

Araştırma Makalesi / Research Article

Koçpınar/Siirt Kili Kullanarak Atık Sulardan Kristal Violet Boyar Maddesinin Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Yönteminin İzoterm ve Termodinamik Hesaplamaları

Ali Rıza KUL^{1*}, Veysel BENEK²¹Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Van, Türkiye²Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Van, Türkiye

Sorumlu yazar e-posta: alirizakul@yyu.edu.tr

e-posta: vbenek@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9331-775X>ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8523-6922>

Geliş Tarihi: 08.09. 2022

Kabul Tarihi: 02.05.2023

Öz

Araştırmamızda, kanserojen etkisi de bilinen boyar maddelerden biri olan kristal vियोletin sulu çözeltilerden Siirt/Koçpınar kili ile uzaklaştırılması çalışıldı. Birinci aşamada kil modifikasyona maruz bırakılmadan doğal şekliyle (KO) kullanıldı, ikinci aşamada ise aynı işlemler HNO₃ ile aktifleştirilen Siirt/Koçpınar kili (KA) ile tekrar edildi. Adsorpsiyon neticesinde veriler D-R, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. Hesaplamalar sonucunda en iyi verim, 0.4 g adsorbent dozajı ile pH 5 ortamında elde edildi. Çalışma neticesinde optimum koşullarda KO adsorbenti için % 59.48, KA adsorbentin de % 83.97 giderim sağlandı. Korelasyon katsayısının 0.99'dan büyük olarak hesaplandığı Freundlich izoterm modeli, çalışmamızın uygun olduğu izoterm modeli oldu. Ayrıca D-R izoterm modeli için bulunan D-R adsorpsiyon serbest enerjisi, hem doğal hem de aktifleştirilmiş kil için 8 kJ/mol değerinden küçük bulundu. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğunu gösterdi. Termodinamik hesaplamalar neticesinde hesaplanan Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan küçük çıkması bizlere çalışmamızın istemli meydana geldiğini gösterdi.

Anahtar kelimeler

Adsorpsiyon;
Boyar madde;
İzoterm;
Kil;
Termodinamik

Isotherm and Thermodynamic Calculations of Adsorption Method for Removal of Crystalline Violet Dyestuffs from Wastewater Using Koçpınar/Siirt Clay

Abstract

In our research, it was tried to remove crystal violet, one of the dyestuffs known to be carcinogenic, from aqueous solutions with Siirt/Koçpınar clay. In the first stage, the clay was used in its natural state (KO) without being modified, and in the second stage, the same processes were repeated with Siirt/Koçpınar clay (KA) activated with HNO₃. As a result of adsorption, the data were applied to D-R, Langmuir and Freundlich isotherm models. As a result of the calculations, the best efficiency was obtained in pH 5 environment with 0.4 g adsorbent dosage. As a result of the study, 59.48% removal was achieved for KO adsorbent and 83.97% for KA adsorbent. The Freundlich isotherm model, in which the correlation coefficient was calculated as greater than 0.99, showed that our adsorption study was suitable for this model. In addition, the D-R adsorption free energy found for the D-R isotherm model was found to be less than 8 kJ/mol for both natural and activated clay. This result showed that the adsorption process is physical. The negative Gibbs free energy values calculated as a result of thermodynamic calculations showed us that our work occurred spontaneously.

Keywords

Adsorption;
Clay;
Dyestuff;
Isotherm;
Thermodynamic

1. Giriş

Biz insanlar çevremiz ile her an etkileşim içindeyiz fakat bu etkileşimin tüm zamanlarda olumlu bir seyir izlediğini söylemek maalesef mümkün değildir. Bizlerin bilinçli veya bilinçsiz bir şekilde doğaya bıraktığı atık maddeler toprağa, suya ve havaya karışarak oralarda kirliliğe neden olmakta böylece canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakabilmektedir (Galip 2006). Elbette çevrenin kirlenmemesi bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması yolunda önemlidir fakat kirlenen çevrenin etkin yöntemler ile temizlenmesi de bir o kadar gereklidir. Bu olumsuz etkilerin azaltılması amacıyla bilim insanları birçok yöntem geliştirmek adına çalışmalarını halen devam ettirmektedirler (Cakmak 2004; Chen 2004; Ece 2021). Örneğin kumaş ya da elyaf gibi tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılan boyar maddelerin kirlendiği tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon (Teğin *et al.* 2022), bilim insanları tarafından yürütülen çalışmalar neticesinde geliştirilmiştir. Akif çamur (Cakmak 2004), kaolin (Riza *et al.* 2011), aktif karbon (Depci *et al.* 2011), pomza (Kul *et al.* 2017), diatomit (Kul *et al.* 2010) ve bitki atığı (Kul *et al.* 2018) gibi porlu yapıların kullandığı adsorpsiyon işlemi, ortamdaki kirleticilerin Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle uzaklaştırılması prensibine dayanır (Alcabey 2014). Adsorpsiyonun çokça kullanılmasının nedeni bu yöntemin etkili olması kadar maliyet bakımından da uygun olmasından kaynaklanmaktadır (Demir and Yalçın 2014). Çünkü su arıtımı gibi işlemlerin etkili ve uygun maliyetle gerçekleştirilmesi, yöntemin sürdürülebilirliği açısından gereklidir.

Yılda yaklaşık 7×10^4 ton tekstil boyar maddesinin üretildiği ve bunun da büyük bir kısmının atık sulara deşarj edildiği tahmin edilmektedir (Önal and Tantekin 2018). Bu boyar maddeler anyonik veya katyonik olabilen ve suda çok iyi çözünen bileşiklerdir. Kanser gibi hastalıklara neden oldukları bilinen bu bileşikler (Srivastava 2004) canlılar için zararlıdır. Tüm canlılar hayatta kalabilmek için suya ihtiyaç duyarlar (Atasoy *et al.* 2011), bu durum kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasının ne kadar elzem olduğunu göstermektedir. Çalışmamızda kullandığımız kristal vyolet (KV), sözü

edilen kirleticilerden biri olup, trifenilmetan grubunda yer alan katyonik bir boyar maddedir (Alcabey 2022a). İpek ve pamuk gibi ürünlerin boyanması, boya ve mürekkep imalatı, veteriner hekimlikte bakteriyostatik ajan olarak kullanma, kümes hayvanlarında parazit ve mantar önleyici olarak besin takviyesi, insan derisinde dezenfektan olarak tüketilme gibi oldukça geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Bu kadar kullanım alanlarına karşın KV, kanserojendir. Ayrıca katyonik bir yapıya sahip olduğu için de gözde tahrişlere ve korneada kalıcı hasarlara yol açabilmektedir. Aşırı durumlarda ise solunum sorunlarına ve böbrek yetmezliğine neden olabilmektedir (Chakraborty *et al.* 2011).

