



KALSİNASYONUN MG-FE HİDROTALSİT (FEHT) ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

¹Taha BOYRAZ , ²Tuğba TÜRK , ³İbrahim ALP

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon, TÜRKİYE
¹tahaboyraz@ktu.edu.tr, ²tugbayilmaz@ktu.edu.tr, ³ialp@ktu.edu.tr

(Geliş/Received: 24.05.2019; Kabul/Accepted in Revised Form: 25.11.2019)

ÖZ: Adsorpsiyon, sularda bulunan kirleticilerin giderilmesinde etkili ve basit bir tekniktir. Bu çalışmada sularda bulunan kirletici anyonların giderilmesinde kullanılmak üzere yüksek yüzey alanlı özgün bir adsorbent geliştirilmesi ve karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çift tabakalı hidroksit olarak da bilinen Fe-Hidrotalsitin kalsinasyonu incelenmiştir. FeHT ve K-FeHT numuneleri; X-ışını difraktogramı (XRD), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskopu (SEM), tane boyut analizi ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alan ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kalsine FeHT'nin özgül yüzey alanının kalsinasyon sıcaklığı ve süresinden etkilendiği gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sonucunda tabakalar arasındaki H₂O, OH ve CO₂ içeriklerinin kaybolarak periklaz yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. Optimum kalsinasyon şartlarında FeHT'nin yüzey alanı yaklaşık iki kat artırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fe-Hidrotalsit (FeHT), Kalsinasyon, Karakterizasyon

Investigation of the effect of Calcination on Mg-Fe Hydrotalcite (FeHT)

ABSTRACT: Adsorption is an effective and simple technique for removing contaminants in water. The development and characterization of the novel adsorbent with high surface area, which is effective for removal of arsenic from water, was targeted. For this purpose, calcination conditions on the structure of FeHT, known as LDH was investigated. Fe-Hydrotalcite (FeHT) and calcined Fe-Hydrotalcite (K-FeHT) were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), scanning electron microscopy (SEM), particle size analysis and Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area analysis. It was observed that the specific surface area of K-FeHT significantly affected by the calcination temperature and time. As a result of the calcination, H₂O, OH and CO₂ contents between the layers were disappeared, and pericalse structures was formed. The surface area was approximately doubled at optimum calcination conditions.

Key Words: Fe-Hydrotalcite (FeHT), Calcination, Characterization.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çift tabakalı hidroksitler (ÇTH) olarak bilinen anyonik killer arsenik başta olmak üzere sularda bulunan kirletici anyonların giderimi için kullanılmaktadır. Çift tabakalı hidroksitler doğal olarak oluşabildikleri gibi basit ve ekonomik olarak da sentezlenebilmektedirler (Bruna ve diğ., 2006). Hidrotalsit gibi çift tabakalı hidroksitler düşük maliyet, mükemmel adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon ve iyon değişim proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang ve diğ., 2015). ÇTH'nin genel formülü $[M_{1-x}^{+2} M_x^{+3}(OH)_2]^{+x} A_{x/m}^{-m} \cdot nH_2O$ olarak ifade edilmektedir. M⁺² ve M⁺³ sırasıyla 2 ve 3 değerlikli olan katyonu temsil etmektedir. M⁺³/(M⁺²+M⁺³) molar oranı X değerine eşit olup 0,2 ve 0,33

arasında değerler almaktadır (Yang ve diğ., 2006). A ile iç tabaka bölgesindeki m değerlikli anyon gösterilmektedir. M^{+2} ve M^{+3} iyonları benzer iyon çaplarına sahiptirler (Seron ve Delorme, 2008). M^{+2}/M^{+3} oranı ile ÇTH'nin anyon değiştirme kapasitesi kontrol edilebilmektedir (Ferreria ve diğ., 2004). 2 ve 3 değerlikli katyon olarak sırasıyla Mg ve Al kullanıldığında genel formülü $[Mg_6Al_2^{+3}(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O]$ olan hidrotalsit üretilmektedir (Seida ve Nakano, 2000). Hidrotalsit, yapısına farklı iyonlar ilave edilerek modifiye edilebilmektedir (Palmer ve diğ., 2008). ÇTH sentezlenmesinde birlikte çöktürme, üre hidroliz ve hidrotermal yöntemler kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi en basit ve en yaygın üretim yöntemi olarak dikkat çekmektedir (Yang ve diğ., 2006). Bu teknikte genellikle iki farklı metal tuzu, CO_2 'den arındırılmış suya eklenmekte ve şiddetli bir şekilde karıştırılmaktadır. Karışım pH'ı 9-10 arasında tutularak birlikte çökme işleminin olması sağlanmaktadır (Nalawade ve Hirlekar, 2009).

