

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**VERMİKÜLİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR  
MADDENİN UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE AYDIN**

**DENİZLİ, 2023**

**T.C.**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**VERMİKÜLİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR  
MADDENİN UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE AYDIN**

**DENİZLİ, 2023**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**MERVE AYDIN**

# ÖZET

**VERMİKÜLİT KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDENİN  
UZAKLAŞTIRILMASI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MERVE AYDIN  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ARZU YAKAR)  
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. JALE GÜLEN)  
DENİZLİ, 2023**

Bu çalışmada ham vermikülit (RV) ve ısıtılmış vermikülit (EV) adsorban olarak kullanılmıştır. RV örneğinin tanımlamasını yapabilmek için bir dizi karakterizasyon analizleri yapılmıştır. X-Işınları Floresans (XRF) yöntemi kullanılarak yapılan analizin sonucunda, RV örneğinin kompozisyonu hakkında bilgiler elde edilmiştir. X-Işın Kırınım (XRD) yöntemi ile RV numunesinden elde edilen XRD deseninde gözlemlenen pikler vermikülitin T-O-T yapısında olduğunu ve tabakalar arasında suyun varlığını doğrulamıştır. Ayrıca yapıda mika ve potasyum feldispat varlığını da göstermiştir. Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile RV ve EV numunelerinin yüzey alanları sırasıyla 2,90 m<sup>2</sup>/g ve 2,89 m<sup>2</sup>/g olarak saptanmıştır. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile RV ve EV için BJH adsorpsiyon gözeneklerinin kümülatif yüzey alanları sırasıyla 2,25 m<sup>2</sup>/g ve 3,04 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. RV ve EV adsorbanlarının mikro gözeneklere sahip olduğu tespit edilmiştir. RV ve EV örneklerinin morfolojik analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alınan görüntülerde, her iki adsorbanın plakalı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Her iki adsorban malzemenin sulu çözeltiden bir tekstil boyası olan Maxilon® Blue GRL (%300) (MBG) uzaklaştırma davranışları değişen başlangıç boya derişimi, zaman, pH ve sıcaklık şartları altında incelenmiştir. Oda sıcaklığında maksimum 20 mg/L boya derişimde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri RV için 4,44 mg/g iken EV için 5,97 mg/g'dır. Maksimum boya giderim değeri pH 7,0'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelemesinde, adsorpsiyon olayının yalancı birinci dereceden kinetikle ilerlediği ortaya koyulmuştur. Termodinamik değerlendirmesinde ise adsorpsiyon olayının kendiliğinden oluştuğu ve ısı alarak ilerlediği yani endotermik özellikli olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan adsorpsiyon izotermi değerlendirmesinden adsorpsiyon olayının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu anlaşılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Ham Vermikülit (RV), Isıtılmış Vermikülit (EV), Adsorpsiyon, Maxilon® Blue GRL (%300)

# ABSTRACT

## REMOVING DYEING FROM AQUEOUS SOLUTION USING VERMICULITE

MSC THESIS

MERVE AYDIN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. ARZU YAKAR)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. JALE GÜLEN)

DENİZLİ, 2023

In this study, raw vermiculite (RV) and expanded vermiculite (EV) were used as adsorbent. The series of characterization analyzes were performed for identification of the samples. As a result of the analysis by using the X-Ray Fluorescence (XRF) method, information about the composition of the RV sample was obtained. The peaks observed in XRD pattern which was obtained from the RV sample with X-Ray Diffraction (XRD) method confirmed that the T-O-T structure of the vermiculite and the presence of water between the layers. Moreover, it also showed the presence of mica and potassium feldspar in the structure. The surface areas of the RV and EV samples were determined as 2,90 m<sup>2</sup>/g and 2,89 m<sup>2</sup>/g, respectively with the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. The cumulative surface areas of BJH adsorption pores for RV and EV were determined by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method as 2,25 m<sup>2</sup>/g and 3,04 m<sup>2</sup>/g, respectively. It has been determined that RV and EV adsorbents have micropores. Morphological analysis of RV and EV samples was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM). The plate structure was seen in the taken images for both adsorbents. The Maxilon® Blue GRL (300%), a textile dye, removal behavior of both adsorbent materials from aqueous solution was investigated under varying initial dye concentration, time, pH and temperature conditions. The maximum adsorption capacity values were obtained at a maximum dye concentration of 20 mg/L at room temperature as 4,44 mg/g for RV and 5,97 mg/g for EV. The maximum dye removal value was obtained at pH 7,0. In the adsorption kinetics studies, it was revealed that the adsorption process proceeds with pseudo-first order kinetics. In the thermodynamic evaluation, it was concluded that the adsorption phenomenon occurs spontaneously and proceeds by taking heat, which has endothermic properties. From the adsorption isotherm evaluation, it was understood that the adsorption phenomenon complied with the Langmuir adsorption isotherm.

**KEYWORDS:** Raw Vermiculite (RV), Heat Treated Vermiculite (EV), Adsorption, Maxilon® Blue GRL (300%) (MBG)

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR BİLGİLERİ</b> .....	<b>2</b>
2.1 Adsorpsiyon .....	2
2.1.1 Adsorpsiyon Türleri.....	3
2.1.2 Adsorpsiyon Faktörleri.....	4
2.1.3 Adsorban Özellikleri.....	4
2.1.4 Adsorban Türleri.....	5
2.1.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	5
2.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği.....	8
2.1.7 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	9
2.2 Kil Minerali .....	11
2.2.1 Kil Minerallerinin Yapısı ve Kimyasal Bileşimi.....	11
2.2.2 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	12
2.2.3 Kil Minerallerinin Modifikasyonu.....	13
2.3 Vermikülit.....	13
2.3.1 Vermikülitin Özellikleri.....	15
2.3.2 Vermikülitin Kullanım Alanları.....	17
2.3.3 Genleştirilmiş Vermikülit Üretim Metodu.....	17
2.4 Adsorpsiyon ile İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	18
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>23</b>
3.1 Çalışmada Kullanılan Boyar Madde .....	23
3.2 Çalışmalarda Kullanılan Adsorbanlar.....	24
3.3 Deneyde Kullanılan Cihazlar .....	24

3.4 Spektrofotometre Kalibrasyonu .....	24
3.5 Karakterizasyon.....	24
3.6 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	25
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>27</b>
4.1 Karakterizasyon.....	27
4.1.1 XRD ve XRF Analizi.....	27
4.1.2 SEM Analizi.....	28
4.1.3 BET Analizi.....	29
4.1.4 FTIR Analizi.....	30
4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	31
4.2.1 Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi.....	31
4.2.2 Adsorpsiyona Boya Derişiminin ve Zamannın Etkisi.....	32
4.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği.....	37
4.2.4 Ortam pH'ın Boya Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	39
4.2.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	40
4.2.6 Boya Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	43
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>50</b>
<b>8. EKLER.....</b>	<b>57</b>
EK A .....	57
<b>9. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>58</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 2.1: Adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon.....	2
Şekil 2.2: Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış şekli.....	6
Şekil 2.3: Freundlich izoterminin grafikte gösterim şekli.....	7
Şekil 2.4: Tetrahedral yapı ve ağları (a-b), oktahedral yapı ve ağları (c-d).....	12
Şekil 2.5: Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	12
Şekil 2.6: Vermikülit mineralinin görünümü.....	14
Şekil 2.7: Vermikülitin kristal yapısı.....	14
Şekil 2.8: Genleştirilmiş vermikülit.....	16
Şekil 2.9: Ham vermikülit (soldaki tane), 800-1100 °C ısıtılarak elde edilen genleştirilmiş vermikülit (sağdaki tane).....	16
Şekil 3.1: Maxilon® Blue GRL (%300) açık formülü.....	23
Şekil 3.2: Maxilon® Blue GRL (%300) görünümü.....	23
Şekil 3.3: Organik Madencilik A. Ş.'den temin edilen ham vermikülit.....	24
Şekil 4.1: Ticari ham vermikülit numunesine ait XRD deseni .....	28
Şekil 4.2: a) Ham vermikülit b) Isıl işlem görmüş vermikülitin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.3: Ham (mavi) ve ısıl işlem görmüş (turuncu) vermikülitin FTIR spektrumları.....	30
Şekil 4.4: Ham vermikülitin 25 °C'deki adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi.....	32
Şekil 4.5: Isıl işlem görmüş vermikülitin 25 °C'deki adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi.....	33
Şekil 4.6: a) Ham ve b) Isıl işlem görmüş vermikülit örneklerinin boya adsorpsiyonu sonunda elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları.....	34
Şekil 4.7: Adsorpsiyon sonrası ham (mavi) ve ısıl işlem görmüş (turuncu) vermikülit numunelerinin FTIR spektrumları.....	36
Şekil 4.8: a) Ham ve b) Isıl işlem görmüş vermikülitin boya adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	39
Şekil 4.9: Ham vermikülit- sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 4.10: Isıl işlem görmüş vermikülit- sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 5.1: a) Ham vermikülit b) Isıl işlem görmüş vermikülit adsorpsiyon sonrası görüntüleri (55 °C ve 20 mg/L).....	49
Şekil A.1: Maxilon® Blue GRL (%300) için kalibrasyon eğrisi.....	57



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 2.1: Ham ve genleştirilmiş vermikülitlerin tane boyu dağılımı ve yoğunluklarına göre sınıflandırılması.....	15
Tablo 2.2: Genleştirilmiş vermikülit özellikleri.....	16
Tablo 2.3: Maxilon Blue GRL boyası ile yapılmış çalışmalar.....	21
Tablo 4.1: Ham vermikülitin kimyasal bileşimi.....	27
Tablo 4.2: Ham ve ısıtma işlem görmüş vermikülitin yüzey alanı ve gözeneklilik verileri.....	29
Tablo 4.3: Ham ve ısıtma işlem görmüş vermikülitin adsorban miktarı.....	31
Tablo 4.4: Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik denklemlerindeki parametre bilgileri.....	37
Tablo 4.5: Ham vermikülit ve ısıtma işlem görmüş vermikülit için Langmuir izoterm verileri.....	41
Tablo 4.6: Ham vermikülit ve ısıtma işlem görmüş vermikülit için Freundlich izoterm verileri.....	41
Tablo 4.7: Ham Vermikülit ve ısıtma işlem görmüş vermikülitin adsorpsiyon termodinamik grafiğine ait denklem verileri.....	44
Tablo 4.8: Ham vermikülit ve ısıtma işlem görmüş vermikülit için termodinamik parametre değerleri.....	45

## SEMBOL LİSTESİ

<b>q</b>	:	Birim adsorplayıcının adsorpladığı madde kapasitesi (mg/g)
<b>V</b>	:	Çözeltinin hacmi (ml)
<b>C<sub>0</sub></b>	:	Başlangıç madde derişimi (mg/L)
<b>C</b>	:	Deney sonrası adsorban madde derişimi (mg/L)
<b>L</b>	:	Litre
<b>mL</b>	:	Mililitre
<b>g</b>	:	Gram
<b>mg</b>	:	Miligram
<b>kg</b>	:	Kilogram
<b>m</b>	:	Adsorban miktarı (g)
<b>cm</b>	:	Santimetre
<b>q<sub>max</sub></b>	:	Adsorbanın maksimum kapasitesi (sabit)
<b>q<sub>e</sub></b>	:	Adsorbanın denge kapasitesi (mg/g, mol/g)
<b>b</b>	:	Langmuir adsorpsiyon sabiti
<b>C<sub>e</sub></b>	:	Giderilen madde denge derişimi (mg/L, mol/L)
<b>K<sub>f</sub></b>	:	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
<b>n</b>	:	Freundlich adsorpsiyon şiddeti
<b>q<sub>t</sub></b>	:	t zamanında birim adsorbanda adsorblanan miktar ( mg/g)
<b>k<sub>1</sub></b>	:	Yalancı birinci merteye hız sabiti (1/dk )
<b>k<sub>2</sub></b>	:	Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mg.dk)
<b>ΔG°</b>	:	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
<b>ΔH°</b>	:	Entalpi değişimi (kJ/mol)
<b>ΔS°</b>	:	Entropi değişimi (kJ/mol.K)
<b>T</b>	:	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
<b>K<sub>c</sub></b>	:	Denge sabiti
<b>C<sub>a</sub></b>	:	Dengede boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	:	Dengede ortamda kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
<b>R</b>	:	Gaz sabiti (8.314 J/mol.K)
<b>J</b>	:	Joule
<b>t</b>	:	Zaman (dk)
<b>dk</b>	:	Dakika
<b>HCl</b>	:	Hidroklorik asit
<b>NaOH</b>	:	Sodyum Hidroksit
<b>NaCl</b>	:	Sodyum Klorür
<b>MM</b>	:	Metilen mavisi
<b>XRD</b>	:	X-Işını kırınımı
<b>XRF</b>	:	X-Işınları floresans
<b>BET</b>	:	Brunauer Emmet-Teller
<b>BJH</b>	:	Barrett-Joyner-Halenda
<b>FTIR</b>	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>SEM</b>	:	Taramalı elektron mikroskobu
<b>TGA/DTA</b>	:	Termogravimetrik ve Diferansiyel termal analiz cihazı
<b>ICP-MS</b>	:	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
<b>AK88</b>	:	Asit Kırmızısı 88
<b>MGY 400</b>	:	Maxillon Golden Yellow GL EC 400
<b>Å</b>	:	Ångström

<b><math>\mu\text{m}</math></b>	:	Mikrometre
<b>nm</b>	:	Nonametre
<b>RV</b>	:	Ham vermikülit
<b>MV</b>	:	Isıl işlem görmüş vermikülit
<b>Cd</b>	:	Kadmiyum
<b>Pb</b>	:	Kurşun
<b>MEA</b>	:	Monoetanolamin
<b>EDA</b>	:	Etilendiamin
<b>CO<sub>2</sub></b>	:	Karbondioksit
<b>Cr<sup>6+</sup></b>	:	Krom
<b>As</b>	:	Arsenik
<b>DKR</b>	:	Dubinin-Kaganer-Radushkevich
<b>D-R</b>	:	Dubinin-Radushkevich
<b>EDS</b>	:	Enerji dağılımı spektrometresi
<b>MgO</b>	:	Magnezyum oksit
<b>K<sub>2</sub>O</b>	:	Potasyum oksit
<b>Mg</b>	:	Magnezyum
<b>Fe</b>	:	Demir
<b>Si</b>	:	Silisyum
<b>H</b>	:	Hidrojen
<b>Al</b>	:	Alüminyum
<b>APTES</b>	:	3-aminopropiltrioksilan
<b>IUPAC</b>	:	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>SiO<sub>2</sub></b>	:	Silisyum Dioksit
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	:	Alüminyum oksit
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	:	Demir Oksit
<b>H<sub>2</sub>O</b>	:	Su
<b>SiO<sub>4</sub></b>	:	Silisyum Tetraoksit
<b>MBG</b>	:	Maxilon® Blue GRL (%300)
<b>CI</b>	:	Color Index
<b>pH<sub>zc</sub></b>	:	pH of zero charge
<b>KOH</b>	:	Potasyum Hidroksit
<b>H<sup>+</sup></b>	:	Hidronyum
<b>OH<sup>-</sup></b>	:	Hidroksil
<b>CaO</b>	:	Kalsiyum Oksit
<b>TiO<sub>2</sub></b>	:	Titanyum Dioksit
<b>BaO</b>	:	Baryum Oksit
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	:	Sodyum Oksit
<b>MnO</b>	:	Mangan Oksit
<b>SO<sub>3</sub></b>	:	Kükürt Trioksit
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	:	Fosfor Pentoksit
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	:	Kromyum (III) Oksit
<b>SrO</b>	:	Stronsiyum Oksit
<b>C</b>	:	Karbon
<b>N</b>	:	Azot
<b>O</b>	:	Oksijen
<b>Ca</b>	:	Kalsiyum
<b>Ti</b>	:	Titanyum

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, hiçbir zaman desteğini esirgemedi sürekli teşvik eden, akademik hayatımda örnek aldığım ve gelecekte de bilgi ve tecrübelerinden yararlanmak istediğim hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Arzu YAKAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın hazırlanmasında ve tüm aşamalarında bilimsel bilgi, beceri ve deneyimleri ile her türlü desteği büyük bir özveri ile gösteren ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalürji Fakültesi Yakıt Teknolojileri ve Adsorpsiyon Laboratuvarında (KMD-207) çalışmamı sağlayan eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Jale GÜLEN'e şükranlarımı arz ederim. Tez savunma sınavıma katılarak kritik noktalarda yapıcı eleştiriler getirerek tezin son şeklini almasının sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Nazan KARAPINAR, Prof. Dr. Abdullah OBUT, Dr. Öğr. Üys. İlhan EHSANİ, ve Dr. Öğr. Üys. Deniz AKIN ŞAHBAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Adsorban malzemesi olarak kullandığım ham vermikülit örneğinin temini için Organik Kimya A. Ş.'ye teşekkür ederim. Son olarak yaşamım boyunca benden sevgisini bir an olsun eksik etmeyen haklarını ödeyemeyeceğim sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Yaşadığımız bu zaman diliminde artan nüfus ve endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak havanın, suyun ve toprağın kirlenmesi çevre kirliliğinin artmasına yol açmaktadır. En yaygın olarak bilinen çevre kirliliği, herhangi bir madde veya enerjinin çevreyi kirletmesi olarak tanımlanabilir. Çevre kirliliği uluslararası bir problemdir. Çevre kirliliği ile mücadele etmek için iş birliği yapılması gereklidir.

Çevre kirliliğinin yol açtığı su kirliliği, zararlı maddelerin istenmeyen ölçüde suyun yapısını bozması denilebilir. Bu kirlenme, endüstride yaygın olarak kullanılan çözücüler ve insan faaliyetlerinin sonucunda ortaya çıkan atık sulardır. Endüstrilerin üretim aşamalarındaki ortaya çıkardığı atık suların içerdikleri; boya, organik ve inorganik maddeler büyük problemlere neden olmaktadır.