Adsorpsiyon işlemlerimizde Siirt il sınırları içine yer alan Koçpınar köyünden temin edilen kil kullanılmıştır. Temin edilen adsorbent öncelikle doğal şekli ile (KO) adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmış sonrasında da işlemler nitrik asit ile yüzey aktivasyonu yapılan kil (KA) ile tekrar edilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinin yürütülmesi sırasında pH, temas süresi, adsorbent dozajı, derişim ve sıcaklığın etkisi incelenerek veriler izoterm ve termodinamik hesaplamalara uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasallar

Adsorpsiyon işleminde Sigma – Aldrich firması tarafından temin edilen kristal vyolet ($C_{25}H_{30}ClN_3$), HCl, NaOH ve HNO_3 analitik saflıkta kullanılmıştır.

2.2. Karakterizasyonda kullanılan cihazlar

KO ve KA killerinin yapısal özellikleri, literatürde rapor edildiği şekilde hazırlandı (Riza *et al.* 2011). KO ve KA killerinin yapısal grupları belirlenirken fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisinde $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ aralığı kullanıldı. Adsorbentlerin morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM, Zeiss model taramalı elektron mikroskopundan yararlanıldı. Yüzey alanının hesaplanması, Brunauer–Emmett–Teller (BET, Nova 2200e Quantachrome Instruments) cihazı ile gerçekleştirildi. Çözelti ortamındaki boyar madde konsantrasyonu UV-Vis. spektrofotometresi (Pg instruments, T80+ için $\lambda_{max}=590 \text{ nm}$ 'lik) kullanılarak hesaplandı.

2.3. Deneylerde kullanılan cihazlar

Selecta, pH-2005 marka pH metre, Julabo, Model ED marka ısıtmalı su banyosu, Thermo Scientific, Telesystem 15.07 with Telemodul 15 marka manyetik karıştırıcı ve Nüve Nf 200 marka santrifüj cihazı.

2.4. KO kilinin özellikleri

2.4.1. XRF analizi

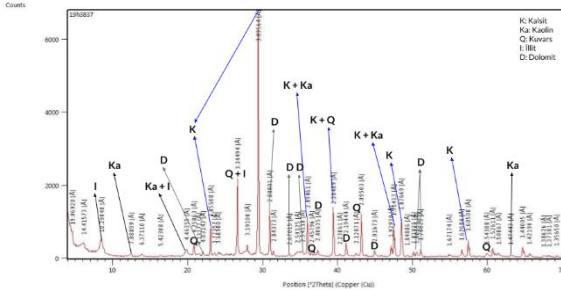
Çalışmalarda kullanılan doğal kil, Siirt ilinin Koçpınar köyünden temin edildi. Köyün 3 km doğusunda ve yüzey kabuğunun 10 cm derininden alınan adsorbent bileşimlerinin belirlenmesi için X-ışınları Floresans spektrometresi (XRF) analizine tabi tutularak analiz sonuçları tablo 1'de sunuldu.

Çizelge 1. KO kilinin XRF analizi sonucunda bulunan bileşenlerin % değerleri

A.Za	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
27.00	0.6	1.2	31.7	3.7	0.1	4.9	0.1	6.3	24.0	0.2

2.4.2. XRD analizi

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan KO kilinin yapısında bulunan minerallerin tespit edilmesi amacıyla adsorbent XRD analizi yapıldı. Elde edilen XRD şeması şekil 1'de sunuldu.



Şekil 1. KO kiline ait XRD grafiği

KO adsorbentine ait XRD grafiğine baktığımız zaman kilimizin saf olmadığı birden fazla kil minerali içerdiği görülmüştür. Kaolinit mineraline ait difraksiyon pikleri yaklaşık 12.4° (7.08 Å), 19.8° (4.46 Å), 37° (2.49 Å), 46.9° (1.91 Å) ve 63° (1.47 Å) görülmüştür (Gülcan et al., 2017; Meroufel et al., 2013). Kalsit mineraline ait pikleri ise 23° (3.85 Å), 29.4° (3.03 Å), 39.4° (2.28 Å), 48.5° (1.87 Å) civarlarında görmekle beraber yaklaşık 37° (2.49 Å) ve 47° (1.92 Å) piklerinde de kaolinit ile beraber görülmektedir (Altay et al., 2017; Deng et al., 2010; Doğan, 2018). İllit pikleri yaklaşık olarak 8.73° (10.39 Å) seviyelerinde pik verdiği gibi 19.8° (4.46 Å) civarlarında kaolinit ile 26.9° (3.34 Å) seviyesinde de kuvars ile pik vermiştir (Wachowiak et al., 2012). Kuvars kilimizin yapısında bulunan bir diğer

mineraldir. Bu mineral yaklaşık 21° seviyelerinde 4.25 Å, 36.5° civarında 2.45 Å, 42.1° civarında 2.12 Å ve 60° civarında ise 1.54 Å pik vermiştir (Özbay, 2014; Şen and Yakupoğlu, 2022; Tahiri et al., 2014; Zuo et al., 2016). Adsorbentin yapısında bulunan başka bir kil minerali dolomittir. Dolomit minerali 4.03 Å ile 22°, 2.88 Å ile 31°, 2.67 Å ile 33.5°, 2.54 Å ile 34.5°, 2.19 Å ile 41° ve 2.01 Å ile 46° seviyelerinde görülmüştür (Deng et al., 2010; Kalinkin et al., 2021). Verilen pikler ve elde edilen sonuçlar literatür verileri ile uyum arz etmektedir.

