



T.C.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNASYON BİRİMİ

**Fe₃O₄/ORGANO-MT KOMPOZİT MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE AZO
BOYALARIN GİDERİM ETKİNLİĞİNDE ADSORPSİYONUN GELİŞTİRİLMESİ**

Proje No:2015/198

Temel Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Yrd. Doç. Dr. Özkan AÇIŞLI

Oltu Yer Bilimleri Fakültesi

Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı

Yrd. Doç. Dr. İlker ACAR

Araş. Gör. Ercan DOĞAN

15/12/ 2017

ERZURUM

ÖNSÖZ

Bu çalışmada yeni bir kompozit malzeme, nano boyutta sentezlenmiş ve elde edilen kompozit malzemenin oldukça dirençli, bozunması zor olan Reaktif Sarı 81 boyası üzerinde ki adsorpsiyon performansının geliştirilmesi amaçlanmıştır. İlk sentezlenen kompozit malzeme Fe_2O_3 ile yapılmış fakat etkin sonuç vermediğinden çalışma Fe_3O_4 ile sentezlenen kompozit malzeme ile devam etmiştir ayrıca sonikasyon çalışması da sonuç vermediğinden, yalnızca adsorpsiyon çalışması ile devam edilmiştir. Elde edilen kompozit malzemenin adsorpsiyon prosesinde oldukça etkin olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmamız Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından maddi olarak desteklenmiştir (Proje No: 2015/198).

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
ABSTRACT	1
2. Deneyisel Kısım	4
2.1. Kimyasallar	4
2.2. Manyetik Fe ₃ O ₄ /OMt nanokompozitin hazırlanması	5
2.3. Manyetik Fe ₃ O ₄ /OMt nano-kompozitin karakter analizi	5
2.4. Adsorpsiyon deneyleri.....	6
3. Tartışma ve Sonuç	7
3.1. Manyetik Fe ₃ O ₄ /OMt Nano-Kompozitin Kristal Yapısı	7
3.2. Morfolojik analiz.....	9
3.3. Adsorpsiyon prosesi üzerine operasyonel parametrelerin etkisinin incelenmesi.....	10
3.3.1. Adsorptent miktarı ve dalga boyunun belirlenmesi	10
3.3.2. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	11
3.3.3.Adsorpsiyon prosesi üzerine pH'ın Etkisi.....	12
3.3.4. Adsorpsiyon prosesi üzerine farklı adsorptentlerin etkisi	13
3.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği	14
3.3.6. Adsorpsiyon izotermi	16
4. Tartışma ve Sonuç	19
Teşekkür	20
Referanslar	20

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil. 1. Nano kompozit malzemenin XRD analizi	7
Şekil. 2. Kompozit , organo-kil ve saf kilin FTIR spektrumu	8
Şekil. 3. Numunelerin SEM görüntüleri	9
Şekil. 4. Giderim etkinliğinde adsorptent dozajının etkisi	10
Şekil. 5. RS81'in maksimum dalga boyu (λ_{max})'nun belirlenmesi	11
Şekil. 6. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi	11
Şekil. 7. pH'nın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi	13
Şekil. 8. Farklı adsorptentlerin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi	14

TABLolar DİZİNİ

Tablo. 1. Reaktif Sarı 81 ve DTAB'ın kimyasal yapısı ve özellikleri	4
Tablo. 2. Kinetik parametrelerin değerlendirilmesi	16
Tablo. 3. İzoterm denklemlerinin adsorpsiyon prosesine uygulanabilirliği	18

ÖZET

Bu çalışmada, manyetik olarak ayrılabilir $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DTAB-Mt}$ kullanılarak sulu çözeltiden Reaktif Sarı 81'in (RS81) uzaklaştırılmasında adsorpsiyon prosesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Manyetik Fe_3O_4 nano parçacıklar birlikte çöktürme metodu ile elde edildi. İlk önce, Fe_3O_4 –DTAB 6 saat süre ile sonikasyon altında işleme tabii tutuldu ve 'self-assembly metod'u ile bir araya getirildi. Daha sonra, elde edilen Fe_3O_4 –DTAB ve Montmorillonit kili 24 saat çok kuvvetlice harici bir karıştırıcıda karıştırılarak $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{DTAB-Mt}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{O-Mt}$) nanokompoziti oluşturuldu. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O-Mt}$ nano-kompozitinin yapısı ve yüzey morfolojisi XRD, SEM ve FTIR kullanılarak araştırıldı. Kompozitin karakter analizi incelendiğinde, manyetik nano-parçacıkların kil yüzeyine ve kil galerileri arasına homojen bir şekilde yayıldığı görüldü.