ÇTH ile oksianyonların uzaklaştırılmasını etkileyen en önemli parametrelerden birisi ÇTH'nin kalsinasyonudur (Yang ve diğ., 2005). 100 °C'de bünyesinde fiziksel olarak soğurulan suyun, 140-260 °C'de ara katmanda bulunan su moleküllerinin, 260-500 °C arasında ise yapısından karbonatların ve hidroksitlerin uzaklaştığı bilinmektedir. 700 °C ve üzeri sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında ise ÇTH'nin yapısı tamamen bozulmakta ve tekrar kullanılamamaktadır. 1000 °C civarında ise kalıcı spinel olarak ifade edilen MgO ve $MgAl_2O_4$ karışımı oluşmaktadır (Auxilio ve diğ., 2009).

Kalsine ÇTH, sulu ortamda rehidrasyona uğrar ve kalsinasyon sırasında bozulan hidroksit yapısı tekrar oluşur. Bu işlem memory effect olarak adlandırılır (Cheitia ve diğ., 2012). ÇTH'nin kalsine edilmesi sonucunda daha büyük yüzey alanı, daha küçük kristal boyutu ve *memory effect* yapısı gibi olumlu gelişmeler meydana gelmektedir (Yi ve diğ., 2011).

Bu çalışmada; yüksek yüzey alanlı bir adsorbentin geliştirilmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla çift tabakalı hidroksit (ÇTH) olarak bilinen ve BET yüzey alanı 97,2 m²/g olan FeHT'nin yapısı üzerine kalsinasyon şartlarının etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL VE METHOD (MATERIAL AND METHOD)

Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Adsorbentin mineralojik bileşimi, X-Işını Difraktometresi (XRD) ile Rigaku marka SmartLab model cihazda incelenmiştir. X ışınları Spektroskopisi analizleri; toz numunenin, 4^o-70^o tarama aralığında dakikada 1,176^o taranacak şekilde gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı ise Quantachrome® marka ASiQwin™ model cihaz ile ölçülmüştür. Analiz işleminde degaz sıcaklığı 105°C ve degaz süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Adsorbent seçiminde en önemli parametrelerden biri olan spesifik yüzey alanları m²/g olarak belirlenmiştir. Adsorbentlerin kalsinasyon işlemi öncesinde termal özelliklerini incelemek amacıyla termal gravimetrik analizi (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri Linseis marka STA PT 1600 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Literatür incelendiğinde ÇTH'lerin azot (Wang ve diğ., 2005; Thesis ve diğ., 2013), argon (Mahjoubi ve diğ., 2017) ve hava (Lins ve diğ., 2018) gibi gazlar kullanılarak 2,5 °C/dk (Thesis ve diğ., 2013), 10 °C/dk (Lins ve diğ., 2018) ve 20 °C/dk (Wang ve diğ., 2005) hızlarında termal karakteristiğinin araştırıldığı görülmektedir. Numunelerin TGA ve DSC grafikleri, kalsinasyon ortamının hava olması ve malzemenin içerisinde havadaki oksijen ile reaksiyona girecek bir yapının bulunmaması nedeniyle atmosferik hava ortamında 2 °C/dk hızla 1200 °C sıcaklığa kadar elde edilmiştir. Analiz hızı, eğri çözünürlüklerinin daha iyi olması ve dönüm noktalarının daha net tespit edilebilmesi için 2 °C/dk olarak seçilmiştir. Bu analizler sonucunda adsorbentlerin kalsinasyon işlemindeki ağırlık kayıpları ve termal karakteristiği belirlenmiştir. Kalsinasyon sonrası elde edilen malzemenin tane boyut dağılımının belirlenmesi için Malvern marka Master Sizer 2000 model cihaz ile tane boyut dağılım analizi yapılmıştır. Adsorbentlerin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) incelemeleri için numuneler önce toz haline getirilmiş ve çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle (Au) kaplanarak incelenebilir hale getirilmiştir. Hazırlık basamaklarından geçtikten sonra numune elektron mikroskopunda incelenmeye hazır hale gelmiştir. Vakum süresi olarak 30 dakika seçilmiştir. Vakum süresi tamamlandıktan sonra numunenin yüzey görüntüsü alınmıştır. Son olarak adsorbentlerin sıfır yük noktasının tayini, sahip