Boyar madde bulunan atık sularda boyar maddeyi uzaklaştırmak için kimyasal, foto oksidasyon ve adsorpsiyon teknikleri gibi ileri arıtma yöntemleri kullanılır. Bu arıtma yöntemlerinden en sık kullanılan adsorpsiyon yöntemidir (Uysal 2010).

Adsorpsiyon tekniği, bir maddenin bir fazdan ayrılması ve diğerinin yüzeyinde birikmesi olarak açıklanabilir. Bu tekniğe etki eden parametreler; yüzey alanı, adsorbanın boyutu, adsorbanın yapısı, çözünürlüğü, karıştırma hızı, pH değeri ve ortam sıcaklığıdır (Tahir ve diğ. 2006).

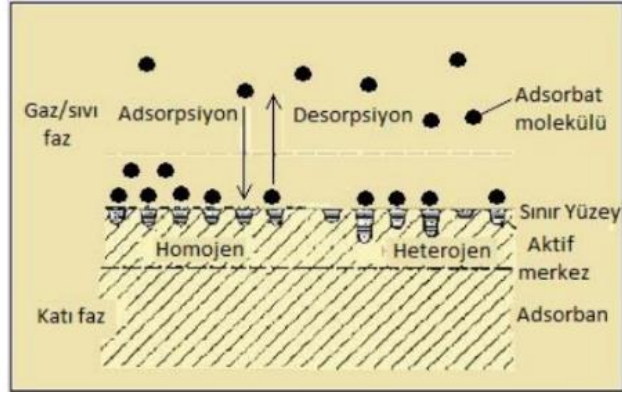
Bu çalışmanın amacı, bir kil minerali olan vermikülitin ham ve ısıtılmış halini adsorban olarak kullanarak, adsorbanın sulu ortamdan Maxilon® Blue GRL (%300) boyar maddesini uzaklaştırma davranışını incelemektir. Bunun için, adsorpsiyon prosesine etki eden adsorban miktarı, boya derişimi, ortam pH'ı, ortam sıcaklığı parametrelerini kullanarak vermikülit numunelerinin sulu çözeltiden boyar madde uzaklaştırma performansları araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen veriler adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği açısından da değerlendirilerek adsorpsiyon prosesi açıklanmıştır.

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi bir ayırma yöntemidir. Bir maddenin bir fazdan ayrılması ve diğer maddenin yüzeyine tutunma işlemi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işlemi sıvı, katı ve gaz gibi madde fazları arasında gerçekleşmektedir. Adsorpsiyonun temeli dengelenmemiş kuvvetlerin dengelenmesine dayanmaktadır. Adsorban yüzey alanında toplanan madde ile çözültideki madde arasında kurulan bir denge işlemidir (Weber 1972).

Adsorpsiyon, moleküllerin katı adsorban yüzeyindeki aktif merkeze tutunmasıdır (Şekil 2.1). Aktif merkez yüzeyinden ayrılma olayı ise desorpsiyon işlemidir (Metin 2010).



Şekil 2.1: Adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon

Adsorpsiyon yönteminin matematiksel denklemi (2.1) eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (2.1)$$

q: Birim adsorplayıcının adsorpladığı madde kapasitesi (mg/g)

V: Çözeltinin hacmi (L)

C<sub>0</sub>: Başlangıç madde derişimi (mg/L)

C: Deney sonrası adsorban madde derişimi (mg/L)

m: Adsorban miktarı (g)

### **2.1.1 Adsorpsiyon Türleri**

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve değişim türleri olarak incelenebilir.

#### **a) Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, Van Der Waals kuvvetleri ile fazlar (katı-sıvı) arasında tutunma işlemidir. Bu adsorpsiyon türü tersinir ve ekzotermik bir olaydır (Bozkaya 2010). Fiziksel adsorpsiyon, homojen olarak gerçekleşen bir olaydır. Adsorbanın her yerinde gerçekleşir. Bu adsorpsiyon türünü yüzey alanı, sıcaklık, basınç ve adsorbanın yapısı etkiler. Aktivasyon enerjisi düşüktür. Bu sebepten dolayı adsorpsiyon işleminde yüksek sıcaklık gerekli değildir. Bu avantajlarından dolayı endüstriyel işlemlerde tercih edilir (Yuan ve diğ. 2009).

#### **b) Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon işleminde, kuvvetli iyonik veya kovalent bağlar söz konudur. Kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği sırada adsorban yapısı değiştii için bu adsorpsiyon işlemi tersinmezdir ve maddelerin geri dönüşümü söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon işlemi heterojen bir işlemdir. Yüzeyin her yerinden gerçekleşmez. Bu işlemde yüzey alanı, sıcaklık ve adsorbanın yapısı kimyasal adsorpsiyonu etkiler. Aktivasyon enerjisi çok yüksek olduğundan dolayı sıcaklık parametresi çok önemlidir (Yuan ve diğ. 2009).

#### **c) Değişim Adsorpsiyonu**

Değişim adsorpsiyonun diğer adı iyonik adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon işlemi, adsorplanan ve adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri

sonucunda tutunma işlemi ile oluşmaktadır. Bu yönteme örnek olarak iyon değişimi verilebilir. Buradaki ana prensip zıt yüklerin birbirini çekmesine dayanmaktadır. Değişim adsorpsiyon yönteminde, adsorban moleküllerinin gözenek yapısı ve adsorbanın iyon yükleri önemli parametredir. Bu adsorpsiyon işleminde elektrik yükü az ve iyon çapı büyük olan iyonlar tercih edilmez (Bayrak 2006).

### 2.1.2 Adsorpsiyon Faktörleri

Adsorpsiyona etki eden bazı faktörler şunlardır:

**a) pH:** Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortam koşulunun pH değeri çeşitli sebeplerden dolayı önemli bir etkidir.  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları çözelti pH değerlerini etkilerler. Bileşenlerin iyonizasyon dereceleri de adsorpsiyon yöntemini etkiler.

**b) Sıcaklık:** Genel olarak adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir. Bu yüzden sıcaklığın azalması ile giderilen madde arasında ters orantı vardır (Aşçı 2006).

**c) Yüzey alanı:** Adsorpsiyon, yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği yüzey alanı ile arasında doğru orantı vardır. Adsorplanan molekülün küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli olması adsorpsiyon oranını artırır.

**ç) Adsorbanın özellikleri:** Adsorban seçiminde yüzey alanının gözenekli ve geniş yapılı olması tercih edilir.

**d) Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri:** Adsorpsiyon işleminde, ayrılması istenen maddenin adsorban üzerine yapışabilmesi veya tutunması istenir. Burada önemli olan etken çözücü olarak seçilen bileşiğin işlem sırasında iyi bir çözücü özelliği göstermesidir (Bayrak 2006).

### 2.1.3 Adsorban Özellikleri

Adsorpsiyon işleminin, endüstride daha verimli kullanılması için iyi bir adsorban seçilmelidir. Bunun için;



- Ekonomik şartlara uygun olması,
- Olası durumlara karşı bulunabilirliği açısından fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Ucuz ve basit olarak elde edilebilmesi,
- Fiziksel olarak dayanıklı olup, yenilenecek tekrar kullanılabilir olması,
- Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği koşullarda kararlı bir yapıya sahip olması,
- Adsorpsiyon çözücüsü ile kimyasal tepkimeye girmemesi,
- Geri kazanımı veya ortamdaki uzaklaştırması istenilen moleküllere karşı yüksek seçici olması gerekmektedir (Aygün 2002).

#### **2.1.4 Adsorban Türleri**

Genel olarak adsorbanlar doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal olarak kullanılan adsorbanlara; alüminyum oksit, linyit, zeolitler, bentonit, kok, fuller toprağı, turba ve vermikülit örnek olarak verilebilir. Doğrudan kullanılacağı gibi çeşitli işlemler uygulanarak daha iyi ve etkin adsorban haline de dönüşebilirler. Yapay adsorbanlar ise; silika jel, yapay zeolitler ve aktifleştirme işlemiyle aktif karbona dönüşebilen maddeler örnek verilebilir (Aygün 2002).

#### **2.1.5 Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon işlemini açıklamak veya modellemek için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır.

##### **i. Langmuir izotermi**

1918 yılında Langmuir tarafından adsorban ve adsorbent arasındaki varsayımları açıklamak adına Langmuir izotermi geliştirilmiştir. Bu izoterm

adsorpsiyon işleminin bir türü olan kimyasal adsorpsiyon işlem sürecini açıklamak için uygundur (Liu ve diğ. 2019).

Langmuir izotermi, adsorpsiyon işlemi için en basit ve teorik modellemedir (Eşitlik 2.2).

$$q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2.2)$$

$q_{\max}$ : Maksimum adsorban kapasitesi (mg/g, mol/g)

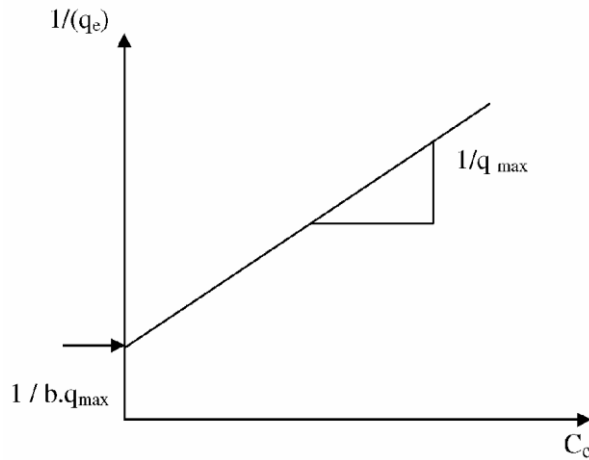
$q_e$ : Adsorban denge kapasitesi (mg/g, mol/g)

$b$ : Langmuir sabiti

$C_e$ : Giderilen madde denge derişimi (mg/L, mol/L)

Langmuir izoterm denkleminin doğrusallaştırılmış hali (2.3) eşitliğindeki gibidir. Şekil 2.2’de Langmuir adsorpsiyon izotermine ait grafik yer almaktadır.

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{1}{b \times q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \times C_e \quad (2.3)$$



Şekil 2.2: Langmuir adsorpsiyon izotermine ait doğrusallaştırılmış şekli (Ho ve diğ. 1998)

## ii. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, bir sıvı veya gaz ile katı bir malzeme arasındaki dengeyi ifade eden matematiksel bir modellemedir. Bu izoterm, izotermal değışikliği temsil eden deneysel bir ifadedir (Drioli ve Giorno 2016).

Freundlich izoterm denklemini (2.4) eşitliğindeki gibidir.

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

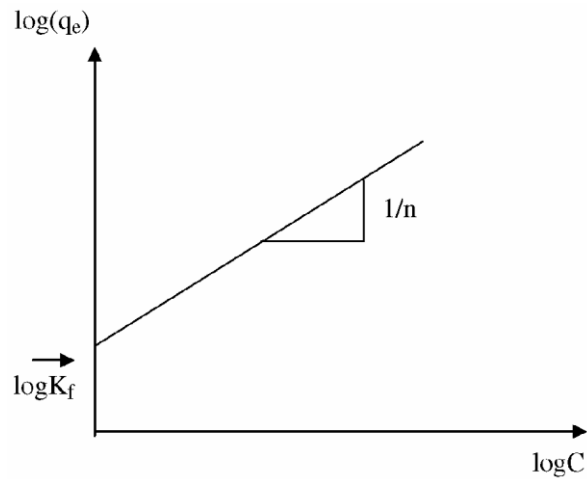
$K_f$ : Freundlich kapasite

$n$ : Adsorpsiyon şiddeti ( $n > 1$ )

Eşitlik (2.4)'te yer alan Freundlich izoterm denkleminin doğrusallaştırılmış hali (2.5) eşitliğindeki gibidir.

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n}(\log C) \quad (2.5)$$

Freundlich izoterminin grafiksel gösterimi Şekil 2.3'teki gibidir.



Şekil 2.3: Freundlich izoterminin grafikte gösterim Şekli (Ho ve diğ. 1998)

### 2.1.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorbent ile adsorban maddeler arasında alıkonma süresi diğer adıyla temas süresi bulunur. Kinetik kavramı, adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon hızını etkiler ve giderim mekanizmasını açıklar.

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için iki hız denklemi vardır. Bunlar;

- Yalancı birinci derece hız denklemi,
- Yalancı ikinci derece hız denklemidir (Kargı ve diğ. 1998).

#### i. Yalancı birinci derece hız denklemi

Yalancı birinci derece hız denklemini 1898 yılında Lagergren önermiştir. Bu denklem, adsorpsiyon işleminde tepkime derecesinin belirlenmesi ve anlaşılmasında kullanılmaktadır (Kargı ve diğ. 1998).

Yalancı birinci derece hız denklemi (2.6) eşitliğindeki gibidir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_e - q) \quad (2.6)$$

Eşitlik  $t=0$ 'da  $q=0$  ve  $t=t'$ 'de  $q=q_t$  sınır şartlarına göre ozlurse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (2.7)$$

elde edilir.

Burada;

$q_t$ : t zamanında adsorban kapasitesi ( mg/g)

$k_1$ : Yalancı birinci mertebe hız sabiti (1/dk )

t: Zaman (dk)

## ii. Yalancı ikinci derece hız denklemi

1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci derece hız denkleminin amacı; adsorpsiyon hızının madde derişiminden bağımsız olarak, adsorpsiyon kapasitesi ve süresine bağılı olarak değiştiiğinin açıklamaktır. (Kargı ve diğ. 1998).

Yalancı ikinci derece hız denklemi (2.8) eşitliğindeki gibidir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (2.8)$$

şeklindedir.

Eşitlik  $t=0$ 'da  $q=0$  ve  $t=t'$ 'de  $q=q_t$  sınır şartlarına göre denklem çözülrse;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \times t \quad (2.9)$$

elde edilir. Doğrusal formu (2.10) eşitliğinde verilmiştir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.10)$$

Burada;

$k_2$ : Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mg.dk)

### 2.1.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik; adsorpsiyonun iç enerjisini, entalpi, entropi ve serbest enerjisindeki farklılıkları ifade eder. Bu açıdan adsorpsiyon termodinamiğini incelemek ve açıklamak önemlidir. Termodinamik hesaplamalar sonunda Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması, adsorpsiyon işleminin kendi kendine meydana gelmesi olarak açıklanmaktadır.

Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), sabit basınç altında adsorplanan madde ısısına eşittir. Tepkime sonunda entalpi değeri pozitif ise olay endotermik, entalpi değişimi negatif ise ekzotermik olaydır.

Entropi diğer bir anlamıyla fiziksel düzensizliği ifade etmektedir. Entropi, sistemdeki işe dönüşmeyen enerji miktarıdır. Entropi değişimi  $\Delta S^\circ$  ile gösterilmektedir (Malayoğlu ve Akar 1995).

Sistemin denge halinin açıklayan Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G^\circ$  ile gösterilir. Standart koşullarda ve sabit sıcaklıkta entropi değişimi (2.11) eşitliği ile hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.11)$$

Burada;

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Eşitlik (2.12)'de denge sabiti ( $K_c$ ) denklemi yer almaktadır.

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.12)$$

Burada;

$K_c$ : Denge sabiti

$C_a$ : Denge de adsorplanan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Denge de çözeltilde kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$K_c$  değeri (2.13) eşitliğinde yerine yazılarak adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değeri hesaplanır (Köylü ve diğ. 2015).

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c \quad (2.13)$$

$$\ln K_c = \left( \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \times \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

## 2.2 Kil Minerali

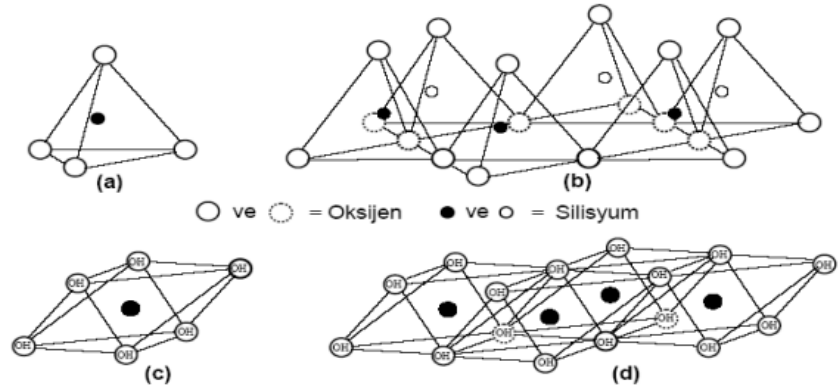
Kil minerali, sedimanter kayaçların ve toprağın mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Killer volkanik kayaçların çözünmesinden veya değişmesinden meydana gelmektedir. Kil mineralleri doğada yalnız bulunmaz, içerisinde alüminyum silikatla beraber demir, potas, kalsiyum, kuvars, magnezyum ve sodyum gibi mineraller içerir. Belirli kristal yapıya sahip, yumuşak ve ince taneli yapılardır (Malayoğlu ve Akar 1995). Kil minerali H<sub>2</sub>O ile temas ettiği zaman plastik özellik kazanır. Kil mineraline pişirme işlemi uygulandığı zaman da daha dayanıklı bir yapıya sahip olurlar (Poyraz 2019).

Kil minerallerinin oluşumu için su gerekli olduğundan, kil minerallerinin çoğu sulu alüminosilikat veya sulu alüminyum fillosilikat olarak bilinir (William 2000).

Kil mineralleri, genellikle çamurtaşı ve silttaşı gibi ince yapılı tortul kayaçlarda bulunurlar. Kil mineralleri, yüzeylerinde bulunan bir miktar dengesiz elektrik yükünün varlığı nedeniyle diğer minerallerden gelen maddeleri tutma görevi görürler (Tebandeke ve diğ. 2015).