2.5. KA kilinin hazırlanması

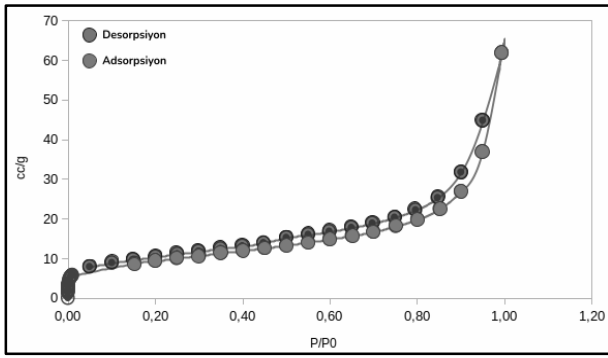
İlk aşamada KO adsorbentinden 10 g tartılarak 1.7 L distile su içinde 12 saat süreyle 150 rpm karıştırma hızı ile yıkanarak safsızlıklar giderildi (Alcabey 2006; Erol et al. 2019; Alcabey 2022c). Ardından karışımımız sıvı ve katı fazların birbirinden ayrılmasına kadar oda sıcaklığında dinlenmeye bırakıldı. Ayırma işleminin ardından süzülen kil, bir hafta süresince oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı (Alcabey 2006). Kurutma işleminin sonrasında adsorbentler desikatörde saklandı.

3. Bulgular ve tartışma

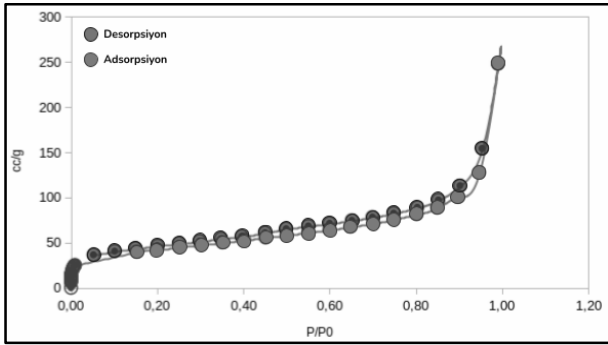
3.1. KO ve KA kilerinin karakterizasyonu

3.1.1. BET analizi

KO ve KA kilerinin yüzey alanları N₂ gazında BET yöntemi ile tespit edilerek elde edilen sonuçlar şekil 2, şekil 3 ve tablo 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. KO kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği



Şekil 3. KA kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği

Çizelge 2. KO ve KA adsorbentlerine ait BET analizleri

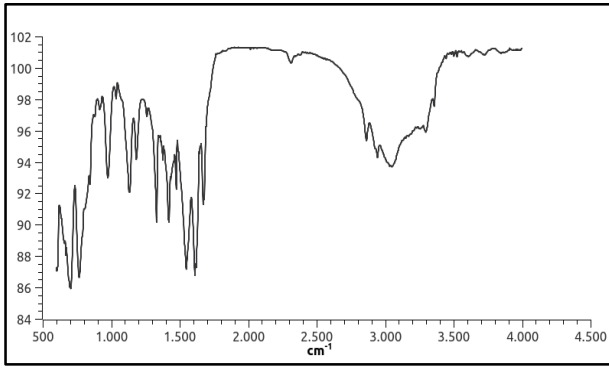
	KO	KA
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0.002	0.014
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	4.275	29.637
Dış yüzey alanı (m ² /g)	28.751	118.321
Toplam gözenek hacmi (cc/g)	0.009575	0.3844
Ortalama gözenek yarıçapı (Å)	57.98	51.96
Toplam yüzey alanı (m ² /g)	33.026	147.957

Verilen sonuçlar değerlendirildiğinde KO kilinin yüzey alanı 33.026 m²/g olarak hesaplanmasına karşın KA adsorbenti için bu değer 147.957 m²/g olarak bulunmuştur. Bu artışın, asit ile modifikasyon sonrasında adsorbentin yapısında yer alan karbonat gruplarının CO₂ olarak ayrılmasının sonrasında meydana gelen gözeneklerden oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 1 ve Şekil 2’de verilen desorpsiyon ve adsorpsiyon grafiklerinde de görüldüğü gibi adsorbent izotermelerinin IUPAC sınıflandırmasına göre tip II b izoterm tipine uyduğunu söyleyebiliriz (Alacabey *et al.* 2020;

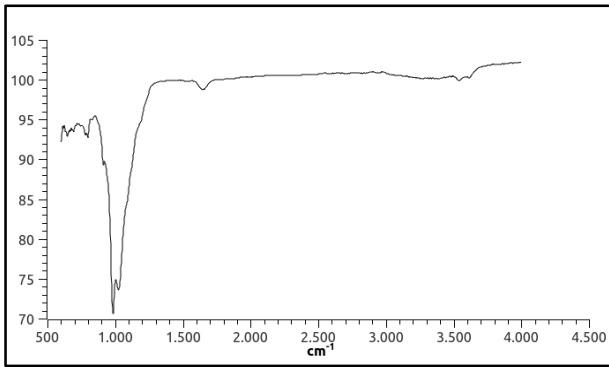
Alacabey 2022c). Bununla beraber adsorbentlerin gözenekleri hakkında bilgilerin yazıldığı Tablo 2’den mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek alanlarının yaklaşık olarak 7, dış yüzey alanlarının ise yaklaşık 4 kat arttığı söylenebilir. Ayrıca toplam gözenek hacminin artış gösterdiği fakat ortalama gözenek çapının ise azaldığı görülmüştür. Adsorbentlerin ortalama gözenek çaplarının 500 Å ile 20 Å arasında olmaları killerin mezo gözenek yapılı olduklarını göstermiştir.

3.1.2. FTIR analizi

KO ve KA killeri için verilen FTIR grafiklerinin yer aldığı Şekil 4 ile Şekil 5’i incelediğimizde yayvan ve geniş 3026 cm⁻¹deki pikin karakteristik OH grubuna işaret ettiği söylenebilir. 2307 cm⁻¹de çizilen pik atmosferik CO₂’yi göstermekle beraber 1611 cm⁻¹deki keskin pik adsorbent içinde adsorbe edilen su moleküllerine aittir. Kalsit titreşimini işaret eden pik 1416 cm⁻¹de seviyelerinde iken, Si-O’ya ait pikse 1128 cm⁻¹ seviyelerinde görülmüştür. Al-OH-Al deformasyonlarını, 970 cm⁻¹ bölgesinde görmek mümkündür. 696 cm⁻¹ ve 760 cm⁻¹ titreşimleri Si-O-Al ve farklı Si-O kuvars tepe noktalarını göstermektedir. Bunlara ek olarak 2940 ve 2857 cm⁻¹ bölgelerinde kilin yapısında yer alan kuaterner amonyum tuzunun organik zincirindeki CH₂ gruplarının simetrik ve asimetrik uzamasını gösteren bantların görüldüğü söylenebilir. KO kilinin FTIR spektrumunda kalsit titreşimlerini gösteren pikler KA spektrumunda görülmemektedir. Bu durum KO kilinin nitrik asit ile aktivasyonu sonucunda kildeki karbonatların CO₂ olarak parçalanıp ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca elde edilen veriler karşılaştırıldığında ise KO adsorbentinin KA malzemesine göre daha fazla nem içerdiği anlaşılmaktadır. Bulgular literatüre uygundur (Rezende *et al.* 2018; Ece 2021).