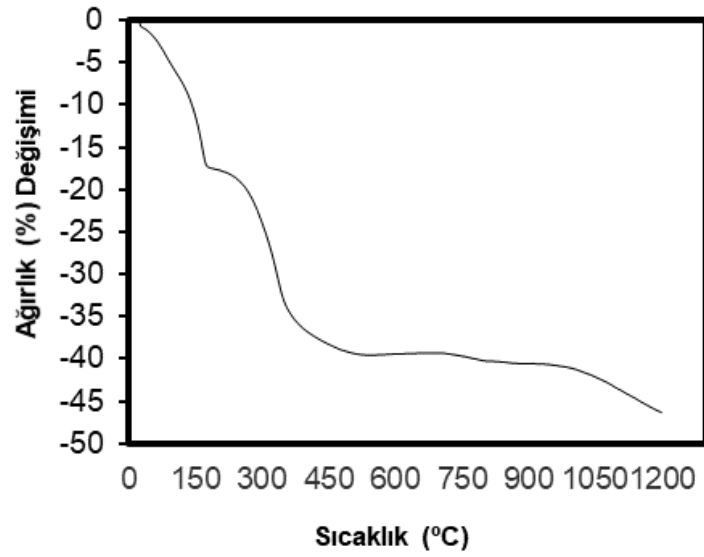
oldukları yüzey yüklerinin metal iyonu giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Malzemenin pH_{syn} değeri, Pecenyuk (1999) tarafından kullanılan yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem için farklı pH 'larda 0,1 M derişime sahip NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su çözünmüş CO_2 'yi uzaklaştırmak için kaynatılmıştır. pH ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,5 M NaOH kullanılmıştır. 100 mg adsorbent 20 mL hacimli farklı pH 'lardaki 0,1 M'lık NaCl çözeltilerine ilave edilmiştir. 50 mL hacimli, erlen meyerler 48 saat oda sıcaklığında çalkalanmış ve adsorbentın dibe çökmesi için bekletilmiştir. Ve son pH ölçülmüştür. NaCl çözeltisinin pH 'sının adsorbentle temasından sonra hiç değışmediğı nokta olan pH_{syn} belirlenmiştir.

Kalsinasyon Çalışmaları (Calcination Studies)

Kalsinasyon çalışmaları, Protherm marka PAF 11016 model fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işlemi izotermal şartlar altında yapılmıştır. Numuneler önceden istenilen sıcaklığa getirilmiş fırına doğrudan konulmuş ve işlem sonunda soğuması beklenmeden doğrudan dışarıya alınmıştır. Kalsinasyon sıcaklığını ve süresini belirlemek amacıyla optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu bölümde kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin, numunenin ağırlık kaybı ve yüzey alanı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Öncelikli olarak kalsinasyon süresi 3 saat seçilerek farklı sıcaklıklarda (250-700 °C arasında) kalsinasyon yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri yapılmış ve en yüksek yüzey alanı ölçümünün yapıldığı kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Sıcaklık belirlendikten sonra farklı sürelerde (30-270 dakika arasında) kalsinasyon yapılmıştır. Yapılan bu testler sonucunda en yüksek yüzey alanı değerinin (m^2/gr) elde edildiğı kalsinasyon sıcaklığı ve süresi belirlenerek optimizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Gerçekleştirilen tüm deneylerden sonra numuneler 2 saat desikatörde bekletilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA (FINDINGS and DISCUSSIONS)

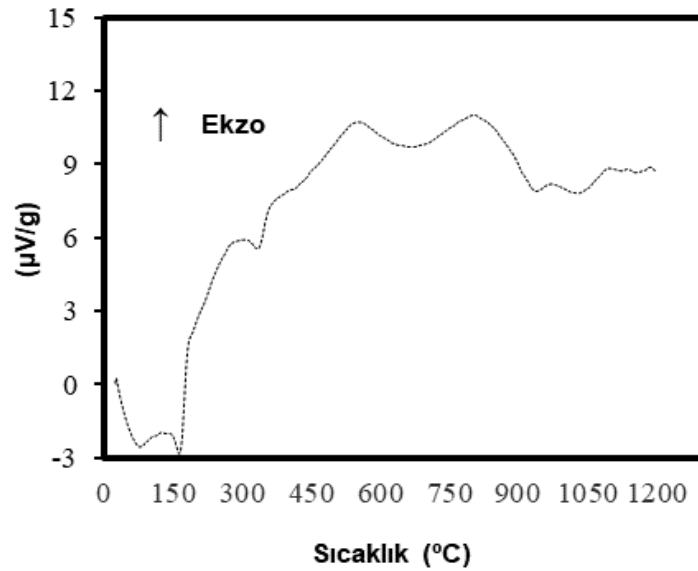
Kalsinasyon çalışmalarında kullanılan FeHT, birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir (Türk ve diğ., 2016). FeHT'nin BET yüzey alanı $97,2 m^2/g$ ve ortalama tane boyutu (d_{50}) 25 mikrondur. FeHT'nin termal gravimetrik analizi (TGA) ile kalsinasyondaki sıcaklık artışı ve adsorbentte meydana gelen ağırlık kaybı (%) arasındaki ilişki belirlenmiştir (Şekil 1). ÇTH'nin 100 °C'de bünyesinde fiziksel olarak soğurulan suyun, 140-260 °C'de ara katmanda bulunan su moleküllerinin, 260-500 °C arasında ise yapısından karbonatların ve hidroksitlerin uzaklaştığı bilinmektedir (Ulibarri ve diğ., 1994). 700 °C ve üzeri sıcaklıklarda kalsinasyon yapıldığında ise ÇTH'nin yapısı tamamen bozulmakta ve tekrar kullanılamamaktadır. Ayrıca, 700 °C'de kalsine edilen FeHT'nin X-ışını difraktogramı incelendiğinde yapının tamamen bozularak yeni piklerin meydana geldiğı görülmektedir. 1000 °C civarında ise MgO ve $MgAl_2O_4$ karışımı oluşmaktadır (Auxilio ve diğ., 2009).