### 2.2.1 Kil Minerallerinin Yapısı ve Kimyasal Bileşimi

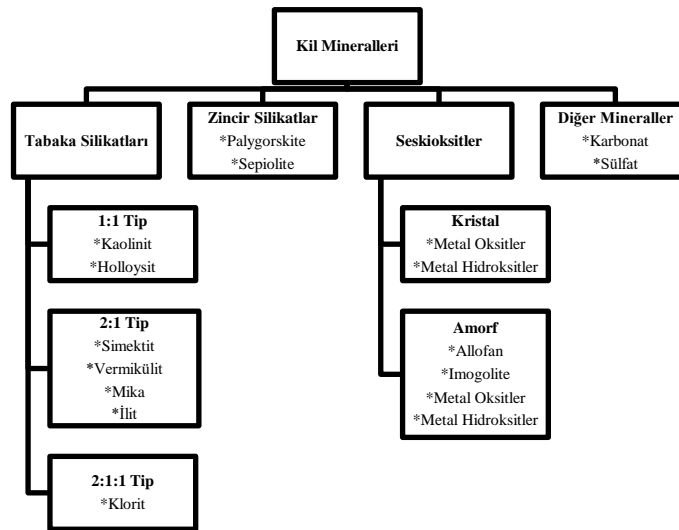
Kil, farklı iki temel yapıtaşından oluşmuştur. Bunlardan biri oktahedral olup, merkezinde alüminyum, magnezyum, silisyum ve demir atomlarından birisi, köşelerde ise merkez atomuna eşit uzaklıkta yer alan oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır. Diğer yapıtaşı ise kristal şekline sahip tetrahedraldir (Poyraz 2019).



Şekil 2.4: Tetrahedral yapı ve ağları (a-b), oktahedral yapı ve ağları (c-d) (Poyraz 2019)

### 2.2.2 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Alüminosilikat tabakaları, ortak oksijen atomlarından oluşan tetrahedral ve oktahedral tabakaların kombinasyonudur ve fillosilikatların temel yapısal birimlerinden oluşur. Hem tetrahedral hem de oktahedral tabakalar, oksijen atomlarının farklı katmanlarda paylaşılmasıyla birbirine bağlanan fillosilikatların (yaprak benzeri veya plaka benzeri yapıları nedeniyle fillosilikatlar olarak bilinirler) ana bileşenleridir. Fillosilikat, levha şeklinde düzenlenmiş silisyum baskın tetrahedral tabaka ve alüminyum veya magnezyum baskın oktahedral tabakadan oluşan en yaygın kil mineralleridir. Şekil 2.5'te kil minerallerinin sınıflandırılması yer almaktadır (Pohl 2011).



Şekil 2.5: Kil minerallerinin sınıflandırılması (Pohl 2011)



### 2.2.3 Kil Minerallerinin Modifikasyonu

Kil mineralleri, yüzeylerinde ve ara katman boşluklarından yer alan karışık katyonlara sahiptir. Bu nedenle, istenen katyonlarla doyurulmuş kil minerallerinin ara katman boşluğu, onları belirli uygulamalar için benzersiz kılan fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırır. Kil mineralleri, adsorpsiyon kapasitesi, özgül yüzey alanı, geçirgenlik v.b. özelliklerini geliştirmek için modifiye edilir. Kil minerallerini değiştirmek için katyonik veya anyonik inorganik/organik kompleksler kullanılarak iyon değişimi, inorganik/organik anyonların bağlanması gibi farklı yollar kullanılır (Bergaya ve diğ. 2006).

Asitlerle, termal ve sütunlama yöntemleriyle yapılabilen modifikasyon işlemi, genellikle organik kataliz ve diğer çevresel uygulamalar için kullanılabilir. En yaygın kullanılan modifikasyon yöntemleri; asit aktivasyonu ve termal modifikasyon olarak gösterilebilir. Modifikasyon işlemi sonrası kil minerali gözenekli bir yapıya sahip olur (Bergaya ve diğ. 2006).

### 2.3 Vermikülit

Kil minerallerinin iç yapılarına ve kimyasal bileşimlerine bakılarak yapılan sınıflandırılmasına göre vermikülit, kil minerallerinin tabaka silikat yapılı grubuna aittir (Uysal 2012). Vermikülit sulu magnezyum, demir, silikat ve alüminyum silikat minerali olarak da bilinmektedir (Strand ve Steward 1983).

Vermikülit, fillosilikat diğer adıyla tabaka silikat minerallerinin yapılarının bozulmasıyla ya da hidrotermal etkileşim sonucunda oluşan mineraldir. Görünümü sarımsı kahve, yeşil, bronz ve siyahtır. Özgül ağırlığı  $2,3-2,8 \text{ g/cm}^3$  ve Mohs sertlik derecesine göre sertliği 1,5 ile 2,5 arasında değişiklik gösterir (Uysal 2012).

Vermikülit mineralleri, yüksek sıcaklığa maruz bırakıldıklarında C eksenini boyunca akordiyon gibi uzamaktadır. Bu olaya spesifik genleşme de denilebilir. Bu durumun, yapısında bulunan suyun ani bir şekilde buharlaşması sonucunda oluşan basınçtan kaynaklandığı düşünülmektedir. Isıl işlemi sonucunda oluşan genleşme olayının tam açıklanamamasının sebebi, kütlece aynı miktarda su içeren vermikülit

minerallerinin farklı oranlarda genişmesidir. Genleşme işlemi sonrasında yığın yoğunluk neredeyse 10 kat azalır. Yaklaşık olarak genişmiş vermikülitin yoğunluğu  $0,80 \text{ g/cm}^3$ 'ten  $0,08 \text{ g/cm}^3$ 'e değişir. Bu durum, vermikülit mineralinin kalitesine ve genişme işleminin gerçekleştiği fırının performansına bağlı olmaktadır (Calle ve Suquet 1988).

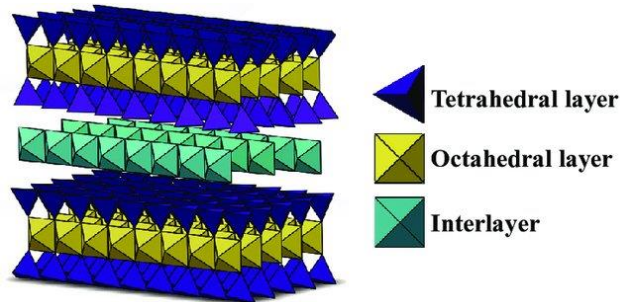
Büyük yapılı vermikülit mineralleri, yerüstü ve yeraltı sularının hidrotermal çözeltilerinin bir tanesinin veya tamamının biyotit, klorit, flogopit ve piroksen gibi katman yapısına sahip silikatları ıslatarak değişime uğramasıyla oluşmaktadır. Oluşum işlemindeki mekanizma tam olarak bilinmemektedir. Bilim insanlarının hem fikir olmadıkları konu, vermikülitlerin oluşma yöntemidir (Calle ve Suquet 1988). Şekil 2.6'da vermikülit mineraline ait görünüm yer almaktadır.



Şekil 2.6: Vermikülit mineralinin görünümü (D.P.T. 2001)

Vermikülitin kristal yapısı;  $\text{SiO}_4$  içeren, iki adet tetrahedral tabaka arasında yer alan, demir ve magnezyum iyonları barındıran oktahedral koordinatlı bir tabakadan oluşur (Uysal 2012).

Vermikülit mineraline ait kristal yapı Şekil 2.7'deki gibidir.



Şekil 2.7: Vermikülitin kristal yapısı (Çetin ve diğ. 2020)

Ham vermikülit mineralinin, endüstriyel alanlarda kullanımı sınırlı olduğu için yerine ısıtma işlemi sonucunda oluşan genişlemiş vermikülit tercih edilir (Malayoğlu ve Akar 1995).

**Tablo 2.1:** Ham ve genişletilmiş vermikülitlerin tane boyu dağılımı ve yoğunluklarına göre sınıflandırılması (Malayoğlu ve Akar 1995)

Sınıf	Ham Vermikülit		Genleşmiş Vermikülit	
	Tane boyu dağılımı (mm)	Serbest haldeki yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Üretilmiş haldeki yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Özgül yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
<b>Mikron</b>	0,20-0,71	700-850	90-160	6,4
<b>Çok İnce</b>	0,35-1,00	800-950	80-144	5,4
<b>İnce</b>	0,71-2,00	850-1050	75-112	4,4
<b>Orta</b>	1,40-4,00	850-1050	72-90	4,0
<b>İri</b>	2,80-8,00	850-1050	84-85	3,8

### 2.3.1 Vermikülitin Özellikleri

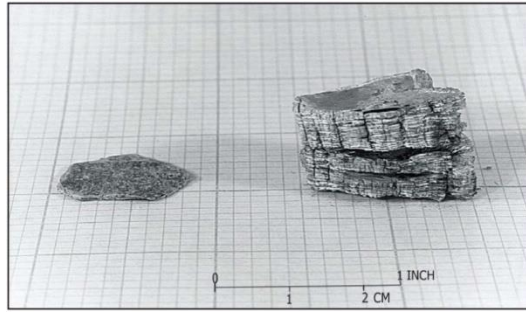
- Ham ve genişletilmiş vermikülit mineralinin görünümü sarımsı kahve, yeşil, bronz ve siyah olabilir.
- Ham vermikülitin sertliği Mohs ölçeğine göre 1,5 ile 2,5 arasındadır.
- Ham vermikülitin özgül ağırlığı 2,3-2,8 g/cm<sup>3</sup>'tür.
- Ham vermikülit yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında C ekseninde doğrusunda akordiyon gibi uzamaktadır.
- Ham vermikülit mineralinin pH değeri 5,0 ile 7,0 arasındadır.
- Ham ve genişletilmiş vermikülit yapı olarak çok ince taneli ve hafiftir.

Şekil 2.8'de genişletilmiş vermikülit görünümü yer almaktadır (Strand 1983).



**Şekil 2.8:** Genleştirilmiş vermikülit

Şekil 2.9’da ham ve genleştirilmiş vermikülitin görseli yer almaktadır.



**Şekil 2.9:** Ham vermikülit (soldaki tane), 800-1100 °C ısıtılarak elde edilen genleştirilmiş vermikülit (sağdaki tane) (Malayoğlu ve Akar 1995)

Genleştirilmiş vermikülitin özellikleri Tablo 2.2’de yer almaktadır.

**Tablo 2.2:** Genleştirilmiş vermikülit özellikleri (Malayoğlu ve Akar 1995)

<b>Renk</b>	Açık- Koyu kahverengi
<b>Görünüm</b>	Akordiyon- tane şekilli
<b>Yoğunluk</b>	64- 160 kg/m <sup>3</sup>
<b>pH</b>	6,0- 9,0
<b>Mohs sertliği</b>	1,0- 2,0
<b>Erime noktası</b>	1200- 1320 °C
<b>Özgül ısı</b>	0,84- 1,08 kJ/kg.K 0,20- 0,26 kcal/kg.K 0,20- 0,26 Btu/lbF

### 2.3.2 Vermikülitin Kullanım Alanları

Vermikülit, adsorban ve iyon değiştirme kapasitesi yüksek, alev ve ısıya dayanıklı bir mineraldir. Endüstride ham halinin kullanımının zorluğu nedeniyle daha çok geliştirilmiş hali tercih edilmektedir (Nazlı 2018).

Genleştirilmiş vermikülitin başlıca kullanım alanları;

- Yangına karşı koruyucu malzeme olarak,
- İnşaat sektöründe,
- Ziraatte,
- Hayvancılıkta,
- Paketleme makinelerinde,
- Gevşek yalıtım dolgularında,
- İzolasyon,
- Atık suların arıtımında kullanılmaktadır (Nazlı 2018).

### 2.3.3 Genleştirilmiş Vermikülit Üretim Metodu

Dünya üzerinde vermikülit üretim prosesleri açık ocak işletmelerinde gerçekleşmektedir. Açık ocaktan çıkarılan cevher ilk önce birincil kırıcıdan geçirilir ve sonrasında yaş elek işlemleri ile harmanlama yapılarak fraksiyonlara ayrılır. Daha sonra vermikülit konsantreleri toplanır ve kurutulur. Nem alma özelliği taşımasından dolayı depolama işleminin açık mekanlarda yapılmaması çok önemlidir. Aksi takdirde geliştirme işlemi için gereğinden fazla enerji miktarı gerekli olacaktır ve bu da maliyete sebep olacaktır. Kuruyan vermikülit boyutlarına göre ayrı ayrı genişleme ünitesine gönderilir. Genleşme basamağında, düşey fırınlarda vermikülit minerallerine 900-1000 °C'de, 4 ile 8 saniye arası bekletilerek, ani ısı etkisiyle geliştirme işlemi uygulanır. Maximum geliştirmeyi elde etmek için fırın sıcaklığı ve alıkonma süresi çok önemlidir. Genleşmiş vermikülit minerallerine tekrar harmanlama işlemi yapılarak gelişmemiş kısımları ile gelişen kısımları ayrılır (Toksoy 1997).

## 2.4 Adsorpsiyon ile İlgili Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Hameed ve diğerleri (2007) yaptıkları bu çalışmada, Malezya'da çok miktarda ve ucuz olarak bulunan bambu bitkisini CO<sub>2</sub> ve KOH ile 850 °C'de, 2 saat süre boyunca fizikokimyasal aktivasyon yöntemini aktif karbon hazırlamak için kullanmışlardır. Daha sonra bu adsorban ile metilen mavi boyasının adsorpsiyon dengesini ve kinetiğini 30 °C'de incelemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda; metilen mavi boyasının adsorpsiyon kapasitesini 454,2 mg/g ve denge değerlerinin Langmuir izotermine uyduğunu bulmuşlardır. (Hameed ve diğ. 2007).

Bayar (2018) tarafından yapılan bu çalışmada, kesikli bir sistem olan adsorpsiyon işlemi kullanılarak sentetik bir adsorban hazırlanmıştır. Çalışmanın genel amacı; sulu çözeltilerden metilen mavi (MM) boyar maddesinin uzaklaştırılmasıdır. Adsorban olarak Erzurum'un Narman ilçesinden temin edilen doğal sarı kil kullanılmıştır. Deneysel parametreler; karıştırma hızı, başlangıç MM konsantrasyonu, adsorban miktarı ve NaCl konsantrasyonu seçilmiştir. Çalışmalarının neticesinde, adsorpsiyon işleminin istenilen verimde gerçekleşmesi için başlangıç MM konsantrasyonunun, pH ve karıştırma hızı ile arttığı ve NaCl konsantrasyonu ve adsorban dozajı ile azaldığı bulunmuştur. Doğal sarı kilin en yüksek giderim kapasitesi 25 °C'de, 300 devir/dakika'da, çözelti doğal pH değerinde ve 500 mg/L MM derişiminde 338,15 mg/g'dır.

Uysal (2010) tarafından yapılan, doğal kil minerali yardımı ile tekstilde kullanılan asit kırmızı boyasının (AK88) giderimi amaçlanmıştır. Bu çalışmasında; adsorpsiyon özelliklerini, başlangıç pH değeri, madde miktarı, boyar madde konsantrasyonu, kolon akış hızı ve iç çapı araştırılmıştır. Kullanılan doğal kil SEM, FTIR, TGA/DTA ve zeta potansiyometri yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın sonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1133,10 mg/g olarak bulunmuştur. Uysal'ın amaçladığı bu çalışmada adsorpsiyon işleminin pH, madde miktarı ve zamandan etkilendiği gözlemlenmiştir.

Avcı (2010) tarafından yapılan bu çalışmanın amacı, atık sulardaki sentetik boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi yardımıyla uzaklaştırılmasının incelenmesidir. Çalışmasında üç farklı kil kullanarak Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 boyar maddelerinin sulu çözeltilerindeki adsorpsiyonları incelenmiştir. Kil olarak

Eskişehir ilinden sepiyolit, Uşak ilinden bentonit ve Balıkesir ilinden zeolit mineralleri tercih edilmiştir. Çalışma değişik parametrelerde incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için pH değeri (1,0-10,0) ve denge süresi (10,0-260,0 dakika) belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık etkisi (25, 35 ve 45 °C) de incelenmiştir. Adsorpsiyon sonunda pH 2,0'de denge süresinin 1 saat olduğu bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada, sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerinde çok fazla etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda yalancı ikinci derece kinetik modeline uymakta olduğu bulunmuştur.

Majone ve diğerleri, belediye katı atıkları için kontrollü depolama alanlarından kaynaklanan sızıntı sularında tespit edilen kurşunun kil ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Freundlich ve Langmuir'den türetilen izotermelerin, çeşitli deneysel koşullarda (metal konsantrasyonu ve pH) sistemi ne ölçüde temsil edebileceğinin belirlenmesine özel önem vermişlerdir. Kurşun adsorpsiyonu için, incelenen pH aralığı 4,0-8,5'tir. Buldukları sonuçlara göre pH arttıkça, serbest Pb'nin adsorpsiyonu artar ve aynı zamanda serbest Pb azalır (Majone ve diğ. 1993).

Jadli ve diğerlerinin yapmış oldukları bu çalışmadaki amaçları, CO<sub>2</sub> yakalama için etkili bir adsorban hazırlamak ve adsorpsiyon özelliklerinin ayrıntılı analizlerini sağlamaktır. Bu amaçla doğal kili, monoetanolamin (MEA) ve etilendiamin (EDA) kullanarak amin ile modifiye etmişlerdir. Aminin etkisi, FTIR ve XRD ile incelenmiştir. Çalışma sonunda, kilin CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesinin amin modifikasyonu yoluyla geliştirilebileceği tespit edilmiştir. Amin kilinin en iyi CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. 25, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda ölçülen CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu için denge izotermi, amin kilinin işlenmemiş kile kıyasla daha düşük CO<sub>2</sub> kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi, Langmuir modeli kullanılarak yerleştirilmiştir. Korelasyon katsayısına dayalı olarak izoterm modeli, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi deneysel verilerine çok uygun olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametrelerin hesaplanan değerleri, amin kil adsorbanı üzerinde CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu içeren işlemin fiziksel, kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu bulunmuştur (Jadli ve diğ. 2021).