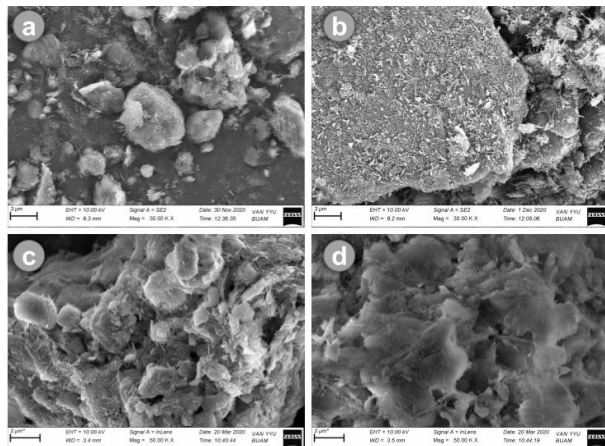
Şekil 4. KO kiline ait FTIR grafiği



Şekil 5. KA kiline ait FTIR grafiği

3.1.3. SEM analizi

KO ve KA adsorbentlerinin adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyon sonrasında alınan SEM görüntüleri Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. KO ve KA adsorbentlerine ait SEM görüntüleri (a. KO adsorbenti, b. KA adsorbenti c. KV boyar maddesi ile muamele edilmiş KO adsorbenti, d. KV boyar maddesi ile muamele edilen KA kili)

Adsorpsiyondan önce, heterojen bir görünüm arz eden kil yüzeylerinin kısmen küresel gözeneklere

sahip olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon ardından ise bu gözeneklerin boyar madde tarafından işgal edildiği böylece daha homojen bir yüzey gösterdiği söylenebilir.

3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıkları, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g adsorbent miktarları ile 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm çözelti derişimlerinde çalışılmıştır. İşlemler neticesinde adsorplanan boyar maddenin yüzde miktarı (% adsorpsiyon), denge sırasında birim kil yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (q_e) ve t anında birim kil yüzeyinde tutunan madde miktarı (q_t) 1, 2, 3 eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ ads.} = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (3)$$

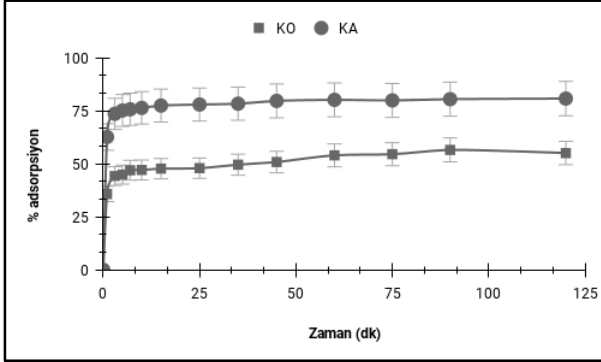
Eşitliklerde; C_e : adsorpsiyon işleminin ardında çözelti ortamında artı kalan boyar madde derişimini (ppm), C_i : KV boyar maddesinin başlangıç derişimini (ppm), V: çözeltinin hacmini (L), m: KO ve KA adsorbentlerinin kütlesini (g) göstermektedir.

3.2.1. Temas süresinin KV adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon işleminde çözeltinin dengeye ulaştığı sürenin bulunması için stok çözeltiden uygun seyreltme ile hazırlanan 250 mL hacim ve 100 ppm derişimlerde 2 adet KV çözeltisi, su banyosuna bırakıldı. Ardından 400 rpm karıştırma hızında 303 K sıcaklığa kadar bekletildi. Sıcaklık dengesi sağlandığında boyar madde çözeltilerinden ilkinde 0.5 g KO, ikincisine ise aynı miktarda KA kili ilave edildi. Çalışma boyunca çözeltilerden 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 120. dakikalarda 1.5 mL numune alındı. Son aşamada ise 2000 rpm dönme hızında 3 dakika boyunca santrifüj edilen numuneler

590 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrofotometre cihazında okundu.

Her iki adsorbentler üzerine KV boyar madde adsorpsiyonu ile temas süresi arasındaki ilişkiyi gösteren çalışma sonuçları şekil 7’de gösterilmiştir.



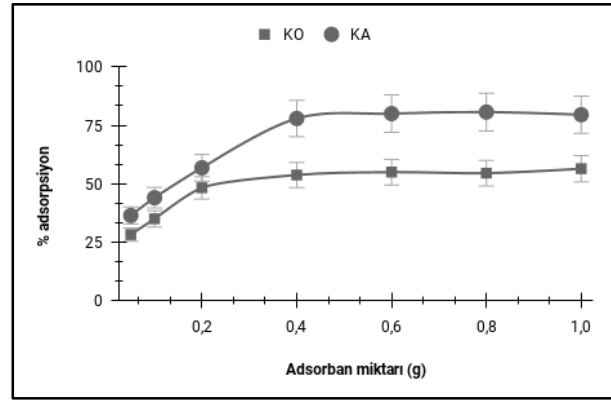
Şekil 7. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon denge noktası çalışması (C_0 : 100 ppm, V : 0.25 L, m : 0.5 g, T : 303 K)

Zaman - boyar madde giderim oranı arasındaki ilişkiyi gösteren şekil 7’ye baktığımızda, KO kilinin yüzeyine tutunan boyar madde miktarının ilk zaman aralığında hızlı bir şekilde meydana gelmesine rağmen ilerleyen zaman dilimlerinde yavaşlayan bir seyir izlediği ve yaklaşık 25. dakikadan sonra grafiğin yatay bir pozisyon seyrettiğini görülmektedir. Benzer durum KA kili için çizilen grafikte de görülmektedir. Bu seyir 60. dakika civarına kadar az bir yükselme kaydetmesine karşın 60. dakikadan sonra gözle görülür bir yükselme göstermemiştir. Bu durum kil gözeneklerinin başlangıçta hızlı bir biçimde dolmasından ve bu zaman zarfında doyuma ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu süreye denge süresi denilmektedir (Öztürk *et al.* 2020) bundan dolayı çalışmamızda kullandığımız KO ve KA adsorbentleri için 60. dakika denge noktası olarak belirlenmiştir.

