science*, 331, 234-240.
- Zhang, T., Wang, W., Zhao, Y., Bai, H., Wen, T., Kang, S., Song, G., Song, S., Komarneni, S., 2021, Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites, *Chemical Engineering Journal*, 420 12757