Anahtar kelimeler: Manyetik Fe_3O_4 nano partikülleri; Reaktif Sarı 81; Adsorpsiyon prosesi; Atık su arıtma

ABSTRACT

In this study, it was aimed to improve the adsorption process of removal of Reactive Yellow 81 from aqueous solution (RY81) using a magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DTAB-Mt}$. Magnetic Fe_3O_4 Nano particle was obtained by a co-precipitation method. Firstly, Fe_3O_4 -DTAB was treated under sonication for 6 hours and combined with the self-assembly method. Then, montmorillonite and obtained $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DTAB}$ were mixed vigorously with an external stirrer to prepare composite material for 24 hours. The structure and surface morphology of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O-Mt}$ nano-composites were investigated using XRD, SEM and FTIR. Character analysis show that magnetic nano-particles were uniformly spread on the Mt surface and the galleries.

Key words: Magnetite Fe_3O_4 nanoparticles; Reactive Yellow 81; Adsorption process; Wastewater treatment.

1. GİRİŞ

Kağıt, tekstil, plastik, deri ve gıda gibi türlü endüstrilerden salınan çeşitli sentetik boya ve pigmentler, atık sulardaki temel kirletici organik bileşiklerdir[1, 2]. Bu boyaların atıkta bulunması kanserojen ve toksik etki yarattığından, insan ve çevre üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir[3]. Bu çalışmada kullanılan anyonik Reaktif Sarı 81 (RS81) boyası, güneş ışığına, biyolojik bozunmaya ve doğal oksitleyici etmenlere karşı oldukça dirençli ve kararlı bir yapıdadır. Dolayısıyla, bu boyar maddeleri içeren suların, ön işlemeye tabii tutulmadan alıcı sulara (çevre sulara) boşaltılması çevresel açıdan önemlidir [1, 4]. Atıklarda bulunan ve çevre kirliliğine yol açan bu tehlikeli maddeleri azaltmak için mevcut kimyasal ve fiziksel yöntemler arasında ozonlama, adsorpsiyon, ileri oksidasyon işlemleri, koagülasyon / flokülasyon, membran filtreleme ve biyolojik arıtma metotları kullanılmaktadır[5-9]. Bu metotlar arasında adsorpsiyon prosesi atık sulardan boya çıkartılmasında ki basitliği, yüksek verimliliği ve maliyet etkinliği nedeniyle bu yöntemler arasında en çok ilgiyi görmüştür [10, 11]. Çözünmüş organik maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olan aktif karbon, adsorpsiyon prosesi çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak aktif karbonun, yüksek işleme maliyetleri ve uygulamalarındaki sınırlama nedeniyle kullanımı sınırlı olmuştur[12, 13]. Aktif karbonun dezavantajlarının üstesinden gelebilmek için yeni ve ucuz adsorbentler araştırmacılar tarafından araştırılmaktadır [13]. Köller, adsorpsiyon da kullanılan ucuz, bol, çevre dostu, kolayca ekstrakte edilen, toksik olmayan, mekanik ve kimyasal olarak stabil olan alternatif adsorbentlerden biridir [14]. Saf kil, yüzeylerinde ki yük yoğunluğunun düşük olması sayesinde nötr organik kirleticilerin yok edilmesinde önemli rol oynayabilir. Fakat saf kil, bazı anyonik kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında yeterince etkili değildir. Bu nedenle, negatif yüklü kirleticiler adsorpsiyonu için, köllerin modifiye edilerek uygun adsorbent haline getirilmesi gereklidir. Bu amaçla, en yaygın olarak uygulanan yöntemlerden birisi kilin ara

tabaka galerilerindeki inorganik katyonların, genellikle kuaterner amonyum tuzları gibi organik katyonlar ile iyon değişimidir[13, 14].