3.2.2. Adsorbent miktarının KV adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon işleminde optimum adsorbent dozajının belirlenmesi için KO kilinden; 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g kütlelerde yedi adet numune tartıldı. Daha sonra stok çözeltiden uygun

seyretme yöntemi ile 100 mL hacim ve 100 ppm derişimlerde yedi farklı çözelti hazırlanarak 400 rpm karıştırma hızında denge sıcaklığına ulaşması için bekletildi. Çözeltiler ile ortam arasındaki sıcaklık sabit bir değere ulaştıktan sonra tartılan farklı kütleli killer bu çözeltilere eklendi. Denge süresinde çözeltilerin her birinden alınan 1.5 mL’lik numuneler 2000 rpm dönme hızında 3 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra 590 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrofotometre cihazında okundu. Böylece adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (C_e) hesaplandı. İşlem KA kili kullanarak da tekrar edildi. Adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisi şekil 8’de gösterilmiştir.



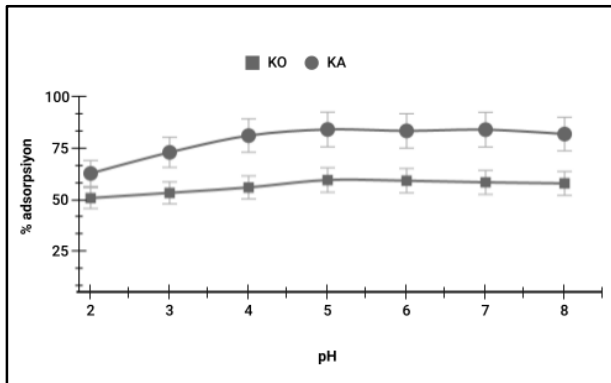
Şekil 8. KO ve KA kili üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon adsorbent miktarı çalışması (V : 0.1 L, C_0 : 100 ppm, T : 303 K, t : 60 dk.)

Düşük adsorbent miktarından daha yüksek adsorbent miktarına doğru gidildikçe adsorpsiyon miktarında artış gözlenmiştir ama bu artış, belirli dozaj sonrasında killerin birbiri üstüne yığılmalarından kaynaklı olarak azalma eğilimi sergilemektedir. Bundan kaynaklı olarak çalışmamızda 0.4 g kil miktarına kadar artış görüldüğü halde bu miktardan fazla adsorbent ortamında yükseliş gözlemlenmemiştir. Bu nedenle çalışmamızda optimum adsorbent miktarı 0.4 g olarak belirlenmiştir. Benzer durum (Padmavathy *et al.* 2016; Öter 2021) çalışmalarında da rapor edilmiştir.

3.2.3. Başlangıç pH değerlerinin KV adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç pH değerlerinin tutunma işleminde etkinliğini bulmak için başlangıç pH değerleri 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olan (100 ppm derişim ve 100 mL hacimlerde) yedi adet çözelti hazırlandı. Adsorbent dozu olarak 0.4 g KO kilinin kullanıldığı çalışmamızda çözeltiler, 303 K denge sıcaklığında ve 400 rpm karıştırma hızında denge süresine (60 dk.) kadar bekletildi. Son aşamada ise ortamlardan alınan 1.5 mL'lik numuneler 2000 rpm dönme hızında 3 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj sonrasında numuneler, 590 nm dalga boyunda UV-Vis. spektrofotometre cihazında okundu böylece adsorplanmadan arta kalan boyar madde derişimi (Ce) hesaplandı. Başlangıç pH değerlerinin tutunma işleminde etkinliğini bulmak için yapılan çalışma KA kili kullanarak da tekrar edildi.

Başlangıç pH değerleri ile boyar madde giderimi arasındaki ilişkiyi ifade eden Şekil 9'a baktığımızda KO ve KA killeri için pH 5 ortamında % 59.48 ve % 83.97 oranındaki giderimle en yüksek adsorpsiyon oranı elde edildiği görülmektedir. Buna karşın bu oran pH 5 değerinden az ve yüksek değerlerde ise azalma eğilimi göstermiştir.



Şekil 9. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin pH çalışması (V: 0.1 L, Ci: 100 ppm, T: 303 K, m: 0.4 g, t: 60 dk.)

pH 5 değerinden yüksek çözeltilerde verimin düşmesi, ortamdaki OH⁻ fazlalığından kaynaklandığı ve bu durumun katyonik yapıya boyar maddenin tutunmasını engellediği düşünülmektedir. Düşük pH değerlerinde ise adsorbent üzerindeki negatif yük

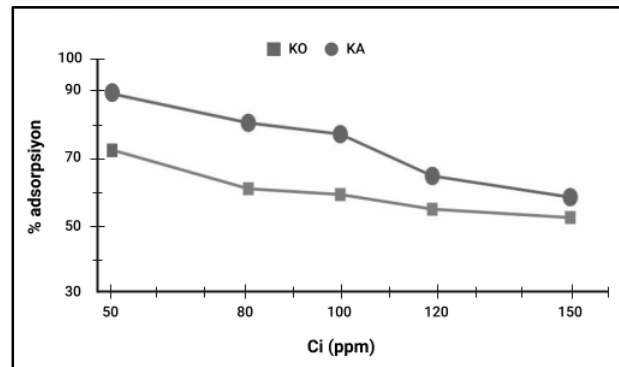
bölgelerinin azalmasına bağlı olarak yüzeydeki pozitif yüklü alanların artması sonucunda elektrostatik itme ile katyonik yapıdaki boyar maddenin daha az tutunmasına neden olduğu ifade edilebilir. Bu durumlar pH 5 değerinden küçük ve büyük ortamlarda tutunmanın azalan bir seyir izlemesine neden olduğu söylenebilir.