Medoro ve diğerleri bu çalışmalarında, genişmiş vermikülit tarafından sudaki Cr<sup>6+</sup> adsorpsiyonunun araştırılmasını amaçlamışlardır. Bu deneyde kullanılan

adsorban Çin'den temin edilen bir vermikülittir. 1000 °C'de ve 1 dakika ısıtmaya tabi tutularak genleşmiş bir vermikülit elde edilmiştir. Bu çalışmada üç etki incelenmiştir; temas süresi, Cr<sup>6+</sup>'un başlangıç konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesidir. Numuneler, vermikülit tarafından adsorbe edilen Cr<sup>6+</sup> miktarı için XRF, XRD ve ICP-MS ile çözeltilerini analiz etmişlerdir. XRD kırınımından elde edilen sonuçlar, vermikülitin 1000 °C'de ve 1 dakika ısıtıldıktan sonra flogopite dönüştüğünü göstermiştir. Cr<sup>6+</sup>'un giderimi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) izotermi ile incelemiştir. DKR modeli, adsorpsiyon dengesini diğer iki modelden daha iyi tanımlamıştır ve elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,81 mol/g'dır. Adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden kinetik ( $k_2=0,0015$ ) ile gerçekleşmektedir (Medoro ve diğ. 2020).

Batur (2018) tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, doğal kil mineralli kullanılarak sulu ortamlardaki ağır metallerin giderimi amaçlanmıştır. Doğal kil minerali, Siirt ili ve çevresinden temin edilmiştir. Doğal kil mineralini karakterize etmek için XRD, XRF, SEM, TGA-DTA, BET ve FTIR yöntemleri kullanılmıştır. Doğal kil minerali hazırlanmış olan Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ile muamele edilerek, davranışları incelenmiştir. Seçilen parametreler; pH, sıcaklık, adsorban miktarı, ağır metal konsantrasyonu, temas süresidir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermi ve termodinamik parametreleri de hesaplanmıştır. Çalışmada Perkin Elmer AA700 spektrometre cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ile çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda Siirt bölgesinden temin edilen doğal kil mineralinin adsorpsiyon işlemi için uygun adsorban olabileceği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemindeki artışın pH, adsorban miktarı, sıcaklık, ağır metal konsantrasyonu ve temas süresi ile doğru orantılı olduğu bulunmuştur.

Gürdal (2019) bu çalışmasında, renk sorununu ortadan kaldırmak için tekstil sektöründe kullanılan Maxillon Golden Yellow GL EC 400 (MGY 400) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Bu çalışmasında, fiziksel giderim işleminde en çok kullanılan bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi tercih edilmiştir. Çalışmasında adsorban olarak kullanmak için Nevşehir iline bağlı Avanos ilçesinde bulunan doğal kil temin edilmiştir. Doğal kili ultrasonik ses dalgası yöntemleri ile modifiye ederek yeni bir kil elde edilmiştir. Çalışmada ham ve modifiye edilmiş kil kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ham ve modifiye edilmiş kilin adsorpsiyon işlemindeki renk giderimindeki en iyi sonuçları 300 dakika



ve 25 °C parametresinde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek giderim değerleri, ham kil için pH 8,0 değerinde (%98,44) ve modifiye edilmiş kil için pH 4,0 değerinde (%99,01) olduğu bulunmuştur.

Kırkan ve Bekaroğlu (2019) yaptıkları çalışmalarında, sulu çözeltiden As(V) giderimini amaçlamışlardır. Bu giderim için ham pomza taşı ve modifiye edilmiş pomza taşı tercih etmişlerdir. Ham pomza taşı Isparta ilinden temin edilmiştir. Ham pomza taşı demir oksit ile kaplayarak modifiye pomza taşı elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan pomza taşlarının yapı karakterizasyonlarının belirlenmesi için XRD, BET, FTIR ve yüzey alanı analizleri yapılmış ve yüzey biçimini tespit edilmesi için SEM görüntüleri kullanılmıştır. Çalışmada incelenen parametreler; pH değeri, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, adsorban miktarı ve ortam sıcaklığıdır. Modifiye edilmiş pomza taşı için maksimum As(V) giderimi %95,99 ve adsorpsiyon kapasitesi 1,92 mg/g olduğu bulunmuştur. Elde edilen verilerin Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Sistemin termodinamik parametreleri hesaplanmış ve adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu belirlenmiştir. (Kırkan ve Bekaroğlu 2019).

Literatürde Maxilon Blue GRL (300%) boyası kullanılarak yapılan çalışmaların karşılaştırılması bir tablo halinde verilmiştir (Tablo 2.3).

**Tablo 2.3:** Maxilon Blue GRL boyası ile yapılmış çalışmalar

<b>Adsorban Materyali</b>	<b>Adsorpsiyon Kinetiği</b>	<b>Adsorpsiyon İzotermi</b>	<b>Adsorpsiyon Termodinamiği</b>	<b>Maximum Adsorpsiyon Kapasitesi</b>	<b>Referans</b>
Klinoptilolit	Yalancı İkinci Dereceden	Langmuir	Kendiliğinden ve Endotermik	pH 6,3 ve 55 °C, 136,25 mg/g	(Volkan 2020)
Karbon nanotüpler	-	Freundlich	Kendiliğinden ve Endotermik	pH 10,0 260,7 mg/g	(Alkaim ve diğ. 2019)
Sepiyolit	Yalancı İkinci Dereceden	Langmuir	Kendiliğinden değildir ve Endotermik	pH 9,0 ve Oda sıcaklığında, %80-85	(Doğan ve diğ. 2006)

**Tablo 2.3 (devam):** Maxilon Blue GRL boyası ile yapılmış çalışmalar

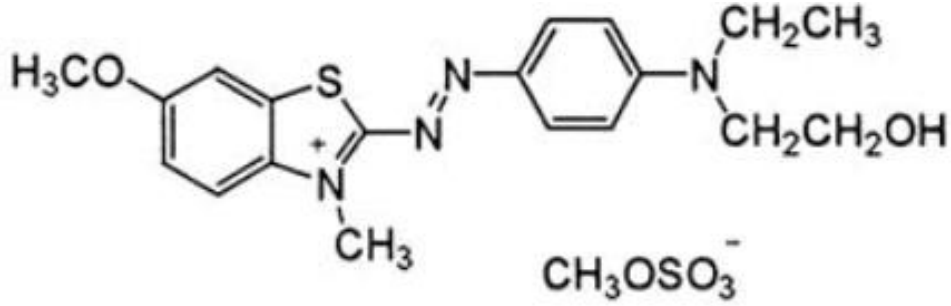
Beyaz mermer	-	Freundlich	Kendiliğinden ve Ekzotermik	pH 6	(Aljerboree ve diğ. 2012)
Fugas taşı	-	Langmuir	Kendiliğinden ve Endotermik	pH 6,7 ve 35 °C, 57,87 mg/g	(Ahmed ve diğ. 2014)
Hurma çekirdeği	-	Freundlich	Kendiliğinden ve Endotermik	pH 6	(Alqaragully 2014)
Vermikülit	Yalancı Birinci Dereceden	Langmuir	Kendiliğinden ve Endotermik	20 mg/L (C <sub>0</sub> ) ve 55 °C, 4,44 mg/g	Bu çalışmada

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Çalışmada Kullanılan Boyar Madde

Adsorpsiyon çalışmasında tekstil sektöründe kullanılan katyonik bir boya olan Maxilon® Blue GRL (%300) (MBG) kullanılmıştır. CI numarası 11105'tir. Boya molekülünün açık formülü Şekil 3.1'de verilmiştir. MBG boyasına ait görünüm ise Şekil 3.2'de verilmiştir (Volkan ve Özmetin 2022).

<b>Ticari Adı</b>	: Maxilon® Blue GRL (%300), Basic Blue 41
<b>Kimyasal Formülü</b>	: C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
<b>Molekül Ağırlığı</b>	: 482, 6 g/mol
<b>Fiziksel Görünümü</b>	: Koyu mavi toz
<b>Maximum Dalga Boyu</b>	: 609 nm (Özdoğan ve Çelebi 2018)



Şekil 3.1: Maxilon® Blue GRL (%300) açık formülü



Şekil 3.2: Maxilon® Blue GRL (%300) görünümü

### 3.2 Çalışmalarda Kullanılan Adsorbanlar

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ham vermikülit örneği, Sivas'ta bulunan Organik Madencilik A. Ş. tarafından sağlanmıştır. Çok ince boy (Superfine grade) olarak tanımlanan ve tane boyu 0,5-1,0 mm arasındadır. Herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılan adsorbanın yüzey alanı 2,90 m<sup>2</sup>/g olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.3: Organik Madencilik A. Ş.'den temin edilen ham vermikülit

### 3.3 Deneyde Kullanılan Cihazlar

Deneylerde, UV- 1800 Shimadzu Spektrofotometre cihazı, IKA marka Yellowline MSH Basic model manyetik karıştırıcı, Nüve marka SL 350 orbital sallayıcı ve Wheighlab marka WL- 603 hassas terazi kullanılmıştır.

### 3.4 Spektrofotometre Kalibrasyonu

Kalibrasyon işlemi 100 mg/L stok boya çözeltisinden hazırlanan 5, 12,5 ve 20 mg/L'lik seyreltik çözeltiler ile kullanılan boyanın maksimum adsorpsiyon dalga boyu olan 609 nm'de gerçekleştirilmiştir (Şekil A.1).

### 3.5 Karakterizasyon

Vermikülitin yapısal, morfolojik ve kimyasal özelliklerini belirlemek için karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

Vermikülit örneklerinin yapısal karakterizasyonu için farklı analizler yapılmıştır. Shimadzu marka XRD-6000 model cihaz kullanılarak XRD analizleri ve Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) cihazı ile FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve numunenin mineralojik yapısı belirlenmiştir. Vermikülitin kimyasal bileşimi Rigaku marka ZSX Primus 2 model X- Işını Floresans (XRF) spektrometresi yardımıyla belirlenmiştir.

Ham (RV) ve ısıtılmış (MV) vermikülit örneklerinin yüzey analizleri LEO 1430 VP model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Boya adsorpsiyonu sonrası yüzeylerinde meydana gelen elementel değişim aynı model cihazın Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin SEM ve EDS analizleri karbon gridler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.6 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarına 100 mg/L MBG boyasından stok boya çözeltisi hazırlanarak başlanmıştır. Çalışmalar için stok boya çözeltisinin derişimi 5, 12,5 ve 20 mg/L olacak şekilde seyreltme işlemi yapılmıştır.

Deneyler stok boya çözeltisinden 5, 12,5 ve 20 mg/L seyreltilerek hazırlanan 50 mL'lik numunelere 0,20 g vermikülit eklenerek yapılmıştır. Ön denemelerde denge süresi 5 mg/L için 10 dakika ara ile 25-30 dakika olarak bulunmuştur. 12,5 ve 20 mg/L çözeltileri için 20 dakika ara ile 70-100 dakika bulunmuştur. Deneyler UV-1800 Shimadzu Spektrofotometre ile 609 nm dalga boyundan gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmalarda, adsorpsiyon işlemine sıcaklığın (25, 35, 45 ve 55 °C), pH'nın (3, 5, 7 ve 9), ve başlangıç boyar madde derişiminin etkisi araştırılmıştır. pH hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile ayarlanmıştır.

Okunan değerlere göre adsorban kapasitesi ( $q_e$ ) (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3.1)$$

$q_e$ : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$C_e$ : Denge anındaki boyar madde derişimi (mg/L)

$C_o$ : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

$m$ : Adsorban miktarı (g)

$V$ : Çözeltinin hacmi (L)

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1 Karakterizasyon

#### 4.1.1 XRD ve XRF Analizi

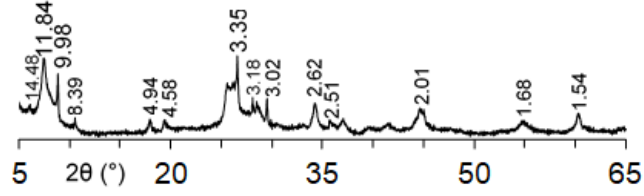
Bu çalışmada kullanılan ham vermikülit örneğine XRF analizi uygulanmış, numunenin kimyasal bileşimi (AcmeLabs, Bureau Veritas) Tablo 4.1’de verilmiştir. XRD analizi (Panalytical, CuK $\alpha$  radyasyonu), örnekler oda koşullarında bekletildikten sonra yapılmıştır.

**Tablo 4.1:** Ham vermikülitin kimyasal bileşimi

Bileşen	Yüzde (%)	Bileşen	Yüzde (%)
SiO <sub>2</sub>	38,09	Na <sub>2</sub> O	0,25
MgO	16,19	MnO	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,84	SO <sub>3</sub>	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,49	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03
K <sub>2</sub> O	5,85	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
CaO	2,49	SrO	0,01
TiO <sub>2</sub>	2,20	Kızdırma Kaybı	6,40
BaO	0,45	<b>Toplam</b>	100,51

Ham vermikülit numunesinin, XRD deseninde gözlemlenen sırasıyla oldukça düşük şiddetli 14,48 Å, geniş ve yüksek şiddetli 1,54 Å ve dar ve yüksek şiddetli 9,98 Å’da bazal XRD tepe noktaları sırasıyla 2-, 1- ve 0- su tabaka hidrasyon durumlarını içermektedir (Şekil 4.1). Aynı zamanda bu noktaların varlığı, literatürde yer alan bazı ticari vermikülit çalışmalarındaki bilgilerle uyum içinde olduğu görülmektedir (Pascual ve Rodriguez 2010). 11,84 Å ve 9,98 Å’da bulunan yüksek şiddetli pikler oldukça düşük yoğunluklu 14,48 Å’daki pik ile karşılaştırıldığında, ham vermikülit numunesinin, ara katman boşluklarında çoğunlukla 1- ve 0- katmanlı su molekülleri içerdiğini göstermektedir. Yüksek K<sub>2</sub>O (%5,85) içeriği ham vermikülitin 9,98 Å’daki yüksek şiddetli XRD pikiyle uyum içindedir. Bu bilgi ham vermikülit içindeki mikanın varlığına işaret edebilir (Ewis ve diğ. 2022). 8,39 Å’daki çok düşük şiddetli XRD piki, ham vermikülit içindeki mika/ vermikülit ara katmanlaşmasının varlığı ile ilgili olabilir. 1,54 Å’da bulunan pikin varlığı ve yüksek miktarda MgO (%16,19), RV numunesinde bulunan kil minerallerinin karakter

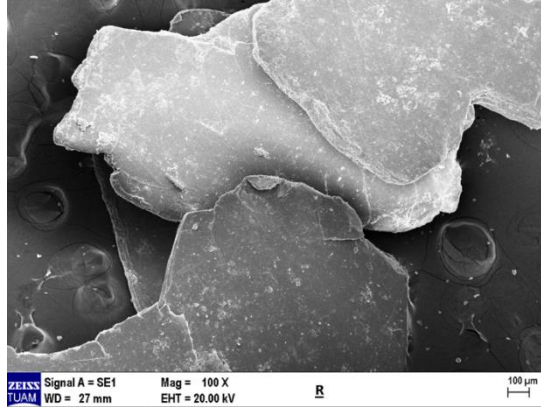
olarak trioktahedral olduğunu doğrulamıştır (Marwa ve diğ. 2013). Öte yandan, 3,18 Å'da gözlemlenen çok düşük yoğunluktaki pik, ham vermikülit numunesinde bulunan düşük miktarlarda potasyum feldispat safsızlığının varlığını göstermektedir.



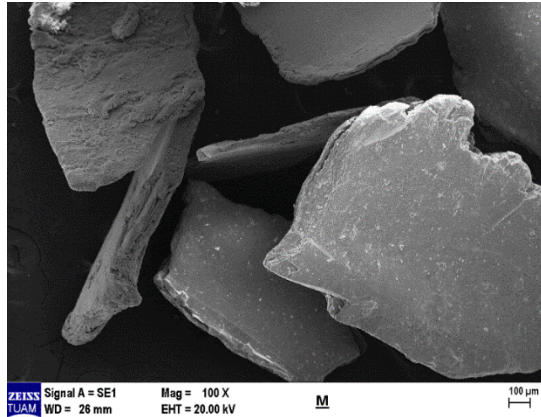
Şekil 4.1: Ticari ham vermikülit numunesine ait XRD deseni (d değerleri Å cinsinden verilmiştir.)

#### 4.1.2 SEM Analizi

Ham ve ısıtılmış vermikülitin morfolojik yapısının anlaşılması için SEM analizi yapılmıştır. SEM analizinden alınan görüntüler Şekil 4.2'de yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.2: a) Ham vermikülit b) Isıtılmış vermikülitin SEM görüntüleri



Şekil 4.2a'da yer alan ham vermikülitin SEM görüntüsü incelendiğinde plakalı bir yapıya sahip olduğu ve yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Şekil 4.2b'de ise ısıtılmış vermikülitin de plakalı bir yapıya sahip olduğu ve tabakalardan oluştuğu görülmektedir. Aynı zamanda ham vermikülit örneği gibi pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu da görülmektedir.