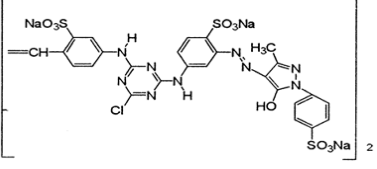
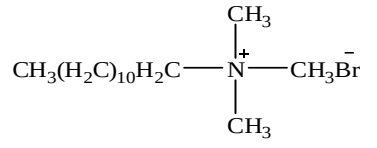
Bu çalışmada, seçici katyonik yüklü türlerin negatif yüklü montmorillonit tabakalarına sonikasyon altında eklenmesini içeren yeni bir nano kompozit malzeme sentezlendi. Elde edilen nano-kompozit malzeme kullanılarak, anyonik bir boya olan Reaktif Sarı 81(RS81)'in sulu çözeltilerden çıkarılması amaçlandı. Ve ayrıca elde edilen manyetik nano kompozit ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OMt}$) materyalinin karakter analizleri XRD, FTIR, SEM gibi çeşitli gelişmiş analitik teknikler kullanılarak karakterize edildi. Optimal şartların belirlenmesi için başlangıç boya konsantrasyonu, pH etkisi, adsorbent dozajının etkisi gibi parametreler üzerine çalışmalar yapıldı. Son olarak da, adsorpsiyon sürecinin daha iyi anlaşılması için kinetik çalışmalar ve çeşitli izotermilerin uygulaması yapıldı.

2. Deneysel Kısım

2.1. Kimyasallar

Çalışmada kullanılan montmorillonit, K10 olup 120 m²/g'lık bir yüzey alanına sahiptir ve Sigma-Aldrich Co.'dan temin edildi. Satın alınan kilin katyon değişirme kapasitesi (CEC) (60 meq / 100 g) amonyum asetat yöntemiyle belirlendi [14-16]. Azo boya olan Reaktif Sarı 81 Haining Deer Chemical Co (Çin)'den temin edildi. Ürünün özellikleri ve kimyasal yapısı **Tablo 1**'de gösterilmiştir. Manyetik Fe₃O₄ eldesinde kullanılan kimyasallar FeCl₃ · 6H₂O ve FeSO₄ · 7H₂O ve ayrıca kilin organolaştırılmasında kullanılan Dodesil Trimetil Amonyum Bromür (DTAB) Sigma Aldrich Co.'dan satın alınmıştır. Alınan ürünün kimyasal yapısı ve özellikleri **Tablo 1**'de verilmiştir. Geriye kalan ve deneylerde kullanılan diğer tüm kimyasallar Merck'ten (Almanya) satın alınmıştır ve ayrıca tüm deneylerde damıtılmış su kullanılmıştır.

Tablo. 1. Reaktif Sarı 81 ve DTAB'ın kimyasal yapısı ve özellikleri

Reaktif ismi	Kaba formülü	Kimyasal yapısı	M _w (g mol ⁻¹)	λ _{max} (nm)	CMC (mol/L)
Reaktif Sarı 81	C ₅₂ H ₃₄ Cl ₂ N ₁₈ Na ₆ O ₂₀ S ₆		1632.18	394	
DTAB	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃ Br		308,34		15,10 10 ⁻³ (4810 mg/L)

2.2. Manyetik Fe₃O₄/OMt nanokompozitin hazırlanması

İlk önce, 1 g kil 100 mL damıtılmış su içinde çözdürülmüş ve 250 rpm'de, 24 saat boyunca ve 50-60 ° C'de sıcaklıkta sabit tutularak karıştırılmıştır. Bunun sonucunda, sulu bir dispersiyon oluşmuş ve bu süreçte montmorillonit şişerek genişlemiş ve homojenliğe ulaşmıştır. Aynı zamanda, manyetik demir oksit nano-partiküllerini oluşturmak için, 1.165 g FeCl₃ · 6H₂O ve 0.6 g FeSO₄ · 7H₂O, 50 mL damıtılmış suya eklenmiş ve azot atmosferi altında 10 mL, 8 Molar NH₃H₂O çözeltisinden damla damla ilave edilerek sentezlenmiştir [17]. 0.32 ve 0.64 mmol olarak sentezlenmiş olan manyetik Fe₃O₄ nano partikülleri, sulu solüsyonu oluşturulan 1.0 CEC DTAB katyonik sürfaktantı ile stabilize edilmiş mono-dağılımlı Fe₃O₄ Nano kristallerini oluşturmak üzere 8 saat süreyle sonikasyon ile işleme tabii tutulmuştur [18]. Daha sonra bu karışım montmorillonit içine ilave edildi ve iyi bir şekilde dispers olması için 24 saat boyunca yavaş yavaş karıştırıldı. Sonunda, gri-siyah çökeltiler elde edildi ve kalıntıda kalan iyonları temizlemek için, damıtılmış su ve mutlak etanol ile ard arda birkaç kez yıkandı. Daha sonra elde edilen manyetik Fe₃O₄/OMt nanokompoziti oda sıcaklığında vakumda kurutuldu ve bir sonraki deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kapta saklandı.