Şekil 1. FeHT'ye ait TGA grafiği

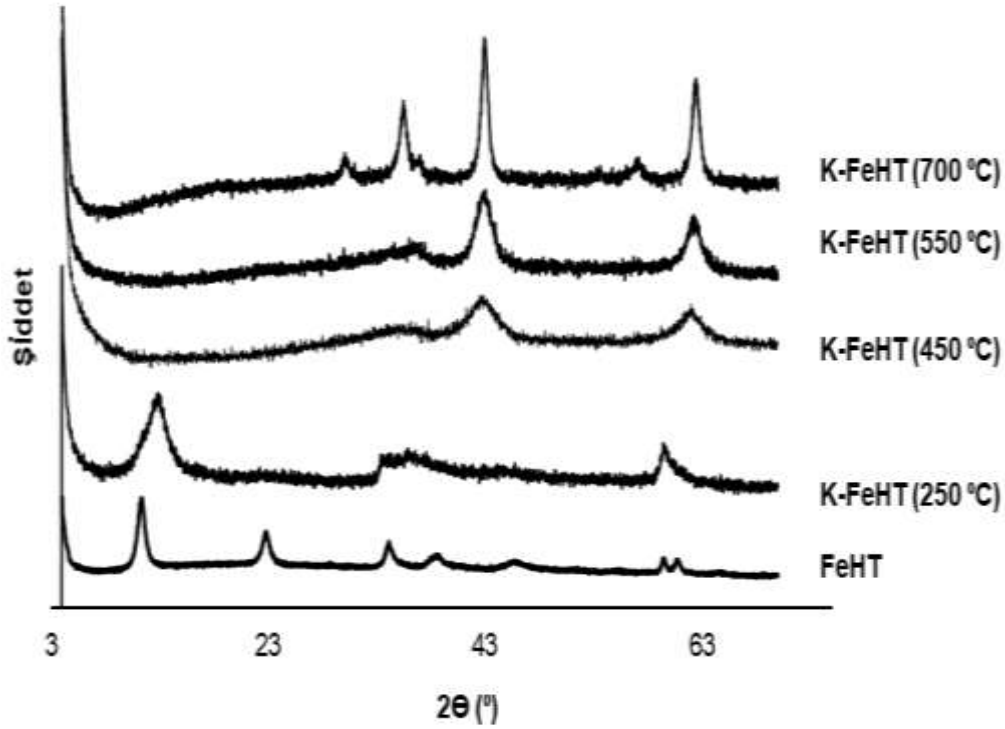
Figure 1. TGA curve for FeHT

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonucunda adsorbentin kalsinasyon işlemindeki termal karakteristiği belirlenmiştir (Şekil 2). 70 °C, 163 °C, 334 °C, 670 °C, 958 °C ve 1030 °C'de pikler oluşmuştur. DSC piklerinin yönü incelendiğinde tüm adımlarda endotermik bir bozunma olduğu görülmektedir.