#### 4.1.3 BET Analizi

Ham ve ısıtılmış vermikülit numunelerinin yüzey alanı ve gözenek dağılım analizleri sırasıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ile yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.2:** Ham ve ısıtılmış vermikülitin yüzey alanı ve gözeneklik verileri

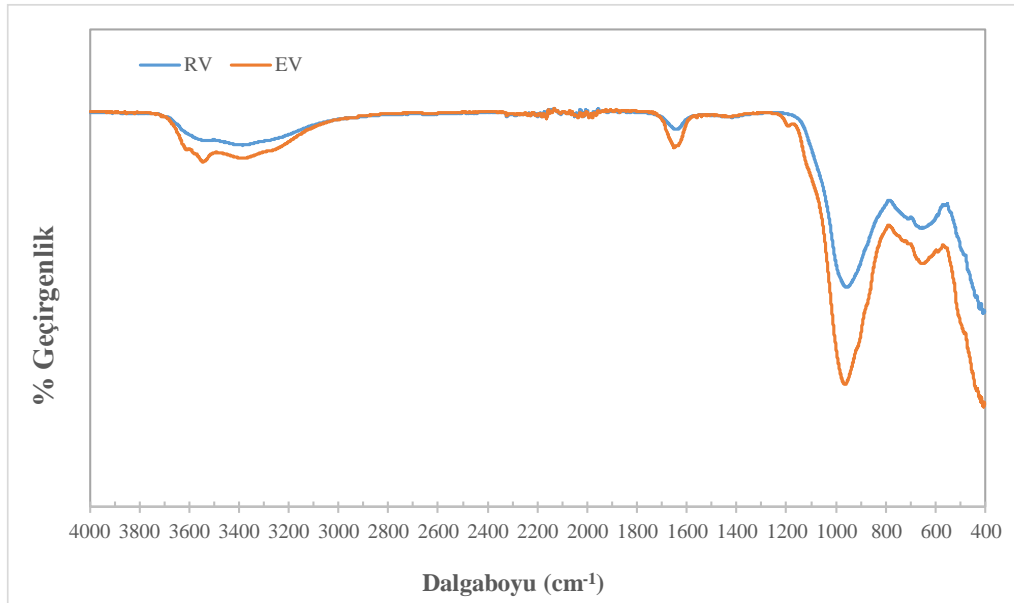
BET ve BJH analiz sonuçları	RV	MV
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	2,8982	2,8898
BJH Adsorpsiyon gözeneklerin kümülatif yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	2,2530	3,0438
Tek nokta adsorpsiyon toplam gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) (genişliği 8.446,225 Å'dan az olan gözeneklerin)	0,011967	0,034593
BJH adsorpsiyon kümülatif gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) (gözenek genişliği 1,7000 Å -300,0000 Å)	0,008660	0,038669
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (Å) (4V/A-BET)	165,173	478,840
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (Å) (4V/A-BET)	148,779	392,909
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (Å) (4V/A-BJH)	153,754	508,560
Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği (Å) (4V/A-BJH)	84,410	180,950

Tablo 4.2 incelendiğinde ham ve ısıtılmış vermikülit numunelerinin, yüzey alanı değerlerinin birbirine benzer bir değere sahip olurken gözenek özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Ham vermikülitin BET yüzey alanı yaklaşık 2,90 m<sup>2</sup>/g, ısıtılmış vermikülitin BET yüzey alanı ise yaklaşık 2,89 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Bunun yanında ısıtılmış vermikülitin

gözenek hacim verileri ham vermikülite göre daha büyük (~4,5 kat) çıkmıştır. Bunun nedeninin vermikülit tabakaları arasındaki suyun buharlaşması ve bu yolla gözenek hacminin artması olarak yorumlanmaktadır (Marcos ve Rodríguez 2011). Gözeneklilik ve gözenek ebatları adsorbanların adsorpsiyon davranışlarını anlama açısından oldukça önemlidir. 2 nm'den küçük gözenekli adsorbanlar mikro gözenekli yapılar olarak adlandırılır. Tablo 4.2 incelendiğinde ham ve ısıtılmış vermikülitin mikro gözenekli adsorbanlar olduğu anlaşılmaktadır (Thommes ve diğ. 2015).

#### 4.1.4 FTIR Analizi

Ham ve ısıtılmış vermikülit örneklerinin yapısal analizi için FTIR spektrumları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: Ham (mavi) ve ısıtılmış vermikülitin FTIR spektrumları

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi ham ve ısıtılmış vermikülit adsorbanlarının FTIR spektrumları birbirine çok benzemektedir. Genel olarak kil minerallerine ait 3800-3400 cm<sup>-1</sup> O-H gerilme bölgesinde birçok pike rastlanır. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasındaki hidroksil gruplarına ait olan pikler genellikle 3620 cm<sup>-1</sup>'de görülür. Oktahedral yüzeyindeki diğer üç O-H gruplarının

yakın tabadaki Si-O-Si bağlarındaki oksijenlerle kurduğu zayıf hidrojen bağlarına ait pikler ise 3669 ve 3653  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülür. Bir kil mineralinin oktahedral bölgelerinde Mg (II) ya da Fe (II) gibi 2 değerlikli merkezi atomları yer alıyorsa, O-H gerilme bölgesinde bir tek pik gözlenir. Genellikle 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde Si-O gerilme ve bükülme ayrıca O-H bükülme bantları görülür (Arab ve diğ. 2002).

Şekil 4.3'teki FTIR spektrumlarında yaklaşık 3700  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik tabakalar arası su molekülünün ve yaklaşık 3400  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise silanol gruplarının O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1650  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf pik ise su moleküllerinin O-H bükülme titreşimlerini göstermektedir. Yaklaşık 1000  $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü pik Si-O ve Al-O gerilme titreşimlerine aittir. Bunun yanında yaklaşık 700  $\text{cm}^{-1}$  Mg-O bükülme titreşimini gösterirken, yaklaşık 450  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik ise Si-O-Mg bükülme titreşimine karşılık gelmektedir (Arab ve diğ. 2002).

## 4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.1 Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için 5 mg/L MBG derişimindeki çözeltilere, 0,10, 0,20 ve 0,30 g ham ve ısıt işlem görmüş adsorbanlar konulmuştur. Adsorpsiyon işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İşlemin başlangıç zamanında ve sonunda alınan örneklerin 609 nm dalga boyunda absorbans şiddeti ölçümleri UV- 1800 Shimadzu spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Okunan değerlere göre adsorban kapasitesi ( $q_e$ ) eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 4.1).

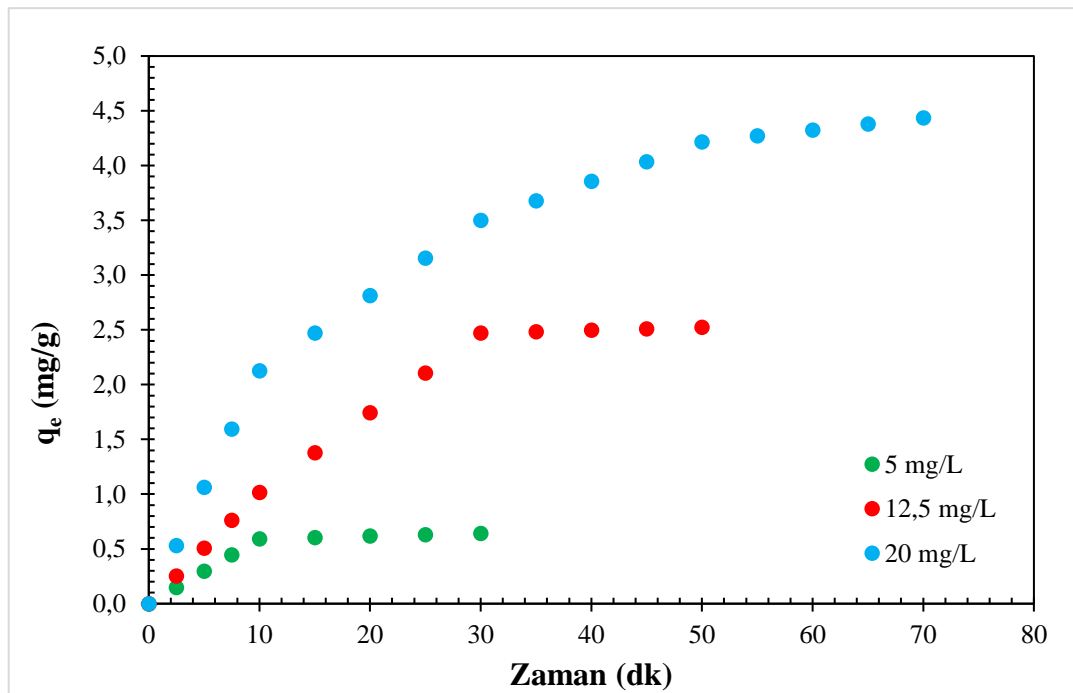
**Tablo 4.3:** Ham ve ısıt işlem görmüş vermikülitin adsorban miktarı

Adsorban Miktarı (g)	Ham Vermikülit $q_e$ (mg/g)	Isıl İşlem Görmüş Vermikülit $q_e$ (mg/g)
0,10	0,042	0,835
0,20	0,032	0,642
0,30	0,021	0,411

Tablo 4.1’de de görüldüğü gibi adsorban miktarı artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin azalmasından kaynaklanmaktadır (Uysal 2012). Devam eden çalışmalarda 0,20 g adsorban kullanımı tercih edilmiştir.

#### 4.2.2 Adsorpsiyona Boya Derişiminin ve Zamanın Etkisi

Adsorpsiyon denge süresini belirlemek amacı ile 5, 12, 5 ve 20 mg/L başlangıç boya madde derişiminden 50 mL’lik çözeltilere 0,20 g ham ve işlem görmüş vermikülit hazırlanarak eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemi oda sıcaklığı koşulunda 600 rpm karıştırma hızı altında gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında boya çözeltilerinden alınan örneklerdeki boya derişimi spektrofotometre cihazı ile okunmuştur. Okunan değerlere göre vermikülit üzerine adsorplanan boya madde miktarı ( $q_e$ ) (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.4).

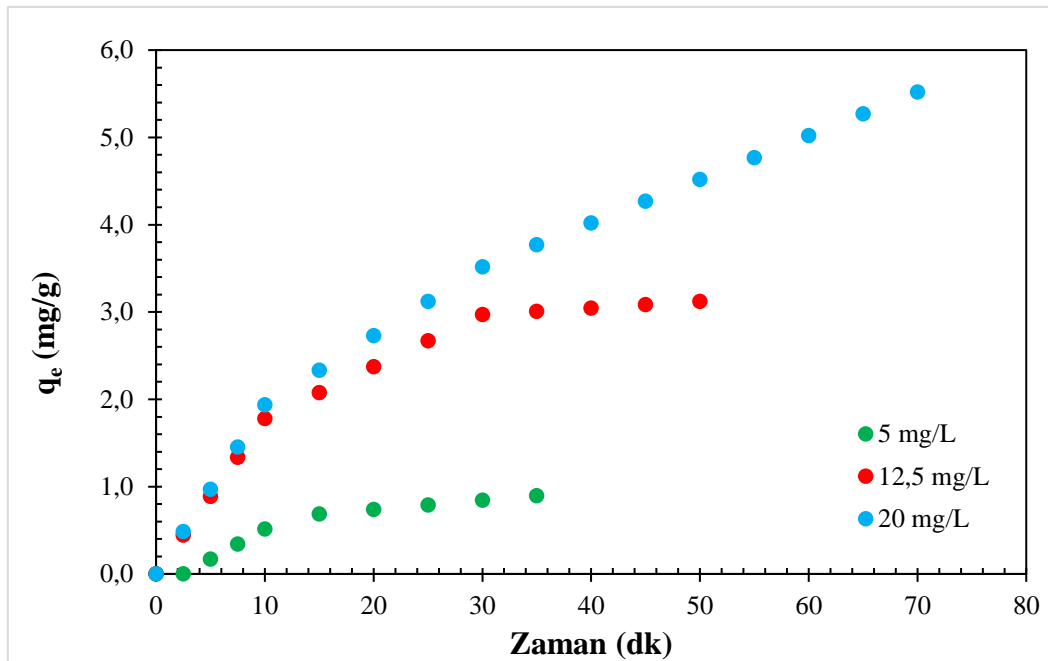


Şekil 4.4: Ham vermikülitin 25 °C’deki adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi

Şekil 4.4 incelendiğinde her üç derişimde de (5, 12,5 ve 20 mg/L) ham vermikülit örneğinde boya adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarda çok hızlı ilerlediği ve zamanla en yüksek değere ulaştığı ve sonra adsorpsiyonun sabit kaldığı

görülmektedir. Boya derişimlerine bağlı olarak adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanı da farklılık göstermektedir. En düşük 5 mg/L boya derişiminde ilk 10 dakikaya kadar neredeyse boyanın büyük bir kısmı adsorbana tutunmuştur (0,45 mg/g). 10 dakikadan sonra adsorban yüzeyine tutunan boya miktarında çok küçük değişiklikler olmuş ve tutunma miktarı sabit kalmıştır. Bunun nedeni adsorpsiyon olayının dengeye gelmesidir. Ham vermikülitin 25 °C sıcaklıkta en düşük boya derişim değerindeki (5 mg/L) en yüksek adsorpsiyon kapasite değeri 0,60 mg/g'dır. Aynı şekilde, en yüksek 20 mg/L boya derişiminde adsorpsiyon olayı ilk 30 dakikaya kadar neredeyse boyanın büyük bir kısmı adsorbana tutunmuş, 30 dakikadan sonra adsorpsiyon olayı yavaşlamış adsorban yüzeyine tutunan boya miktarında çok küçük değişiklikler olmuştur. Adsorpsiyon denge durumuna ulaştığı için tutunma miktarı sabit kalmıştır. Ham vermikülitin 25 °C sıcaklıkta en yüksek boya derişim değerindeki (20 mg/L) adsorpsiyon kapasite değereri 4,44 mg/g'dır. Aynı zamanda artan boya derişimi ile adsorban kapasitesinde bir artış görülmüştür.

Isıl işlem görmüş vermikülit örneğinin zamana karşı adsorpsiyon değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir.

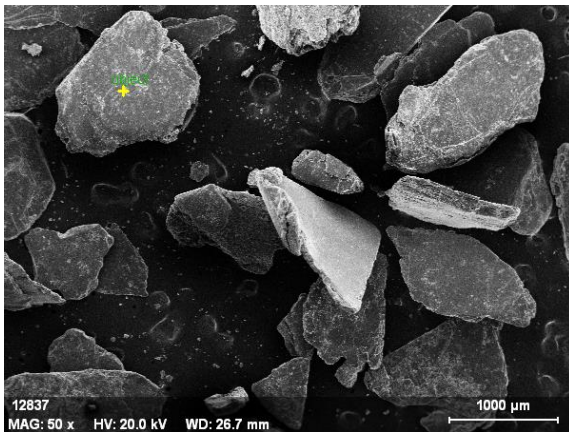


Şekil 4.5: Isıl işlem görmüş vermikülitin 25 °C'deki adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi

Şekil 4.5 incelendiğinde, ısıl işlem görmüş vermikülit örneği ile yapılan boya adsorpsiyon deneylerinde ham vermikülit örneğine benzer bir durumun gerçekleştiği

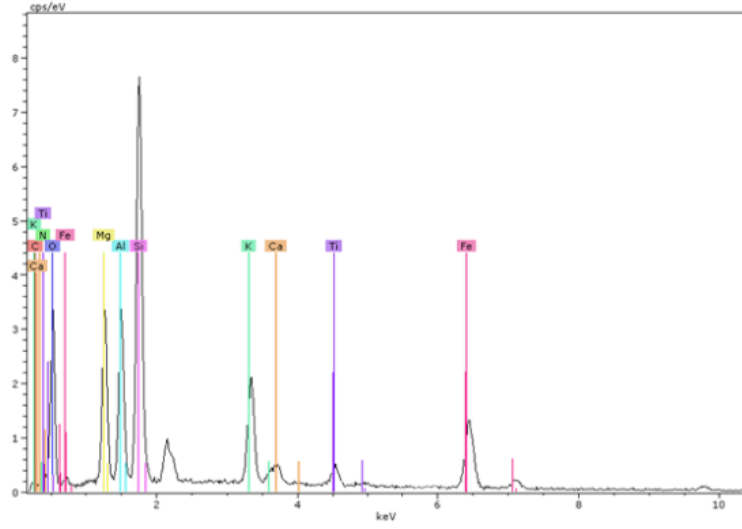
görülmektedir. Isıl işlem görmüş vermikülit örneğinde boya adsorpsiyon kapasitesi artan boya derişimi ile artmaktadır. En düşük boya derişiminde (5 mg/L) ısıl işlem görmüş vermikülit örneğinin adsorpsiyon kapasite değeri 0,69 mg/g değerine yaklaşık 10 dakikada ulaşmıştır. Bunun yanında en yüksek boya derişiminde (20 mg/L) en yüksek adsorpsiyon kapasite değeri 5,52 mg/g'a ulaşmıştır. Ayrıca en düşük boya derişimi olan 5 mg/L çözeltide adsorpsiyon 10 dakikada dengeye gelmektedir, en yüksek boya derişimi olan 20 mg/L'deki çözeltide ise dengeye gelme süresi 60 dakikalara çıkmıştır. Bunun yanında, ham ve ısıl işlem görmüş vermikülit örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri arasında bazı farklılıklar vardır. Isıl işlem görmüş vermikülitin boya adsorpsiyon kapasite değeri (5,52 mg/g), ham vermikülitin boya adsorpsiyon kapasite değerinden (4,44 mg/g) daha büyüktür. Doğal vermikülit 2:1 olarak adlandırılan bir kildir, yani yapısında her oktahedral tabaka için iki tetrahedral (T-O-T) tabaka vardır. Vermikülitler, normal oktahedral iyonlar olarak  $Al^{3+}$  veya  $Mg^{2+}$  ve  $Fe^{2+}$  gibi iyonlar içerir ve tetrahedral tabakalarda bazı  $Si^{4+}$  iyonlarının yerine  $Al^{3+}$  iyonlarının geçtiği görülür. Yer değiştirmelerin neden olduğu negatif yük ara katman boşluğında bulunan çeşitli hidratlı katyonlar tarafından nötralize edilir. Isıl işlem görmüş vermikülitin yapısındaki suyun uzaklaşması, yapıda bulunan negatif yüklerin serbestleşmesini sağladığı için ham vermikülitte göre daha fazla boyanın adsorbe olmasına olanak sağlamıştır (Carvalho ve diğ. 2014).