2.3. Manyetik Fe₃O₄/OMt nano-kompozitin karakter analizi

Hazırlanan örneklerin kristal yapısı, oda sıcaklığında 5°' den 70°' ye kadar bir 2θ aralığında Cu-Kα radyasyonu (40 kV, 30 mA, 1.54051 Å; PANalytical Empyrean X-Ray Difraktometre, ABD) kullanılarak X-ışını kırınımı (XRD) analizi yoluyla incelendi. Nano-kompozitin yüzey morfolojileri, yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak gözlendi. KBr pelet tekniği kullanılarak 400-4000 cm⁻¹'lik bir dalga aralığında Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumları (FTIR, Tensor 27, Bruker,Almanya) kullanılarak incelendi.

2.4. Adsorpsiyon deneyleri

Manyetik Fe₃O₄ / OMt nano-kompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin araştırılması için, adsorbent dozajı, RY 81 solüsyonunun başlangıç konsantrasyonu, pH etkisi ve zaman gibi deneysel parametrelerin etkileri değerlendirildi. Değerlendirme sonucunda 120 rpm'lik bir çalkalama hızında ve oda sıcaklığında optimal değerler 0.125 g manyetik kompozit, 20 mg/L boya solüsyonu olarak belirlendi. Deneylerde 150 mL'lik bir cam şişe kullanıldı. Belirli sürelerde yapılan ölçümlerde, kompozit malzeme el tipi bir mıknatıs kullanılarak solüsyondan ayrıştırıldı ve daha sonra solüsyondaki RS81 konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre (Optizen pop, Korea) kullanılarak RS81 için λ_{max} değeri olan 394 nm'de ölçümler yapıldı. Ölçüm hesaplamalarında kullanılan denge adsorpsiyon miktarı (q_e), adsorpsiyon miktarı (q_t) ve renk giderme bağıntıları aşağıdaki denklemlere göre hesaplandı:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \dots\dots\dots 1$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \dots\dots\dots 2$$

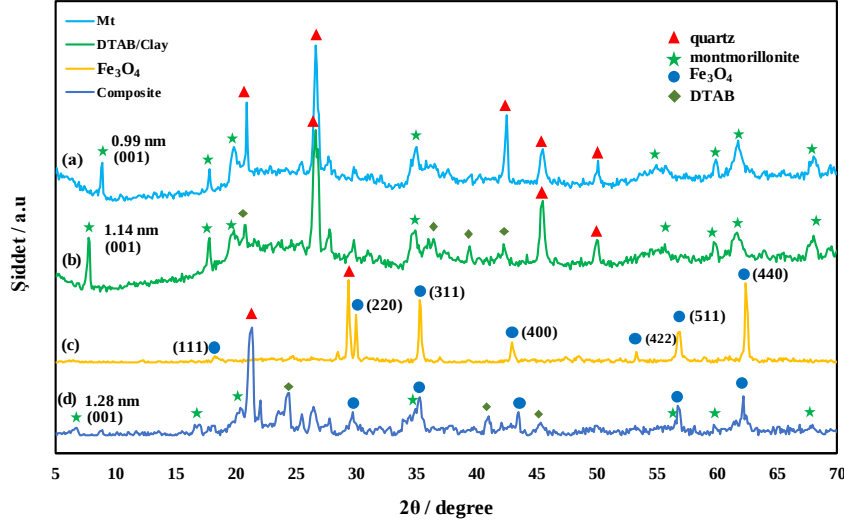
$$Renk\ Giderimi\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots 3$$

Başlangıçtaki boya konsantrasyonlarına göre değişen solüsyonlar, RS81'in adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için, oda sıcaklığında (20 ° C) yukarıda anlatılan prosedürlerle aynı işlemlerden geçirilerek çalışmalar yapıldı.