Şekil 2. FeHT'ye ait DSC grafiği

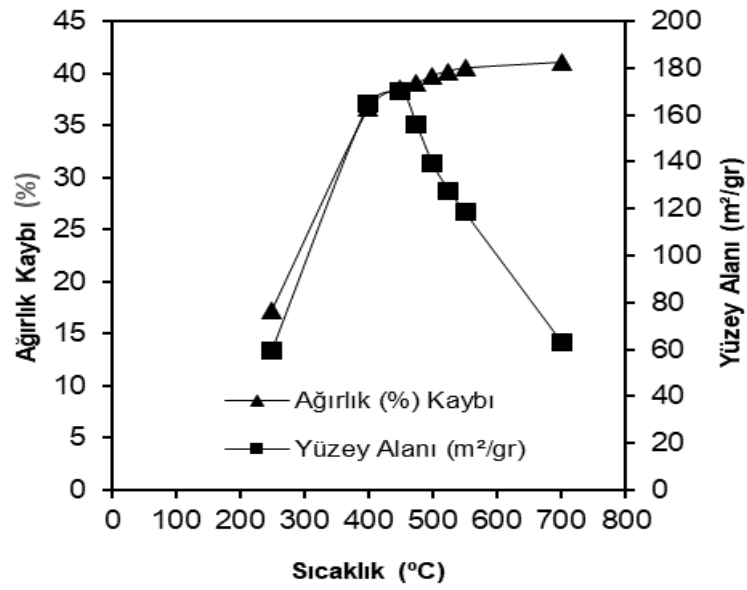
Figure 2. DSC curve for FeHT



Şekil 3. FeHT ve farklı kalsinasyon sıcaklarında elde edilen K-FeHT'ye ait X-ışını difraktogramı
Figure 3. X-ray diffractogram of FeHT and K-FeHT obtained at different calcination temperatures.

Numunelerin X-ışını difraktogramı (Şekil 3) incelendiğinde kalsine edilmemiş FeHT'nin 11,2 ve 22,9 derecedeki pikleri, brusit tabakasının bir göstergesi olan bazal yansımalarla attır. Bu iki pikin keskinliği örneğin kristalliliğini ve tabakalı yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Nishida ve diğ., 2004). 450 °C'de hidrotalsit yapısına ait piklerin büyük oranda kaybolduğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta kalsinasyon yapıldığında hidrotalsit yapısını oluşturan minerallerin düzeni bozulmaktadır. 450 °C'de kalsine edilen FeHT'nin pikleri ise Fe-Mg oksitlerinin oluştuğunu göstermektedir (Violante ve diğ., 2009). 700 °C'de kalsine edilen FeHT'nin X-ışını difraktogramı incelendiğinde yapının tamamen bozularak yeni piklerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 3).

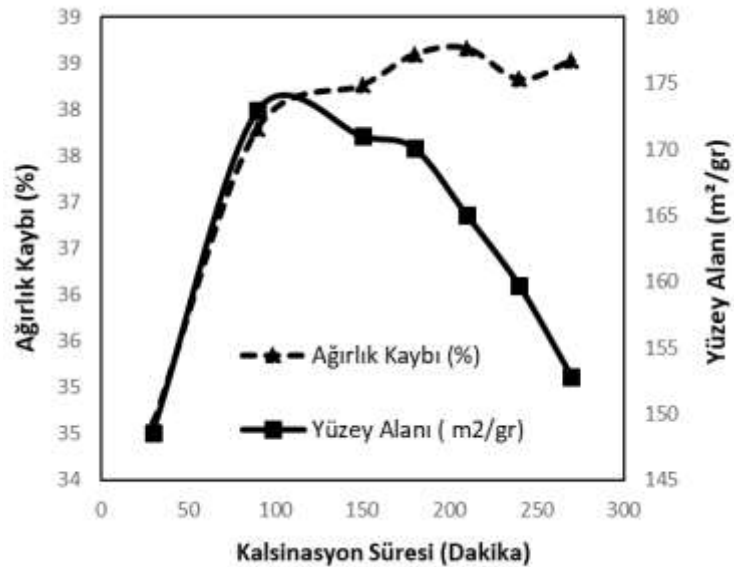
Kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı ve yüzey alanı arasındaki değişim Şekil 4'te verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 250 °C'den 450 °C'ye doğru arttıkça yüzey alanı da artmıştır. Sıcaklık 450 °C'den 700 °C'ye yükseltildiğinde ise yüzey alanı azalmıştır. TGA grafiğinde de görüleceği üzere 450 °C'de ağırlık kaybı yavaşlamaktadır. Bu sıcaklıkta hidroksitler ve karbonatların tamamen uzaklaştığı bilinmektedir (Ulibarri ve diğ., 1994). K-FeHT (250 °C) ve K-FeHT (450 °C)'nin X-ışını difraktogramları incelendiğinde 250 °C'de hidroksit ve karbonatlar gibi yapıların bir göstergesi olan pikin tamamen yok olmadığı görülmüştür. 450 °C'de kalsine edilen FeHT'de ise bazal piklerin tamamen kaybolmuş ve kalsinasyonunun amacına ulaşmıştır. Geçmişteki çalışmalar incelendiğinde 550 °C (Yang ve diğ., 2012), 450 °C (Violante ve diğ., 2009), 400 °C (Bhuiyan ve diğ., 2014) ve 350 °C (Yi ve diğ., 2011) gibi farklı kalsinasyon sıcaklıklarının uygulandığı görülmektedir.