Adsorpsiyon işleminin sonrası, ham ve ısıl işlem görmüş vermikülitte SEM-EDS yüzey analizi yapılmış ve yüzeydeki elementel bileşimleri Şekil 4.6'da verilmiştir.

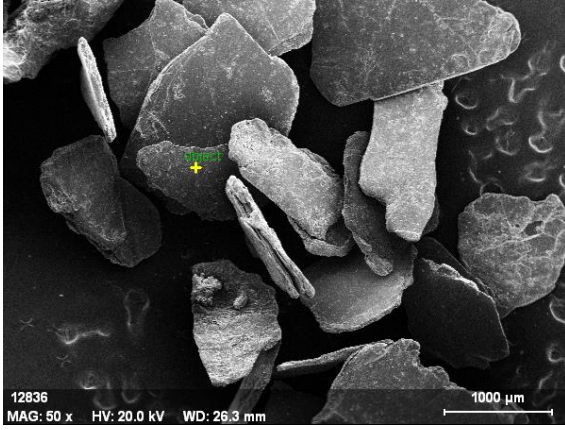


Element	% Bileşim
Karbon (C)	3,20
Azot (N)	0,01
Oksijen (O)	45,91
Magnezyum (Mg)	5,29
Alüminyum (Al)	5,58
Silisyum (Si)	12,90
Potasyum (K)	4,97
Kalsiyum (Ca)	0,81
Titanyum (Ti)	1,26
Demir (Fe)	12,52

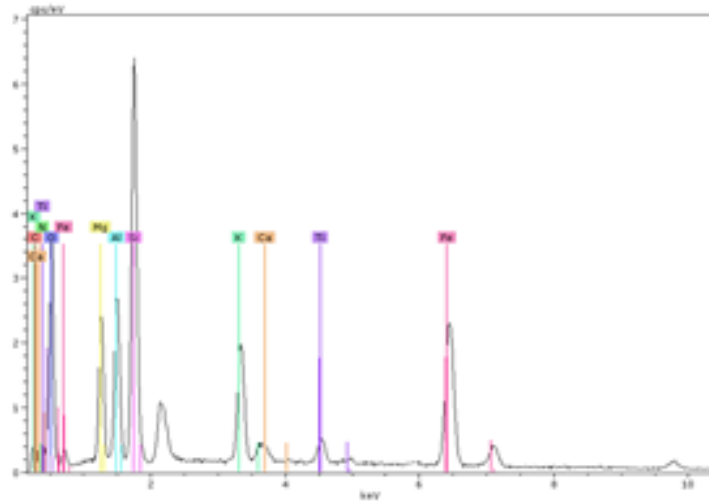
Şekil 4.6: a) Ham ve b) Isıl işlem görmüş vermikülit örneklerinin boya adsorpsiyonu sonunda elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları



(a)



Element	% Bileşim
Karbon (C)	2,13
Azot (N)	0,01
Oksijen (O)	43,30
Magnezyum (Mg)	6,48
Alüminyum (Al)	6,03
Silisyum (Si)	14,70
Potasyum (K)	4,44
Kalsiyum (Ca)	1,07
Titanyum (Ti)	1,66
Demir (Fe)	7,58

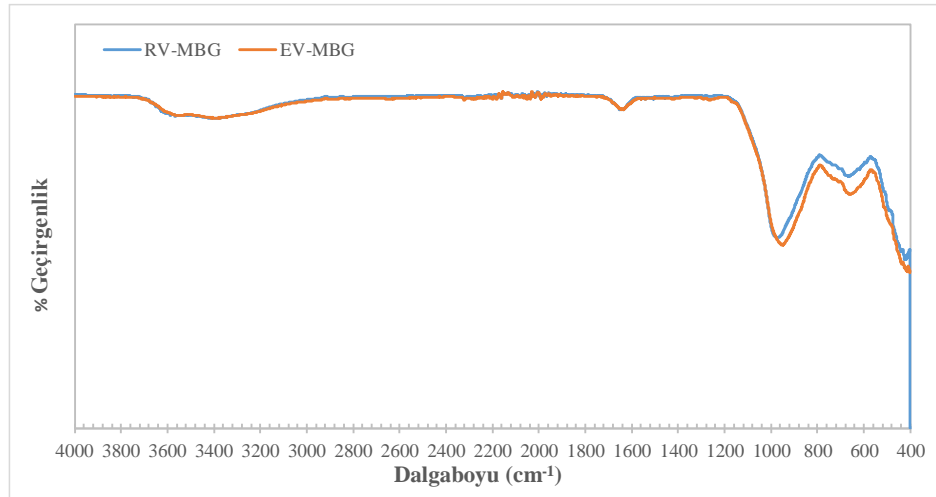


(b)

**Şekil 4.6 (devam):** a) Ham ve b) Isıl işlem görmüş vermikülit örneklerinin boya adsorpsiyonu sonunda elde edilen SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 4.6’da ham ve ısıtılmış vermikülit örneklerinin adsorpsiyon sonrası SEM-EDS analizleri yer almaktadır. Ham vermikülitin yüzeyindeki elementel analiz ile ısıtılmış vermikülitin yüzeyindeki elementel analiz benzerlik göstermektedir. İki numune arasındaki küçük farklılıklar ısıtılma tabii tutulan vermikülitin suyunu kaybetmesi sonucu oluşmuştur. Aradaki fark diğer elementlerin yüzdesinde artış olarak görülmektedir. Ayrıca, adsorbanların yüzeyinde boya adsorpsiyonundan kaynaklanan karbon ve azot elementlerine de analiz sonuçlarında rastlanılmıştır.

Ham ve ısıtılmış vermikülit örneklerinin boya adsorpsiyon sonrası FTIR analizleri Şekil 4.7’de verilmiştir.



**Şekil 4.7:** Adsorpsiyon sonrası ham (mavi) ve ısıtılmış vermikülit numunelerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.7 incelendiğinde adsorpsiyon öncesi örneklerin FTIR spektrumlarından çok da farklı olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni ise vermikülit örneklerine adsorplanan boya miktarının FTIR analizinde tespit edilebilmesine olanak sağlayacak miktarda olmaması olarak yorumlanmaktadır. Bunun yanında FTIR piklerinin şiddetinde meydana gelen azalmanın boya moleküllerinin O-H fonksiyonel gruplarını baskılamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



### 4.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, bir adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaşması için gereken sürenin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Adsorpsiyon işleminde kinetik adsorpsiyon sabitini tanımlamak amacıyla sıklıkla iki kinetik hız modeli kullanılır. Bunlardan biri, bu denklemi bulan bilim insanının adıyla da bilinen Lagergren'in yalancı birinci dereceden kinetik modeli diğeri ise yalancı ikinci dereceden kinetik modeldir (Ho ve McKay 1999).

Kullanılan tekstil boyasının, vermikülit örnekleri üzerinde adsorpsiyon hızı incelenmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik hesaplamalar için kullanılan doğrusallaştırılmış denklem (2.7) eşitliğinde, yalancı ikinci dereceden kinetik hesaplamalar için faydalanılan doğrusallaştırılmış denklem ise (2.10) eşitliğinde verilmiştir. (2.7) eşitliğinde yalancı birinci dereceden kinetik modeli için  $t'$ 'ye karşı  $\ln(q_e - q_t)$  çizilerek  $k_1$  ve korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. İkinci dereceden kinetik modeli için (2.10) eşitlik kullanılarak  $t'$ 'ye karşı  $1/(q_e - q_t)$  değerleri grafiğe geçirilmiş ve  $k_2$  hesaplanmıştır. Bu yolla adsorpsiyon işleminin hangi modele uygun olarak ilerlediği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

**Tablo 4.4:** Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik denklemlerindeki parametre bilgileri

5,0 mg/L				
Yalancı birinci derece	$R^2$	$q_e$ (deneysel) mg/g	$q_e$ (teorik) mg/g	$k_1$ (1/dk)
Ham Vermikülit	0,93	0,64	0,60	0,16
Isıl İşlem Görmüş Vermikülit	0,98	0,89	0,88	0,11
Yalancı ikinci derece	$R^2$	$q_e$ (deneysel) mg/g	$q_e$ (teorik) mg/g	$k_2$ (g/dk.mg)
Ham Vermikülit	0,88	0,642	0,89	2,98

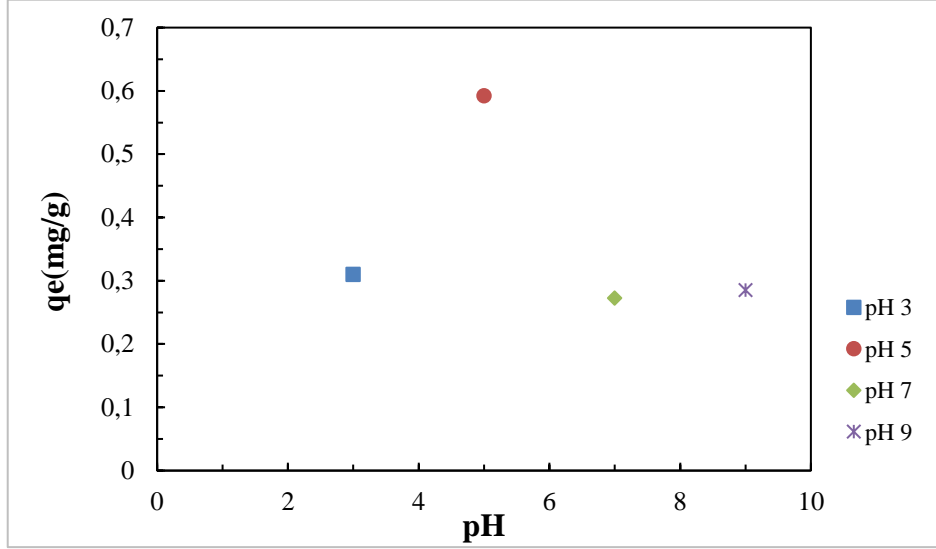
**Tablo 4.4 (devam):** Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik denklemlerindeki parametre bilgileri

<b>12,5 mg/L</b>				
<b>Yalancı birinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel) mg/g</b>	<b>q<sub>e</sub> (teorik) mg/g</b>	<b>k<sub>1</sub> (1/dk)</b>
<b>Ham Vermikülit</b>	0,94	2,52	4,34	0,12
<b>Isıl İşlem Görmüş Vermikülit</b>	0,93	3,12	3,78	0,098
<b>Yalancı ikinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel) mg/g</b>	<b>q<sub>e</sub> (teorik) mg/g</b>	<b>k<sub>2</sub> (g/dk.mg)</b>
<b>Ham Vermikülit</b>	0,69	2,52	0,91	1,23
<b>Isıl İşlem Görmüş Vermikülit</b>	0,71	3,12	0,74	0,43
<b>20,0 mg/L</b>				
<b>Yalancı birinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel) mg/g</b>	<b>q<sub>e</sub> (teorik) mg/g</b>	<b>k<sub>1</sub> (1/dk)</b>
<b>Ham Vermikülit</b>	0,97	4,43	5,05	0,061
<b>Isıl İşlem Görmüş Vermikülit</b>	0,95	5,52	5,97	0,039
<b>Yalancı ikinci derece</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>e</sub> (deneysel) mg/g</b>	<b>q<sub>e</sub> (teorik) mg/g</b>	<b>k<sub>2</sub> (g/dk.mg)</b>
<b>Ham Vermikülit</b>	0,60	4,43	0,6	0,17
<b>Isıl İşlem Görmüş Vermikülit</b>	0,61	5,52	9,27	0,03

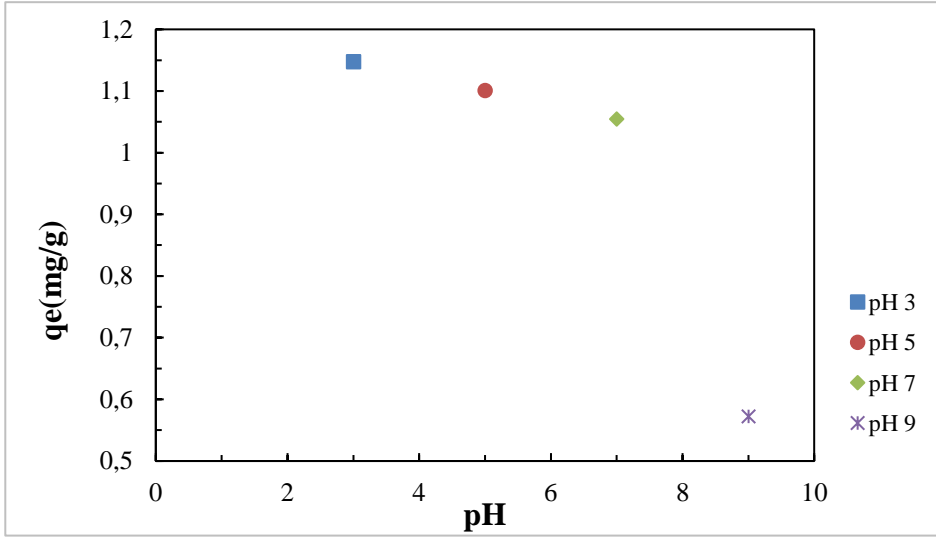
Tablo 4.4 incelendiğinde ham ve ısıl işlem görmüş vermikülit örneklerinin, MBG boyasını sulu ortamdan uzaklaştırma olayının yalancı birinci derece kinetiğe uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir ( $R^2$  1'e yakın). Her iki adsorban için elde edilen deneysel  $q_e$  ve hesaplanan  $q_e$  değerleri birbiri ile uyumludur. Literatürde yer alan birçok boya adsorpsiyon çalışmasının yalancı ikinci dereceden kinetiğe uygun olarak ilerlediği görülmektedir. Burada boya çalışmasının yalancı birinci dereceden kinetiğe uygun çıkmasının nedeni, kullanılan adsorbanların MBG boyasının adsorpsiyonu olayında bekleme süresinin artırılmasıyla adsorpsiyon miktarının da artacağı anlamına gelmesidir (Revellame ve diğ. 2020).

#### 4.2.4 Ortam pH'ın Boya Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Ortam pH'ındaki değişikliklerin boya adsorpsiyonuna etkisini gözlemlemek için deneyler pH 3,0; 5,0; 7,0 ve 9,0 değerlerine sahip 5 mg/L derişimindeki boya çözeltisine ait grafikler Şekil 4.8'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.8: a) Ham ve b) Isıl işlem görmüş vermikülitin boya adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

Şekil 4.8a'da görüldüğü gibi ham vermikülitin boya adsorpsiyonuna pH'ın etkisi incelendiğinde en yüksek giderim değerinin pH= 5,0'te olduğu bulunmuştur. Şekil 4.8b incelendiği zaman ise ısıl işlem görmüş vermikülitte pH= 3,0 değerinde

ulaşmıştır. Ham vermikülitin pH= 5,0'te boya giderim kapasite değeri yaklaşık 0,60 mg/g iken, ısıtılmış vermikülitin boya giderim kapasitesi pH= 3'te yaklaşık 1,15 mg/g değerindedir. Isıtılmış vermikülitin düşük pH değerlerinde adsorpsiyon davranışının artması dehidratlanmış yapıda var olan katyonların yapıyı terk etmesi ve yapıda var olan negatif yüklerin serbest kalması şeklinde yorumlanabilir. Serbest kalan uçlar katyonik özelliğe sahip boya molekülleri ile nötrale olmuştur (Carvalho ve diğ. 2014).

Bunun yanında, adsorban maddelerinin  $pH_{ZC}$  (pH of zero charge) verilerinin 6,0-9,5 arasında değiştiği literatür bilgilerinde mevcuttur (Sakurai ve diğ. 1989, Plachá ve diğ. 2014).

Doğan ve diğerlerinin (2006) yaptıkları bu çalışmalarında, sulu ortamdan MBG boyasını uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak bir kil minerali olan sepiyoliti kullanmışlardır. Sepiyolitin izoelektrik pH değerini 6,6 olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyona ortam pH'ının etkisini inceledikleri çalışmada pH'ın 6,6'dan büyük olduğu durumlarda MBG boyasının yüzeye daha çok tutunduğunu bunun nedeninin de sepiyolitin yüzeyinde meydana gelen iyonlaşmalarla yüzeyin daha fazla negatif yüklendiğini ve katyonik boyayı yüzeye daha çok çekebildiğini, böylece pH= 6,6'dan büyük olduğu ortamlarda adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Huang ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada, pH değerlerini 3,0-11,0 arasında değiştirerek modifiye edilmiş vermikülit ile giderimi araştırmışlardır. pH değerleri 3,0 ve 7,0 aralığında adsorpsiyon kapasitesi 20,5 mg/g'da hafifçe dalgalanır. Bu da modifiye edilmiş vermikülitin düşük pH değerlerinde daha etkili adsorban olduğunu göstermektedir. Çözeltinin pH değerini 8,0'e yükseldiğinde ise adsorpsiyon kapasite değerinin 12,0 mg/g'a düştüğü bulunmuştur (Huang ve diğ. 2014)

#### **4.2.5 Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon izotermi, adsorban yüzeyi ile boya molekülleri arasındaki etkileşimi gösterir. Ham ve ısıtılmış vermikülit örneklerinin boya adsorpsiyon izotermi incelemek amacıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon

izotermi kullanılmıştır. Her iki izoterm denkleminin doğrusallaştırılmış denklemleri sırasıyla (2.3) ve (2.5) eşitliğinde verilmiştir.