3.2.4. KV adsorpsiyonu üzerinde derişimin etkisi

Derişimin, adsorpsiyon üzerindeki etkisini bulmak amacıyla ilk olarak 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm derişimlerde ve 100 mL hacimlerde beş adet çözelti hazırlandı. Daha sonra 303 K sabit sıcaklık altında çözeltiler 400 rpm karıştırma hızında bekletildi. Sıcaklık dengeye ulaştıktan sonra her bir çözeltiliye 0.4 g KO adsorbenti eklendi. 60 dakika sonunda çözelti ortamından 1.5 mL'lik numune alındı. Son aşamada 2000 rpm dönme hızında 3 dakika süreyle santrifüj edilerek UV-Vis. spektrofotometre cihazında 590 nm dalga boyunda okundu. Çalışma ayrıca KA kili kullanılarak da tekrar edildi.

KV adsorpsiyonunun derişimin ile etkileşimini gösteren grafik Şekil 10'da verilmiştir.

Çalışma sonuçları bizlere, KV derişiminin artması ile killerin yüzeyinde tutunma kapasitesinin azaldığını böylece verimin düşmesine neden olduğunu göstermiştir (Gürkan and Çoruh 2017; Kopaç and Elvan 2019; Demir and Kalpaklı 2020) çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 10. KO ve KA adsorbentleri ile KV boyar madde gideriminde derişimin etkisi (pH: 5, m: 0.4 g, V: 0.1 L, T: 303 K)

3.2.5. İzoterm çalışmaları

Denge sırasında kil üzerinde adsorplanan KV konsantrasyonu ile adsorpsiyona uğramayan KV derişimi arasındaki bağlantıyı görmek için veriler; 303 K sıcaklık, 0.4 g adsorbent miktarı ve pH 5 çözelti ortamında Freundlich, D-R ve Langmuir izoterm modellerinde test edilerek elde edilen sonuçlar tablo 4'te gösterilmiştir. Bu hesaplamalarda tablo 3'te verilen eşitlikler kullanılmıştır. Eşitliklerdeki; C_e :

denge sırasında çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimini (ppm), T : sıcaklığı (K), K_L : Langmuir izoterm sabitini (L/mg), q_m : adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarını (mg/g), R : İdeal gaz sabitini (8.314 j/mol), D : D-R izoterm sabitini (mol^2/kJ^2), E : D-R adsorpsiyon serbest enerjisini (kJ/mol), q_e : denge sırasında adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarını (mg/g), ϵ : Polanyi potansiyelini göstermektedir.

Çizelge 3. Hesaplamalarda yararlanılan izoterm bağlantıları

İzoterm	Lineer bağlantı	Grafik	Eşitlik	Ref.
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right)$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	(4)	(Behnamfard and Salarirad 2009)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$	(5)	(Acet et al. 2018)
D-R	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \left[\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \right]$	$\ln q_e$ vs ϵ^2	(6)	(Kireç et al. 2021)

Çizelge 4. KO ve KA killeri üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyonu için bulunan izoterm hesaplamaları (pH: 5, V: 0.1 L, m: 0.4 g, T: 303 K)

		KO	KA
Langmuir	K_L	0.0209	0.0533
	q_m	79.5367	52.1246
	R^2	0.9115	0.9847
Freundlich	n	1.3409	1.6458
	$1/n$	0.7458	0.6076
	K_F	2.4699	4.3319
	R^2	0.9974	0.9906
	q_m	26.6922	27.1160
D-R	E	0.2376	0.3286
	D	8.8597	4.6299
	R^2	0.8641	0.8956

izoterm çalışmasında hangi modelin daha iyi sağladığını ifade eden korelasyon katsayısı (R^2), Freundlich izoterm hesaplamalarında 0.99'dan büyük bulunmuştur. Bu yüzden çalışmamızın Freundlich izoterm modeline diğer modellere göre daha fazla uyduğu söylenebilir. Freundlich izoterm modeli bizlere çok tabakalı bir tutunmanın ve bu tutunmanın killerin tüm yüzeyinde farklı olduğunu söylemektedir. Çalışma neticesinde Freundlich izoterm sabitlerinden olan n değerleri ve $1/n$ değerlerinin 1-10 ve 0-1 arasında bulunması tutunmanın Freundlich izoterm modeline uygunluğunu düşündüren diğer bir sonuçtur (Alcabey 2022b).

Hesaplanan D-R adsorpsiyon serbest enerjisinin (E) tüm killerde 8 kJ/mol'dan düşük bulunması fiziksel bir adsorpsiyon meydana geldiğini göstermiştir.

3.2.6. Termodinamik çalışmalar

ΔH° (kJ/mol), ΔG° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/mol.K) verilerinin hesaplanması adsorpsiyonun nasıl işlediği hakkında bize yol göstermesi açısından önemlidir.

ΔG° Gibbs serbest enerji olarak tanımlanır. Gibbs serbest enerji değerinin sıfırdan küçük bir değer alması adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden meydana geldiğini ifade eder.

ΔG° değerini hesaplamak için öncelikle K_c değerinin hesaplanması gerekir. K_c değeri eşitlik 7 kullanılarak bulunabilir.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

Ardından bulunan K_c değeri, 8 numaralı bağıntıda gerekli yere yazılarak ΔG° hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\ln K_c = \left[\frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{T} \right] \frac{1}{R} \quad (9)$$

Son basamakta ise 9 numaralı eşitlikteki $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı çizilen grafiğin eğiminden ΔH° 'ı ve kesişim noktasından ise ΔS° 'yi bulabiliriz. Hesaplama basamakları kullanılarak hesaplanan parametreler Tablo 5'te verilmiştir.