Şekil 4. Kalsinasyon sıcaklığı ile ağırlık kaybı ve yüzey alanı arasındaki değişim

Figure 4. Change between calcination temperature and weight loss and surface area

En yüksek yüzey alanının elde edildiği sıcaklık olan 450 °C'de farklı sürelerde kalsinasyon yapılmıştır. Şekil 5'te ise ağırlık kaybı-yüzey alanı-kalsinasyon süresi arasındaki ilişki verilmiştir. Kalsinasyon süresi 45 ve 90 dakika arasında olduğunda yüzey alanı artmaktayken, süre 90 dakikanın üzerine çıkarıldığında yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Grafik incelendiğinde 90 dakikanın üzerinde ağırlık kaybı artarken yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. FeHT'nin 450 °C'de 90 dakikadan fazla kalsine edilmesi durumunda adsorbentin yapısının bozularak yüzey alanının düştüğü görülmüştür.

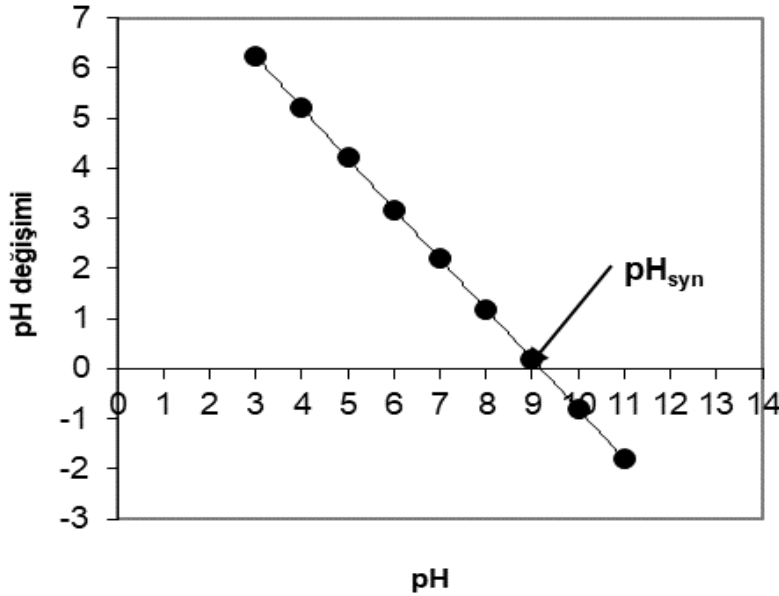


Şekil 5. Ağırlık kaybı-yüzey alanı-kalsinasyon süresi arasındaki ilişki

Figure 5. Relationship between weight loss surface area calcination time

Karakterizasyon grafikleri (TGA, DSC ve XRD), geçmiş yıllarda yapılan çalışmalar ve gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları değerlendirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı için en yüksek yüzey alan değerinin (173 m²/g) elde edildiği nokta olan 450 °C belirlenmiştir.