Elde edilen veriler kullanılarak,  $C_e$  verilerine karşılık  $1/q_e$  ile  $\log C_e$ 'ye karşılık  $\log q_e$  verileri grafiğe geçirilmiş ve elde edilen grafiklerdeki doğruların denklemleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich parametreleri bulunmuştur. Grafiklerden elde edilen denklemler kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

**Tablo 4.5:** Ham vermikülit ve ısıtılmış vermikülit için Langmuir izoterm verileri

	Sıcaklık (K)	$q_{max}$	$K_L$	$R^2$	Doğru Denklemi
<b>Ham Vermikülit</b>	298	1,07	0,53	0,98	$y=1,754x-0,935$
	308	1,72	0,49	0,97	$y=1,699x-0,5814$
	318	3,88	0,43	0,89	$y=0,5893x-0,2577$
	328	7,38	0,32	0,88	$y=0,4202x-0,1355$
<b>Isıtılmış Görmüş Vermikülit</b>	298	6,64	0,12	0,99	$y=1,1568x-0,1505$
	308	3,79	0,23	0,98	$y=1,143x-0,2637$
	318	3,58	0,26	0,98	$y=1,0615x-0,2787$
	328	4,45	0,25	0,98	$y=0,902x-0,2244$

**Tablo 4.6:** Ham vermikülit ve ısıtılmış vermikülit için Freundlich izoterm verileri

	Sıcaklık (K)	N	$K_F$	$R^2$	Doğru Denklemi
<b>Ham Vermikülit</b>	298	0,42	0,67	0,90	$y=2,3547x-0,1693$
	308	0,52	0,50	0,89	$y=1,8989x-0,3006$
	318	0,84	0,34	0,61	$y=1,1835x-0,4709$
	328	0,99	0,30	0,60	$y=1,0036x-0,5116$
<b>Isıtılmış Görmüş Vermikülit</b>	298	0,79	1,04	0,99	$y=1,2662x+0,02$
	308	0,63	1,19	0,90	$y=1,585x+0,0781$
	318	0,61	1,37	0,91	$y=1,6199x+0,139$
	328	0,66	1,61	0,91	$y=1,5105x+0,207$

Tablo 4.5 ve 4.6 incelendiğinde, adsorpsiyon izoterm grafiklerinden elde edilen parametre değerlerinin iki örnek için farklılıklar içerdiği görülmektedir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemlerinin  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek  $R^2$  değerlerine her iki örnekte de Langmuir izotermine rastlanılmaktadır. Tablo incelendiğinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun bir miktar etkilendiği  $R^2$  değerlerinden anlaşılmaktadır. Ham vermikülitin verilerinden elde edilen denklem  $R^2$ 'sinde daha fazla düşüş olması artan sıcaklıkla birlikte Langmuir izoterminden daha fazla sapmalar olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi, tek tabakalı ve homojen adsorpsiyonu açıklayabilmektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermi ise adsorpsiyonun çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleştiğinin bilgisini vermektedir. Ayrıca, denklemden bulunan  $1/n$  değerinin büyüklüğüne göre adsorpsiyon işleminin elverişli olup olmamasına dair bilgiler de verebilmektedir.  $1/n$  değeri 1'den küçük ise ( $n>1$ ), adsorpsiyon işlemi elverişlidir, adsorbanda yeni adsorpsiyon bölgeleri oluştuğu için adsorpsiyon kapasitesi artar.  $1/n$  değeri 1'den büyük ise ( $n<1$ ), adsorpsiyon bağı zayıf olur ve elverişsiz adsorpsiyon gerçekleşir, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi azalır.

Ali ve diğerlerinin (2020) mikronize vermikülit numunesini 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile modifiye etmişlerdir ve Alizarin Kırmızısını sulu çözeltilerden uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada boya uzaklaştırma olayının Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermişlerdir.

Yu ve diğerlerinin (2015), doğal vermikülit örneği kullanarak sulu çözeltilerden metilen mavisini ve kristal viyole (kristal menekşe) boyalarını sulu ortamdan uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uyduğunu, deneysel verilerden elde edilen doğru denklemlerinde  $R^2$  değerinin kristal viyole boyasında daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısıyla Langmuir izotermine kristal viyole boyasıyla yapılan adsorpsiyonun daha fazla uyduğunu ifade etmişlerdir.

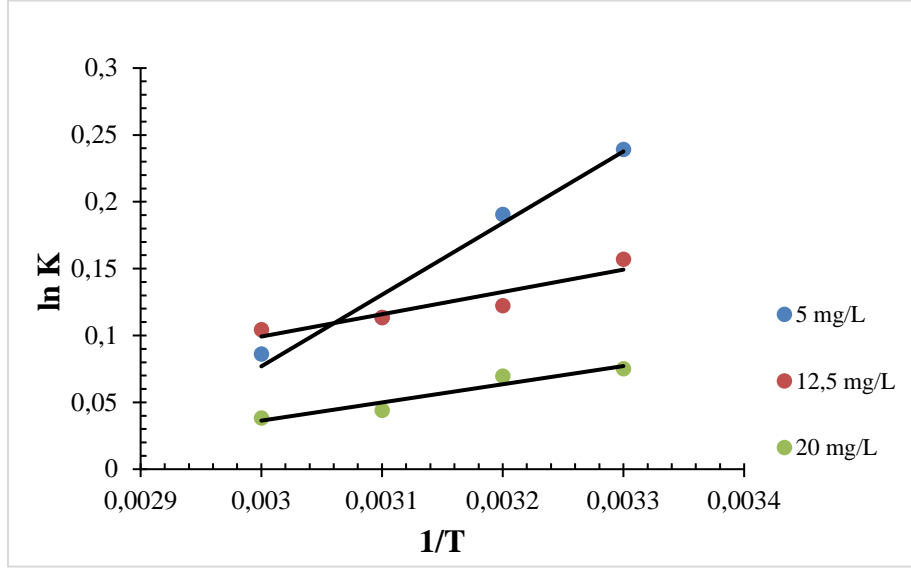
#### 4.2.6 Boya Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklık artışı ile çözeltinin viskozitesinde azalma olurken, ortamdaki giderilecek moleküllerin kinetik enerjileri artar. Adsorbent moleküllerinin kinetik enerjilerindeki bu artış, adsorbanın yüzeyinde ve kılcallarındaki difüzyon hızının da artmasına neden olmaktadır (Yu ve diğ. 2015). Sıcaklığın boya adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için adsorpsiyon işlemi 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde, adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan boya derişimleri spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görülmektedir.

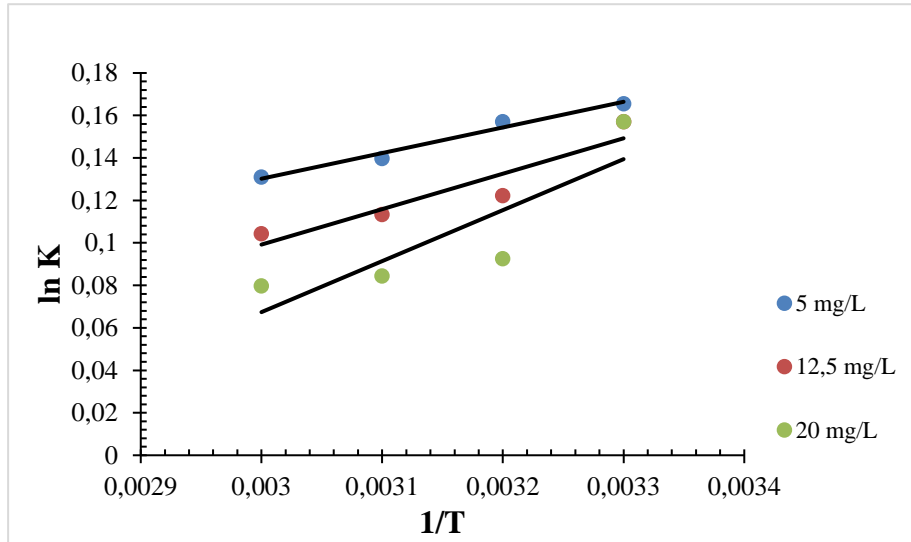
Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde, ham vermikülit ve ısıl işlem görmüş vermikülitin MBG adsorpsiyonunda sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artması, büyük boya iyonlarının hareketliliğini arttırmaktadır. Dolayısıyla moleküllerin difüzyon hızında bir artış meydana gelir. Bu durum, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin de artmasını sağlamaktadır. Sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisini daha iyi anlayabilmek adına elde edilen veriler termodinamik açısından da değerlendirilmiştir.

Ham vermikülit ve ısıl işlem görmüş vermikülit üzerine MBG'nin adsorpsiyonunu, termodinamik açıdan incelenmek için çalışılan sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) elde edilen veriler kullanılmıştır. Adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) (2.11) ve (2.13) eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon denge sabiti (2.12) eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve  $\Delta G^\circ$  ile arasındaki ilişki (2.14) eşitliği ile elde edilmiştir.

Bahsi geçen eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda  $1/T - \ln K$  değerleri Şekil 4.9 ve Şekil 10'da görülmektedir, doğru denklemlerinden  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve doğruların denklemleri Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.9: Ham vermikülit- sıcaklığın etkisi



Şekil 4.10: Isıl işlem görmüş vermikülit- sıcaklığın etkisi

Şekil 4.9 ve 4.10'da ve ayrıca Tablo 4.7'de görüldüğü gibi elde edilen doğrunun  $1/T-\ln K$  değerleri arasındaki ilişkiyi veren  $R^2$  değerinin 1,0'den farklı olmasından dolayı bazı ölçüm değerleri beklenen sonuçlardan farklılık göstermiştir.

**Tablo 4.7:** Ham vermikülit ve ısıl işlem görmüş vermikülitin adsorpsiyon termodinamik grafiğine ait denklem verileri

$C_0$ (mg/L)	Ham Vermikülit		Isıl İşlem Görmüş Vermikülit	
	Doğru Denklemi	$R^2$	Doğru Denklemi	$R^2$
5,0	$y = 535,81x - 1,5305$	0,97	$y = 120,7x - 0,2319$	0,98
12,5	$y = 166,82x - 0,4013$	0,87	$y = 166,82x - 0,4013$	0,87
20	$y = 136,06x - 0,3718$	0,92	$y = 240,04x - 0,6527$	0,73



Tablo 4.7 incelendiğinde, ham vermikülit  $R^2$  değeri en farklı çıktığı durum en yüksek boya derişimi olan 20 mg/L’de görülmüştür. 12,5 mg/L boya derişimi kullanıldığı deneysel çalışmada  $R^2$  değeri 0,87 ve 5 mg/L boya derişiminde ise 0,97’dir. Isıl işlem görmüş vermikülit için  $R^2$  değeri en farklı çıktığı boya derişimi 20 mg/L’dir. Bunu 12,5 mg/L boya derişimi kullanıldığı deneysel çalışma takip etmiştir. Isıl işlem görmüş vermikülit örneği için derişim azaldıkça elde edilen denklemlerin  $R^2$  değerlerinin 1,0’e yaklaştığı görülmektedir. Doğru denklemleri kullanılarak hesaplanan  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir.

**Tablo 4.8:** Ham vermikülit ve ısıl işlem görmüş vermikülit için termodinamik parametre değerleri

<b>Ham Vermikülit</b>				
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S^\circ</math></b> <b>(J/mol.K)</b>
5	298	-2,34	4,26	22,15
	308	-2,56		
	318	-2,78		
	328	-3,00		
<b>Isıl İşlem Görmüş Vermikülit</b>				
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S^\circ</math></b> <b>(J/mol.K)</b>
5	298	-3,24	8,68	40,39
	308	-3,64		
	318	-4,04		
	328	-4,44		
<b>Ham Vermikülit</b>				
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S^\circ</math></b> <b>(J/mol.K)</b>
12,5	298	-4,63	4,90	32,76
	308	-4,95		
	318	-5,27		
	328	-5,60		
<b>Isıl İşlem Görmüş Vermikülit</b>				
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta H^\circ</math></b> <b>(kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S^\circ</math></b> <b>(J/mol.K)</b>
12,5	298	-4,16	6,29	35,08
	308	-4,51		
	318	-4,86		
	328	-5,21		

**Tablo 4.8 (devam):** Ham vermikülit ve ısıtılmış vermikülit için termodinamik parametre değerleri

<b>Ham Vermikülit</b>				
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>ΔG°</b> <b>(kJ/mol)</b>	<b>ΔH°</b> <b>(kJ/mol)</b>	<b>ΔS°</b> <b>(J/mol.K)</b>
20	298	-6,04	20,78	90,43
	308	-6,94		
	318	-7,84		
	328	-8,74		
<b>Isıtılmış Vermikülit</b>				
<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/L)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>ΔG°</b> <b>(kJ/mol)</b>	<b>ΔH°</b> <b>(kJ/mol)</b>	<b>ΔS°</b> <b>(J/mol.K)</b>
20	298	-4,70	18,63	78,32
	308	-5,50		
	318	-6,27		
	328	-7,05		

Tablo 4.8 incelendiğinde her iki adsorban (RV ve MV) kullanılarak yapılan 4 farklı sıcaklıktaki (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) giderime ait  $\Delta G^{\circ} < 0$ 'dır. Dolayısıyla, elde edilen verilerden adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bu durum adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak oda sıcaklığında, kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir (Duman ve diğ. 2015). Artan derişim değerine karşılık  $\Delta G^{\circ}$  değerinin azaldığı görülmektedir yani derişim artışıyla birlikte adsorpsiyon işlemi daha istemsiz hale gelmektedir (Şenol ve diğ. 2020).  $\Delta H^{\circ}$  değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu kanıtlamaktadır. Pozitif  $\Delta S^{\circ}$  değeri, adsorban ile çözelti ara yüzeyi arasındaki rastlantısallık artmaktadır (Basaleha ve diğ. 2019). Literatürde vermikülit kullanılarak sulu ortamdan boya giderim çalışmaları incelendiğinde adsorpsiyon olayının kendiliğinden olduğuna dair benzer sonuçlara rastlanılmıştır (Türk 2017).

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ham ve ısıtılmış vermikülit adsorban olarak kullanılarak sulu ortamdan Maxilon® Blue GRL (%300) (MBG) uzaklaştırma davranışı incelenmiştir. Öncelikle kullanılan adsorban örneklerinin XRF analizi ile kimyasal bileşimi, XRD ve FTIR analizleri ile yapısal özellikleri belirlenmiştir. XRF analizinde vermikülitin yüksek oranda SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği görülmüştür. Yapılan XRD analizi XRF analizini destekler niteliktedir. Özellikle tabakalı yapıya sahip olması ve tabakalar arasında magnezyum iyonlarının bulunduğu XRD desenindeki piklerden anlaşılmaktadır. XRD ve XRF analizleri ile elde edilen bilgiler FTIR analiz sonuçları ile de uyum içindedir. FTIR analizinde de yaklaşık 700 cm<sup>-1</sup> Mg-O bükülme bandına rastlanmıştır. Yaklaşık 450 cm<sup>-1</sup> civarındaki pik ise Si-O-Mg bükülme titreşim bandına karşılık gelmektedir. Bu sonuç, tabakalar arasında yer alan Mg iyonlarının varlığına işaret ederken diğer yandan XRD analizini doğrulamıştır. Vermikülit mineralinin morfolojik analizi için SEM çekilmiştir. SEM görüntülerinde, tabakalı yapının ısıtılmış işlem görmüş örneğinde tabakalar arası suyun buharlaşması nedeniyle daha belirgindir. Ham ve ısıtılmış işlem görmüş vermikülitin, sulu ortamdan boya uzaklaştırmak amacıyla adsorban olarak adsorpsiyon prosesinde kullanılması düşünüldüğü için örneklerin yüzey alanı ve gözeneklilik verilerine ulaşabilmek amacıyla BET ve BJH metotlarıyla analizleri yapılmıştır. Ham ve ısıtılmış işlem görmüş vermikülit örneklerinin yüzey alanı birbirine çok yakın ve yaklaşık 2,90 m<sup>2</sup>/g olarak çıkmıştır. Bunun yanında, ısıtılmış işlem görmüş vermikülitin gözenek hacmi bünyesindeki suyun buharlaşması nedeniyle ham vermikülitten daha büyük çıkmıştır. Ayrıca her iki örneğin gözenek genişliği 2 nm'den daha küçüktür, IUPAC'a göre mikro gözenekli yapılar sınıfındadır.

Adsorpsiyon deneylerinde MBG kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesine; boya derişiminin, adsorban miktarının, ortam pH'nın, zamanın ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bunun için boya derişimi 5, 12,5 ve 20 mg/L olan boya çözeltileri kullanılmıştır. Zamanın etkisi incelendiğinde boya moleküllerinin adsorban yüzeyine ilk dakikalarda adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğu, daha sonra ise zaman içinde azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise sulu ve katı fazda adsorpsiyon dengesine ulaşılması olarak açıklanmıştır. Ayrıca, artan boya derişimiyle yüzeye tutunan boya miktarı artmıştır. Bu durum her iki vermikülit örneği için de geçerlidir. En yüksek

adsorpsiyon kapasitesine ham vermikülit örneği için 4,44 mg/g değeri 20 mg/L boya çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir (Şekil 5.1a). Isıl işlem görmüş vermikülit için aynı boya çözeltisinde en yüksek giderim kapasite değeri ise 5,97 mg/g'dır (Şekil 5.1b). Aradaki fark gözenek hacmindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Bekleme süreleri uzatıldığında küçük gözeneklere boya moleküllerinin adsorpsiyonunun devam edeceği öngörülmektedir. Dolayısıyla, zamanla adsorban malzemelerinin adsorpsiyon miktarının artacağı düşünülmektedir. Elde edilen verilerden adsorpsiyon izotermi belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemleri kullanılmıştır. Her iki adsorban Langmuir izotermine uymaktadır. Elde edilen sonuçtan adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen ilerleyen bir adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı birinci dereceden kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyon işlemine, adsorban madde miktarının etkisi incelenmiştir. İşlemden 0,10, 0,20 ve 0,30 g aralığında RV ve MV örnekleri kullanılmıştır. Her iki vermikülit adsorbanı için de adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir.