3. Tartışma ve Sonuç

3.1. Manyetik Fe₃O₄/OMt nano kompozitin kristal yapısı

Manyetik nano kompozitin XRD numunelerinin Kristal yapısı şekil 1’de gösterilmiştir.

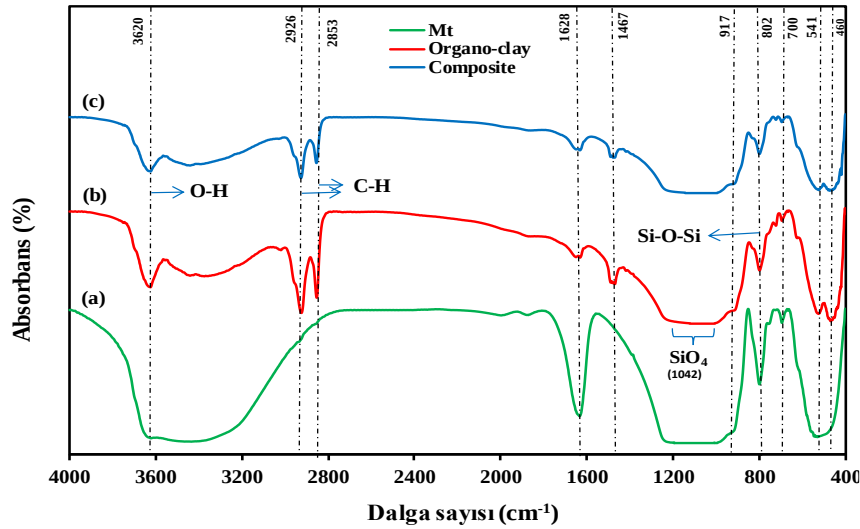


Şekil. 1. Nano kompozit malzemenin XRD analizi

Grafikten görüldüğü üzere kil esas olarak montmorillonit pikleri (JCPDS dosyası no: 29-1498) ve kuvarstan (JCPDS dosyası no.46-1045) oluşmaktadır. Manyetik Fe₃O₄ nano partikülünün XRD modelinde 2 θ değerleri olan 17.90 °, 29.50 °, 35.40 °, 43.05 °, 53.40 °, 56.90 ve 62.40 ° değerindeki difraksiyon pikleri sırasıyla (111), (220), (311), (400), (422), (511) ve (440)’dır. Gözlemlenen bu pikler Fe₃O₄’ün kübik fazı olarak kabul edilebilir (JCPDS No. 19-0629) [19-21]. Grafikte yapılan hesaplamalar ile kilin tabaklar arası boşluğu 0,99 nm olarak bulundu, bu değer saf kilin tabakalar arası boşluk yüksekliği ile uyumludur. Organolaştırılan Mt’nin d₀₀₁ zirvesinin 2 θ değeri 8.90’den 7.70’e doğru kaymıştır ve bu durum kompozit malzemenin katmanları arasındaki bazal boşluk değerini (d₀₀₁) 1.14 nm’ye çıkarmıştır. Mt’ye Fe₃O₄ yüklendikten sonra d₀₀₁ değeri 1.14 nm’den, 1.28 nm’ye yükselmiştir. Bazal boşluktaki bu artış, Fe₃O₄-DTMA yüklemesinin başarılı olduğunu ve kil galerileri arasına iyi bir şekilde interkale olduğunu gösterir. Ayrıca bu

interkalesyonun, Fe_3O_4 -DTMA nano moleküllerinin sentez sırasında Mg^{+2} ve Ca^{+2} metal iyonları ile yer değiştirebileceğini belirtmektedir [22].

Manyetik nano kompozitin yapısını teyit etmek için FTIR spektroskopisi Şekil 2’de verilmiştir.