Çizelge 5. KO ve KA killeri ile KV boyar maddesinin uzaklaştırılmasında hesaplanan termodinamik parametreler (C_i : 50 ppm)

	T, (K)	ΔG° , (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol) ΔS° (kJ/mol.K)
KO	298	-0.4312	
	303	-1.0546	20.8342
	313	-1.9341	0.0720
	323	-2.0202	
KA	298	-1.5017	
	303	-1.9872	14.0082
	313	-2.4617	0.0525
	323	-2.6151	

Hesaplanan termodinamik verilere baktığımızda KO ve KA killeri ile yapılan adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ΔG° değerlerinin negatif değerlerinde anlaşılmıştır (Alkan *et al.* 2014). Ayrıca pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyonun ısı alan bir proses olduğunu (Depci *et al.* 2011), ΔS° verilerinin sıfırdan büyük olması ise düzensizliğin arttığını göstermiştir. ΔH° değerlerinin 40 kJ/mol'dan küçük olması prosesin fiziksel olduğuna işaret etmiştir (Kul *et al.* 2010; Caliskan *et al.* 2011; Akpomie *et al.* 2015). Adsorpsiyon işlemi, fiziksel mekanizma yoluyla kendiliğinden gerçekleşir (Alacabey *et al.* 2021).

4. Sonuçlar

KO ve KA killeri ile KV boyar maddesinin uzaklaştırılması 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıkları, 50 ppm, 80 ppm, 100 ppm, 120 ppm ve 150 ppm çözelti derişimleri, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g ve 1 g şeklinde farklı adsorbent miktarları ve başlangıç pH değerleri pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 ve pH 8 olan yedi farklı başlangıç pH değerlerinde araştırıldı. KV'nin killer üzerindeki adsorpsiyonu ile zaman arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, tutunan KV miktarının doyuma ulaşması için gerekli zaman yaklaşık 60 dakika olduğu tespit edildi.

BET yöntemi ile hesaplanan gözenek yapılarına baktığımızda, KO kili için mikro ve mezo gözenekleri sırasıyla 4.275 m²/g, 28.751 m²/g olarak hesaplanmış iken, KA kili için bu değerler sırasıyla 29.637 m²/g, 118.321 m²/g olarak hesaplandı.

Kil dozajı ve KV adsorpsiyonu arasındaki bağıntıyı görmek için icra ettiğimiz çalışma sonucunda 0.4 g kil miktarının her iki adsorbent için de optimum dozaj miktarı olduğu görüldü.

KV boyar maddesinin arıtılmasında araştırdığımız diğer bir yöntem ise pH çalışmasıdır. Bu çalışmada 0.4 g kil kullanılarak KO ve KA killlerinde en iyi giderimin hangi başlangıç pH değerinde olduğu araştırıldı. Çalışma neticesinde pH 5 değerine sahip çözelti ortamında meydana gelen giderimin her iki kil için de diğer pH değerlerine göre daha fazla

olduğu hesaplandı. 303 K sıcaklık ve 100 ppm derişimde icra edilen bu çalışma sonucunda KO ve KA adsorbentleri için sırasıyla % 59.48 ve % 83.97 giderim elde edildi.

İzoterm hesaplamaları bizlere her iki adsorbentin adsorpsiyon işlemlerinin Freundlich izoterm modeline uyduğunu gösterdi. Bu hesaplamalar sonucunda n değeri 1-10, 1/n değeri ise 0-1 arasında hesaplandı. Bizler elde edilen veriler ışığında adsorpsiyon çalışmamızın heterojen bir şekilde meydana geldiğini ve tutunmanın ise multi tabakalı olduğunu söyleyebiliriz.

Termodinamik hesaplamalar neticesinde ise bütün ΔG° değerlerinin sıfırdan küçük bulunması, adsorpsiyonun istekli bir şekilde meydana geldiğini gösterdi. Ek olarak hesaplanan tüm ΔH° değerlerinin pozitif olması çalışmamızın ısıalan bir çalışma olduğunu, ΔS° hesaplamalarının sıfırdan büyük olması ise adsorpsiyonun entropisinin arttığını ifade etti.

Teşekkür

Bu araştırma makalesi "Bazı Boyar Maddelerin Doğal Ve Modifiye Edilmiş Kil Minerali Koçpınar/Siirt Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm Kinetik ve Termodinamik Analizi" isimli tez çalışmadan derlenmiştir. Ayrıca bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2018-7334 No'lu proje olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı ilgili kuruma teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Acet, Ö., Baran T., Erdönmez, D., Aksoy, N. H., Alacabey, I., Menteş, A., Odabaşı, M., 2018. O-carboxymethyl chitosan Schiff base complexes as affinity ligands for immobilized metal-ion affinity chromatography of lysozyme. *Journal of Chromatography A*, **1550**, 21-7.

Akpmie, K. G., Dawodu, F. A., Adebowale, K. O., 2015. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, **54**(3), 757-67.

Alacabey, İ., 2006. Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 134.

Alacabey İ., 2014. Doğal ve aktive edilmiş Van Gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle adsorpsiyonunun izoterm ve termodinamik analizi, Doktora tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 163.

Alacabey, İ., 2022a. Adsorptive Removal of Cationic Dye From Aqueous Solutions using Bardakçı Clay. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, **6**(1), 80-90.

Alacabey, İ., 2022b. Antibiotic Removal from the Aquatic Environment with Activated Carbon Produced from Pumpkin Seeds. *Molecules*, **27**(4), 1380.

Alacabey, İ., 2022c. Endosulfan Elimination Using Amine-Modified Magnetic Diatomite as an Adsorbent. *Frontiers in chemistry*, **10**, 1-11.

Alacabey, İ., Acet Ö., Önal B., Dikici E., Karakoç V., Gürbüz F., Alkan H., Odabaşı M., 2021. Pumice particle interface: a case study for immunoglobulin G purification. *Polymer Bulletin*, **78**(10), 5593-607.

Alacabey, İ., Kul A. R., Şakir E., Alkan H., 2020. Van gölü doğal sediment ve modifiye sediment üzerine krom (III) adsorpsiyonu (izoterm ve termodinamik analiz çalışması). *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **11**(3), 1225-32.

Alkan, S., Kul, A. R., Alacabey, İ., Necmi, E., 2014. Polifenol Oksidaz Enziminin Aktif Karbonla Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **3**(1), 69-78.4

Atasoy, N., Mercan, U., Alacabey, İ., Kul A. R., 2011. Levels of heavy metals and certain macro elements in potable and tap water at Van City Center. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **39**(4), 391-6.