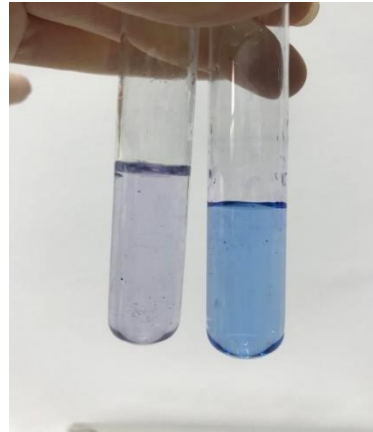
Ortam pH değişimi 3,0; 5,0; 7,0 ve 9,0 aralığında incelenmiştir. Ham vermikülit en yüksek adsorpsiyon değerine pH= 5,0'te ulaşırken ısıl işlem görmüş vermikülit ise pH= 3,0'te en yüksek adsorpsiyon değeri görülmektedir.

Vermikülit örneklerinin literatürdeki pHzc değerlerinin 6,0 ile 9,5 arasında olduğu belirtilmektedir. Bunun anlamı bu değerlerin altında malzemenin yüzey yükü pozitifken bu değerlerin üzerinde adsorbanların yüzey yükü negatif değerdedir. Dolayısıyla bu değerlerin üzerinde pozitif yüklü moleküller ile etkileşimde bulunmaları adsorpsiyon değerini arttıran bir durumdur. Isıl işlem görmüş vermikülitin düşük pH değerlerinde adsorpsiyon değerinin yüksek çıkmasının nedeni ise dehidrate olmuş yapıda var olan pozitif yüklü iyonların yapıyı terk ederek negatif yüklü grupların serbest kalması olarak yorumlanmıştır. Böylece, serbest kalan negatif uçların ortamda bulunan katyonik boya molekülleri ile etkileşime girmesi adsorpsiyon miktarının artmasına neden olmuştur.

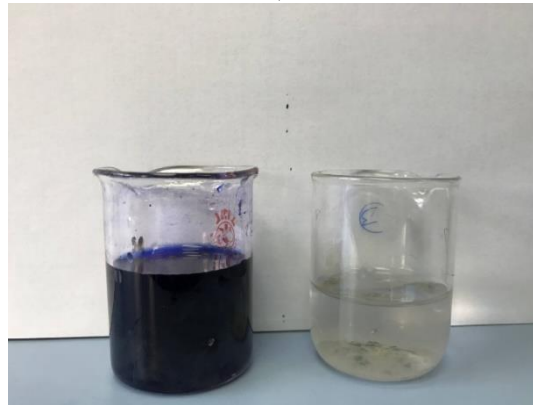
Sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisi 4 farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) incelenmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 55 °C'e çıkarılmasıyla boyar madde giderimi arttığı görülmüştür. Sıcaklığın artması ile boya moleküllerinin hareketliliği

artmış ve dolayısıyla moleküllerin difüzyon hızında da bir artış olmuştur. Elde edilen termodinamik verilere göre adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Ayrıca adsorpsiyon tepkimesinin endotermik bir olay olduğu görülmektedir. Entropi farkının pozitif çıkması sıcaklığın adsorban ve çözelti ara yüzeyindeki moleküllerin rastgele hareketliliğindeki artışı göstermektedir.

Sonuçların değerlendirilmesinden ısı işlem görmüş vermikülitin sulu ortamdan MBG boyasını uzaklaştırma işleminde kullanımının daha verimli olduğu ortaya çıkmıştır. Özellikle zaman açısından bir sıkıntı olmayan uzun beklemeli atık su arıtma süreçlerinde ısı işlem görmüş vermikülitin kullanımının ortam sıcaklığının yüksek olmasında bile daha fazla fayda sağlayacağı görülmektedir. Özellikle MBG gibi katyonik boyanın gideriminde elde edilen bilgiler diğer katyonik boyaların gideriminde elde edilecek olanlarla karşılaştırılmalı ve ısı işlem görmüş vermikülit kullanılarak en iyi giderimi sağlanan boyalar tespit edilmelidir. Böylece literatüre tekstil firmalarının faydalanabileceği fazlaca bilgi sağlanmış olacaktır.



a)



b)

**Şekil 5.1:** a) Ham vermikülit b) Isıl işlem görmüş vermikülit adsorpsiyon sonrası görüntüleri (55 °C ve 20 mg/L)

## 6. KAYNAKLAR

Ahmed, Z., Aljerboree, A., Radi, N. and Alkaim, A. F., “The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: Adsorption of maxilon blue dye”, *International Journal of Chemical Sciences*, 12 (4), 1239-1252, (2014).

Ali, N., Ali, F., Ullah, I., Ali, Z., Duclaux, L., Reinert, L., L v que, J. M., Farooq, A., Bilal, M. and Ahmad, I., “Organically modified micron-sized vermiculite and silica for efficient removal of Alizarin Red S dye pollutant from aqueous solution”, *Environmental Technology & Innovation*, 19 (91), (2020).

Alkaim, A. F., Awwad, H. M. and Al-Baiati, M. N., “Adsorption of Maxilon Blue (GRL) from Aqueous Solutions by Using a Novel Nano-Composite Polymer”, *IOP Conference Series: Material Science and Engineering*, 571, Iraq, (2019).

Alqaragully, M. B., “Removal of Textile Dyes (Maxilon Blue, and Methyl Orange) by Date Stones Activated Carbon”, *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*, 1 (1), 48-59, (2014).

Aljerboree, A. and Alshirifi, A., “Effect of Different Parameters on the Adsorption of Textile Dye Maxilon Blue GRL from Aqueous Solution by Using White Marble,” *Asian Journal of Chemistry*, 24 (12), 5813-5816, (2012).

Arab, M., Bougeard, D. and Smirnov, K. S., “Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (10), 1957-1963, (2002).

AŖçı, Y., “Toprak ve Toprak BileŖenlerine Cd (II) İyonlarının Adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid Biyosurfaktanla Bu İyonların Geri Kazanılmasının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *EskiŖehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, EskiŖehir, (2006).

Avcı, Ö., “Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 Boyarmaddelerinin Bazı Kil Mineralleri Üzerine Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *EskiŖehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, EskiŖehir, (2010).

Aygün, A., “Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2002).

Basaleha, A. A., Al-Malacka, M. H. and Saleh, T. A., “Methylene Blue Removal using Polyamide-Vermiculite Nanocomposites: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Study”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (3), (2019).

Batur, M. Ş., “Siirt Çevresinde Bulunan Doğal Kil Mineralleri ile Atık Sulardan Bakır, Kurşun ve Kadmiyumun Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Siirt, (2018).

Bayar, S., “Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu”, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (2), 264-272, Erzurum, (2018).

Bayrak, E. H., “Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler”, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, (2006).

Bergaya, F. and Lagaly, G., “Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science”, *Developments in Clay Science*, 1, 1-18, (2006).

Bozkaya, O., “Civa İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-Vinil Piridin Aşılınmış Poli(Etilen Tereftalat) Lifler ile Seçimli Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale, (2010).

Calle, C. and Suquet H., “Vermiculite, Hydrous Phyllosilicates”, (ed: Bailey W.S.), *Minerological Society of America*, Washington, 19, 455-92, (1988).

Carvalho, A. J. P., Dordio, A. V. and Ramalho, J. P. P., “A DFT study on the adsorption of benzodiazepines to vermiculite surfaces”, *Journal of Molecular Modeling*, 20 (7), (2014).

Çetin, M. S., Toprakçı, H. A. and Toprakçı, O., “Vermiculite Filled Polymer Composites”, (ed: Mihriban), *Theory and Research in Engineering II*, 1, Ankara: Gece Yayıncılık, (2020).

D. P. T., “Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III, Pomza- Perlit- Vermikülit- Flogopit- Genleşen Killer, Çalışma Grubu Raporu”, Ankara, (2001).

Doğan, M., Özdemir, Y. and Alkan, M., “Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (1-3), 419-427, (2006).

Drioli, E. and Giorno, L., *Encyclopedia of Membranes*, 2, Springer, 834-835, (2016).

Duman, O., Tunç, S. and Polat, T. G., “Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies”, *Applied Clay Science*, 109-110, 22-32, (2015).

Ewis, D., Ba-Abbas, M. M., Benamor, A. and El-Naas M. H., “Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review”, *Applied Clay Science*, 229, (2022).

Gürdal, G. E., “Sulu Çözeltilerden Maxilon Golden Yellow Gideriminde Farklı Ortam Koşullarının Adsorbent (Ham ve Modifiye Kil) Davranışına Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Nevşehir*, (2019).

Hameed, B. H., Din, A. T. M. and Ahmad, A. L., “Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (3), 819-825, (2007).

Ho, Y. S. and McKay, G., “Sorption of dye from aqueous solution by peat”, *Chemical Engineering Journal*, 70 (2), 115-124, (1998).

Ho, Y. S. and McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, 34 (5), 451–465, (1999).

Huang, W., Li, D., Liu, Z., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J. and Zhang, Y., “Kinetics, Isotherm, Thermodynamic and Adsorption Mechanism Studies of La(OH)<sub>3</sub> Modified Exfoliated Vermiculites as Highly Efficient Phosphate Adsorbents”, *Chemical Engineering Journal*, 236, 191-201, (2014).

Jadli, H., Brahmi, J., Chrouda, A., Jbara, A., Almanki, S. G., Osman, G. and Slimi, K., “CO<sub>2</sub> adsorption performance of amine clay adsorbent”, *Applied Physics A*, 127 (1), (2021).

Kargı, F. and Kaptan, K. İ., “Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi”, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 24, 161-169, (1998).



Kırkan, B. and Bekaroğlu, M., “Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Prosesi ile Arsenat (V) Giderimi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (2), 356-366, (2019).

Köylü, E., Gönen, F. and Önalın, F., “Asidik Boyarmadde İçeren Tekstil Endüstrisi Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Renk Giderilmesi”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16 (2), 145-153, (2015).

Liu, L., Luo, X., Ding, L. and Luo, S., “4- Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water”, *Micro and Nano Technologies*, 83-147, (2019).

Malayoğlu, U. and Akar, A., “Killerin Sınıflandırılması ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi”, (eds: Kızıl ve Köse), *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, (1995).

Majone, M., Papini, M. P. and Rolle, E., “Clay Adsorption of Lead from Landfill Leachate”, *Environmental Technology*, 14 (7), 629-638, (1993).

Marcos, C. and Rodríguez, I., “Expansibility of vermiculites irradiated with microwaves”, *Applied Clay Science*, 51 (1), 33-37, (2011).

Marwa, E. M. M., Rice, C. M. and Hillier, S., “On the mechanism of exfoliation of vermiculite”, *Clay Minerals*, 48 (4), 563-582, (2013).

Medoro, V., Pascual, C. M., Ferretti, G., Galamini, G. and Coltorti, M., “Cr<sup>6+</sup> adsorption by modified vermiculite”, *EGU General Assembly 2020*, (2020).

Metin, N., “Akrilik Asitli Poliester Reçinesi Üzerine Sulu Çözeltilerden U(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2010).

Özdoğan, R. and Çelebi, M., “Basic Blue 41 ve Basic Red 46 Boyar Maddelerinin Çözeltilerden Anyonik Polimer Membran ile Giderilmesi”, *Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (1), 17-24, (2018).

Pascual, C. M. and Rodríguez, I., “Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1000 °C”, *Applied Clay Science*, 48 (3), 492-498, (2010).

Plachá, D., Martynková, G. S., Bachmatiuk, A., Peikertová, P., Seidlerová, J. and Rummeli, M. H., “The influence of pH on organovermiculite structure stability”, *Applied Clay Science*, 93-94, 17-22, (2014).

Pohl, W. L., *Economic Geology Principles and Practice*, Wiley Blackwell, (2011).

Poyraz, T., “Bilecik İli Söğüt İlçesi ve Civarındaki Killerin Mühendislik Özellikleri ve Endüstriyel Açıdan Kullanımının Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Jeofizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik, (2019).

Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, Rafael, H. and Zappi, M. E., “Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review”, *Cleaner Engineering and Technology 1*, (2020).

Sakurai, K., Ohdate, Y. and Kyuma, K., “Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils”, *Soil Science and Plant Nutrition*, 35 (1), 21-31, (1989).

Strand, P. R. and Steward, O.F., *Industrial Minerals and Rocks*, 22, Maryland: LeFond, 1375-1381, (1983).

Şenol, Z. M., Gürsoy, N., Şimşek, S., Özer, A. and Karakuş, N., “Removal of food dyes from aqueous solution by chitosa-vermiculite beads”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 148 (3), (2020).

Tahir, S. S. and Rauf, N., “Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay”, *Chemosphere*, 63 (11), 1842-1848, (2006).

Tebandeke, I. Z. M., Ssebuwufu, P. J. M., Nyanzi, S. A., Schumann, A., Nyakairu, G., Ntale, M. and Lugolobi, F., “The Elemental, Mineralogical, IR, DTA and XRD Analyses Characterized Clays and Clay Minerals of Central and Eastern Uganda”, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 5 (2), 67-86, (2015).

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing K. S. W., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069, (2015).

Toksoy, F., “Vermikülit: Mineraloji, Jeolojik Oluşum, Endüstriyel Kullanım ve Türkiye’deki Durumu”, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, (1997).

Nazlı, T., “Genleştirilmiş Vermikülit Tozu ile Modifiye Edilmiş Çimento Esaslı Harçların Yüksek Sıcaklık Dirençleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yozgat, (2018).

Türk, Ö., “Azure A’nın Doğal ve Modifiye Vermikülit Üzerine Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Bingöl, (2017).

Uysal, R., “Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyarmaddesinin Giderimi İçin Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (2010).

Uysal, T., “Su İçerisindeki Ağır Metal İyonlarının Kuluncak (Malatya) Vermikülitleri Üzerine Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, (2012).

Volkan, N. and Özmetin, E., “Maxilon Blue GRL Maddesinin İllit Kil Mineraliile Gideriminin Optimizasyonu”, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10 (1), 216-232, (2022).

Volkan, N., “Doğal Bigadiç Zeoliti (Clinoptilolite) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddesi Maxilon Blue GRL’nin Giderimi ve Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Balıkesir, (2020).

Yu, X., Wei, C. and Wu, H., “Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite”, *Separation and Purification Technology*, 156, 489-495, (2015).

Yuan, H. P., Zhang, J. H., Lu, Z. M., Min, H. and Wu, C., “Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd<sup>2+</sup> by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12”, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 423-431, (2009).

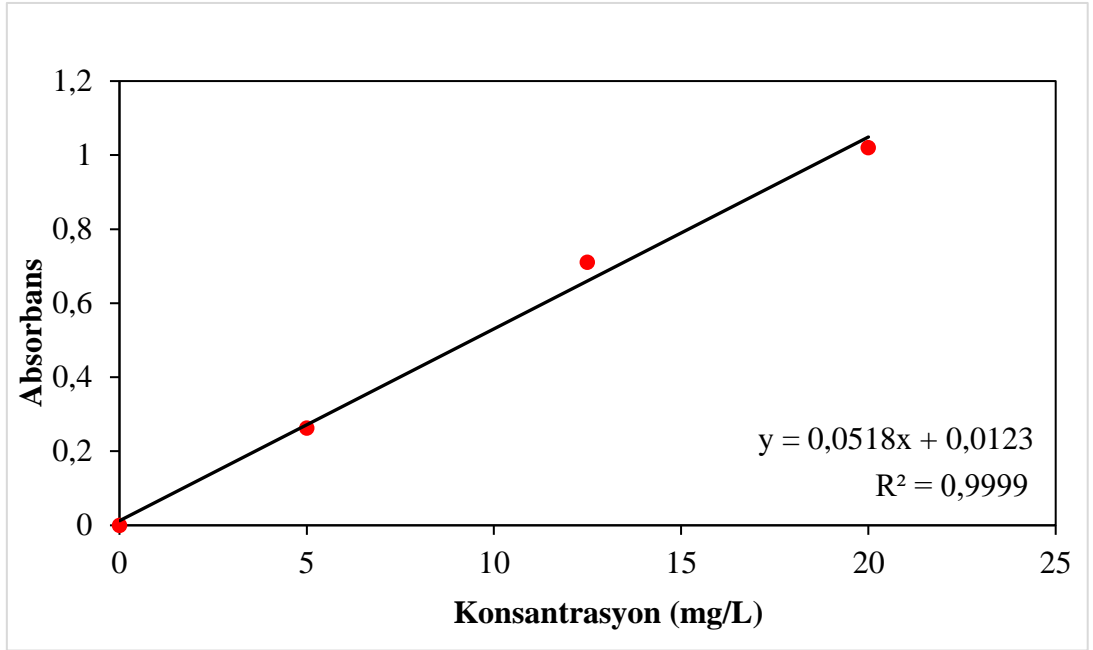
Weber, J. W., *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, New York: Wiley Interscience, 199-255, (1972).

William, T., “Introduction to Clay Minerals&Soil [online]”, (10 Aralık 2022), <https://www.oakton.edu/user/4/billtong/eas100/clays.htm>, (2000).

# **EKLER**

## 8. EKLER

### EK A



Şekil A.1: Maxilon® Blue GRL (%300) için kalibrasyon eğrisi