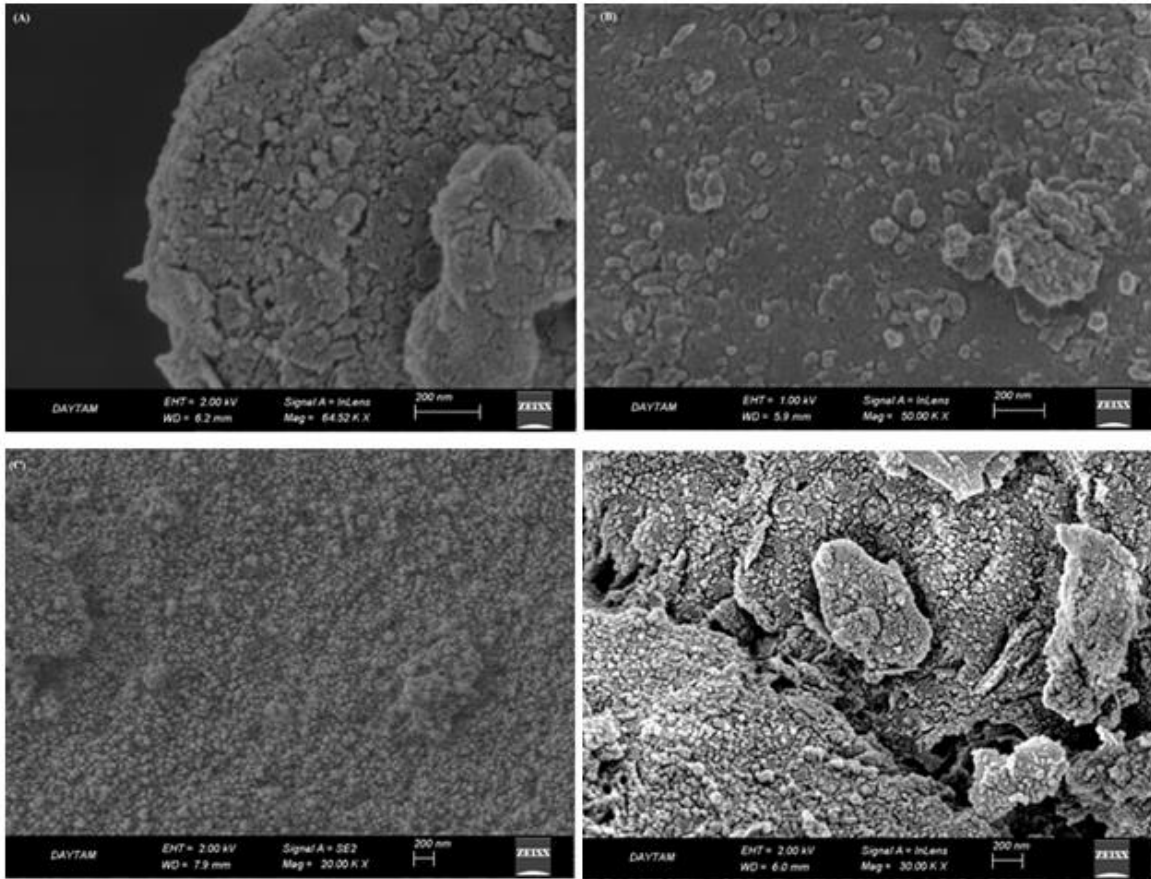
Şekil. 2. Kompozit , organo-kil ve saf kilin FTIR spektrumu

Şekilde, 3620 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyon bantları, emilen H_2O moleküllerinin veya yapısal $-\text{OH}$ 'in titreşimlerinin bir sonucunda ortaya çıkabilecek olan bantlardır. Yaklaşık 1628 cm^{-1} 'de gözlemlenen diğer bir bant, H-O-H bükme titreşiminin bir sonucudur ve su moleküllerinin titreşimlerine atfedilir [23, 24]. Saf Mt dışındaki tüm örneklerde 2926 ve 2853 cm^{-1} 'deki bantlar, C-H gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine dayanmaktadır. Bu bantlar Mt'ye sürfaktan moleküllerinin eklenmesine atfedilmiştir [24]. 802 ve 541 cm^{-1} 'deki üç absorpsiyon bandı sırasıyla Mt'nin O-Si-O ve Al-Si-O gruplarının germe titreşimine atfedilir [23-25]. 573 ve 663 cm^{-1} 'deki karakteristik bantlar Fe-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır[26]. Saf kildeki Si-O bantlarının şiddeti manyetik nano kompozit materyalinin şiddetinden çok daha güçlüdür. Bu sentez

işlemi sırasında Fe-O bağlarının Mt yüzeyinde Si-O bağlarıyla etkileşime girmiş olabileceğini göstermektedir [27].