Altay, T., Yağmurlu, F., Şentürk, M., Murat, A., 2017. Temelli (Ankara) Neojen Havzasındaki Sedimanter Birimlerin Jeolojisi ve Mineralojisi ile ilgili İlk Verilerin

- Değerlendirilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **17**, 1096–1108.
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M., 2009. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **170**(1), 127-133.
- Cakmak, M., 2004. Basic blue 41 boyar maddesinin anaerobik ve aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 73.
- Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G., Alacabey İ., 2011. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, **193**, 27-36.
- Chakraborty S., Chowdhury S. and Saha P. D., 2011. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, **86**(4), 1533-41.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, **38**(1), 11-41.
- Demir, B., Kalpaklı, Y., 2020. İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **10**(1), 309-319.
- Demir, E., Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, **7**(2), 70-79.
- Deng, S., Dong, H., Lv, G., Jiang, H., Yu, B., Bishop, M.E., 2010. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China. *Chemical Geology*, **278**, 151–159.
- Depci, T., Alkan, S., Kul, A., Önal, Y., Alacabey, İ., Dişli, E., 2011. Characteristic properties of adsorbed catalase onto activated carbon based adiyaman lignite. *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(9), 2371-2378.
- Doğan, Ö., 2018. Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, **8**, 227–236.
- Ece, M. Ş., 2021. Synthesis and characterization of activated carbon supported magnetic nanoparticles (Fe₃O₄/AC@ SiO₂@ Sulfanilamide) and its application in removal of toluene and benzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **617**(2021), 126231.
- Erol, K., Yıldız, E., Alacabey, İ., Karabörk, M., Uzun L., 2019. Magnetic diatomite for pesticide removal from aqueous solution via hydrophobic interactions. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**(32), 33631-41.
- Galip, A., 2006. Küresel ısınma, nedenleri ve sonuçları. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, **46**(2), 29-43.
- Gülcan, M., Özcan, Y., Küçükuysal, C., 2017. An Experimental Study on the Mineralogical Characterization of the Sarıbeyli Kaolin Deposit (Çanakale, NW Turkey). *Mugla Journal of Science and Technology*, **3**, 4–8.
- Gürkan, E. H., Çoruh, S., 2017. Atık döküm kumu ile katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon çalışmaları. *Celal Bayar University Journal of Science*, **13**(2), 515-521.
- Kalinkin, A.M., Gurevich, B.I., Kalinkina, E.V., Chislov, M.V., Zvereva, I.A., 2021. Geopolymers Based on Mechanically Activated Fly Ash Blended with Dolomite. *Minerals* **2021**, **11**(7), 700-715.
- Kireç, O., Alacabey, İ., Erol, K., Alkan, H., 2021. Removal of 17β-estradiol from aqueous systems with hydrophobic microspheres. *Journal of Polymer Engineering*, **41**(3), 226-234.
- Kopaç, T., Elvan, S., 2019. Bazik Kırmızı 46 tekstil boyasının Zonguldak kömüründen elde edilen farklı aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon davranışının karşılaştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **34**(3), 1227-1240.

- Kul, A., Alacabey, İ., Kılıç, N. Ç., 2010. Removal of Cobalt Ions from Aqueous Solution by Diatomite. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, **38**(2), 85-93.
- Kul, A. R., Benek, V., Kaptanoglu, S., 2018. Alkan S. and Vedat A. Pyrus communis Atığının Üzerine Sulu Çözeltilerdeki Metilen Mavisinin Adsorpsiyon İzoterm ve Termodinamik Çalışmaları. *Van Sağlık Bilimleri Dergisi*, **11**(1), 24-27.
- Kul, A. R., Benek, V., Selçuk, A., Onursal, N., 2017. Using natural stone pumice in van region on adsorption of some textile dyes. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, **4**(2), 525-536.
- Meroufel, B., Benali, O., Mohamed, B., Zenasni, M.A., Merlin, A., George, B., 2013. Removal of Zn (II) from Aqueous Solution onto Kaolin by Batch Design. *Journal of Water Resource and Protection*, **05**(07), 669-680.
- Önal, Y., Tantekin, T., 2018. Aktif karbon, kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyaalarının adsorpsiyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **9**(2), 837-847.
- Öter, Ç., 2021. Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **9**(1), 480-492.
- Özbay, O., 2014. Malkara (Tekirdağ) Yöresindeki Kömüraltı Killerinin Mineralojik-jeokimyasal İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 113.
- Öztürk, M., Yıldız, S., Aslan Ş., 2020. Nikel (II) İyonlarının Atık Çay'a Biyosorpsiyonu: Denge, Kinetik ve Termodinamik Çalışmaları. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, **8**(4), 985-998.
- Padmavathy, K., Madhu, G., Haseena, P., 2016. A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology*, **24**, 585-594.
- Rezende, J., Ramos, V., Oliveira, H., Oliveira, R. M. P. B. and Jesus E., 2018. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using clay from Calumbi geological formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. *Materials Science Forum*, **912**, 1-6.
- Kul, A. R., Depçi, T., Alacabey, İ., Alkan, S., Önal, Y., 2011. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of nickel adsorption onto natural and modified kaolinites. *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(5), 1155-1166.
- Srivastava, S., Sinha, R., Roy, D., 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, **66**, 319-329.
- Şen, G., Yakupoğlu, T., 2022. Mineral Assemblages and Clay Minerals Distribution in the Surface Sediments Around the Moralli Stream Drainage Basin and the East Coast of the Lake Van: Source, Transport and Paleoclimatological Approaches (Tuşba, Van/Turkey). *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*, **21**, 68-83.
- Tahiri, N., Khouchaf, L., Elaammani, M., Louarn, G., Zegzouti, A., Daoud, M., 2014. Study of the Thermal Treatment of SiO₂ Aggregate. *Materials Science and Engineering*, **62**, 1-8.
- Teğin, İ., Demirel, M. F., Alacabey, İ., Yabalak, E., 2022. Investigation of the effectiveness of waste nut shell-based hydrochars in water treatment: a model study for the adsorption of methylene blue. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **1**, 1-14.
- Wachowiak, J., Pawlikowski, M., Wilkosz, P., 2012. Lithostratigraphy of Zechstein evaporites of the central and north-western parts of the Mogilno Salt Diapir, based on boreholes Z-9 and Z-17. *Geology, Geophysics & Environment*, **38**, 115.
- Zuo, R.-F., Du, G.-X., Yang, W.-G., Liao, L.-B., Li, Z., 2016. Mineralogical and chemical characteristics of a powder and purified quartz from Yunnan Province. *Open Geosciences*, **8**(1), 607-611.