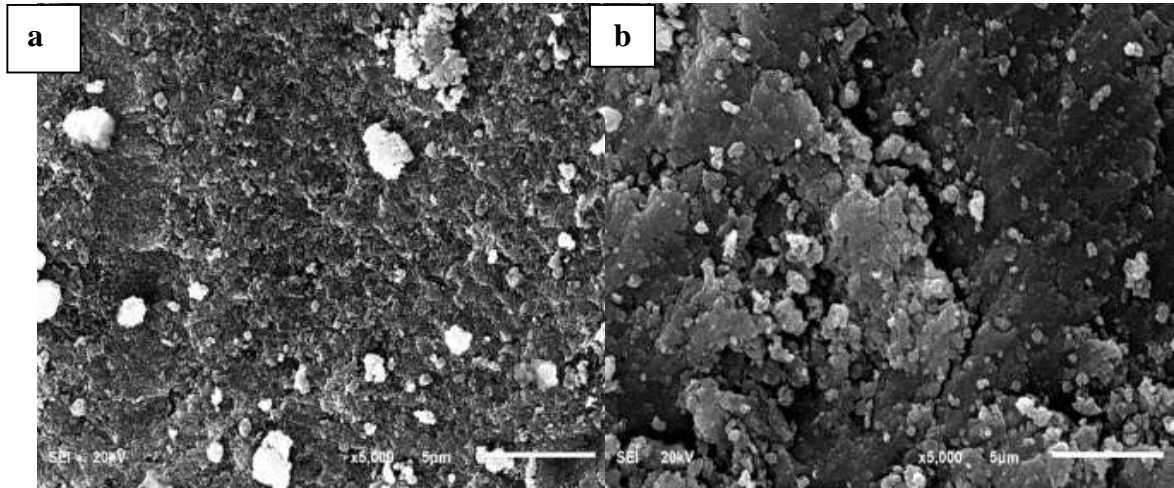
450 °C'de kalsine edilen FeHT (K-FeHT) örneğine yapılan kimyasal analiz sonucunda malzemenin %21,43 Fe ve %29,03 Mg içerdiği tespit edilmiştir. Bu analiz sonucu ile XRD piklerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Tane boyutu adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biridir. Tane boyutu, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Tane boyutu azaldıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır. Ancak adsorpsiyon kapasitesi tane boyutundan bağımsızdır (Yang ve diğ., 2006). K-FeHT numunesine lazerli tane iriliği analizi yapılmış ve ortalama tane boyutu 28,83 μm olarak belirlenmiştir. Adsorplama kapasitesi ve yüzey alanı arasında önemli bir ilişki vardır (Beyhan, 2003). Bu çalışmada kalsinasyon öncesi 97,2 m^2/g olan BET yüzey alanı, kalsinasyon sonrasında 173 m^2/g olarak ölçülmüştür. Coulomb kanuna göre katıların yüzeyleri zıt yüklü iyonları çekmektedir. Belli bir pH değerinde yüzey nötr olur ve bu noktaya sıfır yük noktası denir. pH değeri sıfır yük noktasının altında olduğunda yüzey pozitif, üstünde olduğunda ise yüzey negatiftir (Korkmaz, 2008). K-FeHT için pH_{syn} (Sıfır yük noktası) değeri 9,2 olarak belirlenmiştir (Şekil 6). Bir grup farklı araştırmacı, yaptıkları çalışmada kalsine ÇTH için sıfır yük noktasını 9,6 olarak belirlemişlerdir (Elhalil ve diğ., 2016).



Şekil 6. K-FeHT için Farklı pH değerlerinde pH_{syn} değeri

Figure 6. pH_{syn} value for K-FeHT at different pH values

Numunelerin elektron mikroskopisi yardımıyla morfolojik özellikleri belirlenmiştir. FeHT ve K-FeHT'ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, FeHT'nin kalsine edilmesi ile daha poroz ve taneli bir adsorbent elde edildiği görülmüştür (Şekil 7).



Şekil 7.(a) FeHT ve (b) K-FeHT'ye ait SEM görüntüleri

Figure 7. SEM images of (a) FeHT and (b) K-FeHT

SONUÇLAR VE ÖNERİLER (RESULTS AND SUGGESTION)

Yüzey alanı adsorpsiyonu etkileyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada sularda bulunan kirletici anyonların giderilmesinde kullanılmak üzere yüksek yüzey alanlı bir adsorbentin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ÇTH olarak bilinen yüzey alanı 92 m²/gr olan FeHT'nin kalsinasyon parametreleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar K-FeHT'nin özgül yüzey alanı üzerindeki en önemli parametrelerin kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi olduğunu göstermiştir. Düşük ve yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında yüzey alanı değerleri düşüş gösterirken (250 °C-60 m²/gr, 700 °C-62 m²/gr), 450 °C'de yüzey alanı 2 kat artarak 173 m²/gr değeri ile maksimuma ulaştığı belirlenmiştir. En iyi yüzey alanı değerinin elde edildiği kalsinasyon sıcaklığı olan 450°C'de 45 dakika süren kalsinasyonda yüzey alanı 145 m²/gr olurken, 90 ve 270 dakikalık kalsinasyonda sırasıyla 173 ve 153 m²/gr olan yüzey alanı değerleri elde edilmiştir. Bu durum kalsinasyon süresinin de önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda kalsinasyon ile FeHT'nin tabakaları arasındaki H₂O, OH ve CO₂ içeriklerinin kaybolarak periklaz yapılarının oluştuğu görülmüştür. Çalışma sonucunda kalsinasyon işlemi ile tabakalı yapı bozulmadan yüzey alanının iki katına kadar artırılarak daha poroz bir adsorbentin üretilebileceği belirlenmiştir. Kalsinasyon yoluyla FeHT adsorbentinde meydana gelen yüzey alanı artışlarının adsorpsiyon kapasitesinde de benzer oranlarda iyileşmelere ve desorpsiyon özellikleri üzerinde herhangi bir olumsuz etkiye sebep olup olmadığının gelecek çalışmalarda detaylı olarak araştırılması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 115Z111 no'lu proje kapsamında yapılmıştır. Yazarlar TÜBİTAK'a teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Auxilio, A. R., Andrews, P. C., Junk, P. C. ve Spiccia, L., 2009. The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides, *Dyes and Pigments*, 81, 103–112.
- Beyhan, M., 2003. Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bhuiyan, M. M. R., Lin, S.D. ve Hsiao, T.C., 2014. Effect of calcination on Cu–Zn loaded hydrotalcite catalysts for C–C bond formation derived from methanol, *Catalysis Today*, 226, 150–159.

- Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J. ve Ulibarri, M. A., 2006. Adsorption of pesticides carbetamide and metamitron on organohydrotalcite, *Applied Clay Science*, 33, 116–124.
- Chetia, M., Goswamee, L. R., Goswamee, L. R., Banerjee, S., Chatterjee, S., Singh, L., Srivastava, R. B. ve Sarma, H. P., 2012. Arsenic removal from water using calcined Mg–Al layered double hydroxide, *Clean Techn. Environ. Policy*, 14, 21–27.
- Elhalil, A., Qourzal, S., Mahjoubi, F. Z., Elmoubarki, R., Farnane, M., Tounsadi, H., Sadiq, M., Abdennouri, M. ve Barka, N., 2016. Defluoridation of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide, *Emerging Contaminants*, 2, 42–48.
- Ferreira, O. P., Alves, O. L., Gouveia, D. X., Souza, A. G., Paiva, J. A. C. ve Filho, J., 2004. M., Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds, *Journal of Solid State chemistry*, 177, 3058–3069.
- Korkmaz, E., 2008. Eskişehir Yöresi Sepiyoliti'nin Zeta Potansiyellerinin Tayini, Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lins, L. C., Bugatti, V., Livi, S. ve Gorrasi, G., 2018. Phosphonium ionic liquid as interfacial agent of layered double hydroxide: Application to a pectin matrix, *Carbohydrate Polymers*, 182, 142–148.
- Mahjoubi, F. Z., Khalidi, A., Abdennouri, M. ve Barka, N., 2017. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties, *Journal of Taibah University for Science*, 11, 90–100.
- Nalawade, P. ve Hirlekar, R., 2009. Layered Double Hydroxides: A review, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 68, 267–272.
- Nishida, S., Takesoe, S., Yamasaki, Y. ve Nakahira, A., 2004. Attempt of arsenic removal in wasted water by inorganic materials, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Japan.
- Palmer, S. J., Frost, R. L. ve Nguyen, T., 2008. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 250–267.
- Pecenyuk, S. I. 1999. The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, *Russian Chemical Bulletin*, 48, 1017–1023.
- Seida, Y. ve Nakano, Y., 2000. Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron, *Water Research*, 34, 1487–1494.
- Seron, A. ve Delorme, F., 2008. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1088–1090.
- Theiss, F. L., Ayoko, G. A. ve Frost, R. L., 2013. Thermogravimetric analysis of selected layered double hydroxides, *J Therm Anal Calorim*, 112, 649–657.
- Türk, T., Alp, İ. ve Boyraz, T., Investigation production of the high surface area double layer hydroxide production procedure with co-precipitation methods, *International Black Sea Mining & Tunneling Symposium*, 2-4 November 2016, Trabzon-Turkey, pp 471–477.
- Ulibari, M. A., Labajos F. M., Rives, V., Trujillano, R., Kagunya, W. ve Jones, W., 1994. Comparative Study of the Synthesis and Properties of Vanadate-Exchanged Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.*, 33, 2592–2599.
- Violante, A., Pucci, M., Cozzolino, V., Zhu, J. ve Pigna, M., 2009. Sorption/desorption of arsenate on/from Mg–Al layered double hydroxides: Influence of phosphate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, 63–70.
- Yang, L., Dadwhal, M., Shahrivari, Z., Ostwal, M., Liu, P. K. T., Sahimi, M. ve Tsotsis, T. T., 2006. Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: Effect of the particle size, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4742–4751.
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K. T., Sahimi, M. ve Tsotsis, T. T., 2005. Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6804–6815.

- Yang, Y., Gao, N., Chu, W., Zhang, Y. ve Ma, Y., 2012. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al-Fe) hydrotalcitelike compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 209–210, 318–325.
- Yang, Z., Mo, Z. ve Niu, X., 2015. Perchlorate uptake from aqueous solutions by calcined Mg-Al layered double hydroxides, *Separation Science and Technology*, 50, 99–109.
- Yi, H., Zhao, S., Tang, X., Ning, P., Wang, H. ve He, D., 2011. Influence of calcination temperature on the hydrolysis of carbonyl sulfide over hydrotalcite-derived Zn-Ni-Al catalyst, *Catalysis Communications*, 12, 1492–1495.
- Wang, G. O., Wang, C. C. ve Chen, C. Y., 2005. Preparation and Characterization of Layered Double Hydroxides – PMMA Nanocomposites by Solution Polymerization, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15, 2, 239-251.