3.2. Morfolojik analiz

Montmorillonit, organokil ve kompozit numunelerin SEM Analizi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil. 3. Numunelerin SEM görüntüleri

[(a) saf Mt, (b) DTMA modifiye edilmiş kil Mt, (c) Fe_3O_4 nanopartiküller, (d) 1g / 1CEC / 1/2 Fe_3O_4]

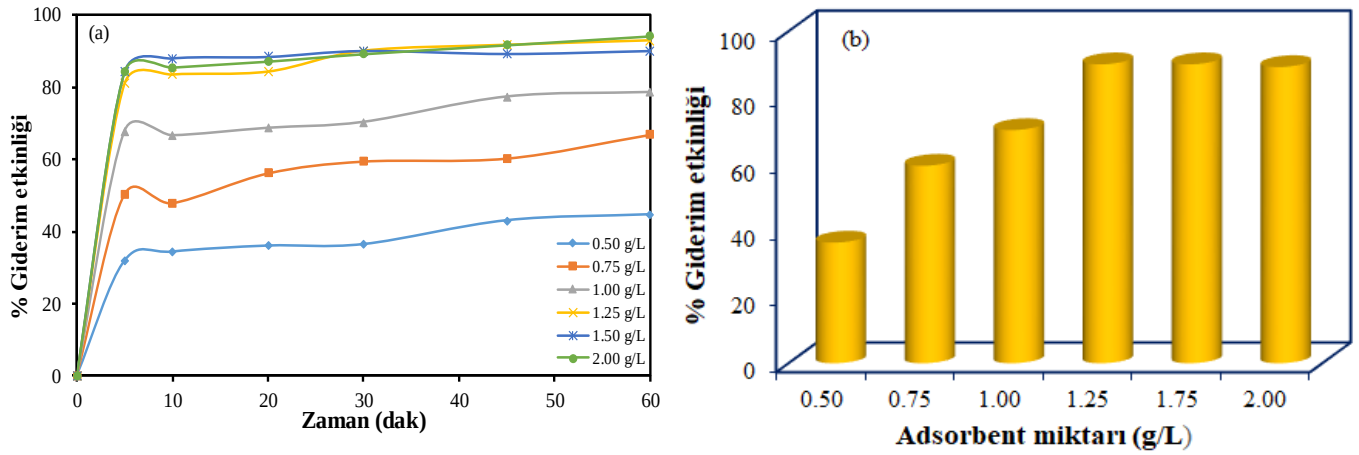
Şekilde, Mt örneğinin SEM görüntüsünde Mt yüzeyinde genel olarak çatlaklar ve yüzeysel çok tabakalı gözenekli yapılarında heterojen bir yüzey morfolojisi olarak görülen bazı faz ayrımları görülmektedir [28]. Mt'nin DTMA ile muamelesinden sonra, 1.0 CEC Organo-Mt örneğinin SEM görüntüsünde görüldüğü gibi parçacıklar daha kompakt bir yapıya sahip olmuş ve artan agregasyon

eğilimi ile çatlaklar ve diğer kusurlar Mt modeline göre daha çok azalmıştır [28]. Demir katkılı organokil numunelerinde görüldüğü gibi, manyetik Fe_3O_4 nano partiküllerinde topaklaşma olmadan Mt yüzeyindeki dağılım gayet homojen bir şekilde sağlanmıştır[29]. Bu durum adsorpsiyon veriminde bir artışa neden olmuştur[24].

3.3. Adsorpsiyon prosesi üzerine operasyonel parametrelerin etkisinin incelenmesi

3.3.1. Adsorbent miktarı ve dalga boyunun belirlenmesi

Şekil 4'te görüldüğü üzere, adsorbent miktarının RS81'in renk giderme etkinliği üzerindeki etkisini değerlendirmek için, katalizör dozajı 0.50 ve 2.00 g / L gibi farklı miktarlardaki katalizör ile bir dizi deney çalışması gerçekleştirildi.



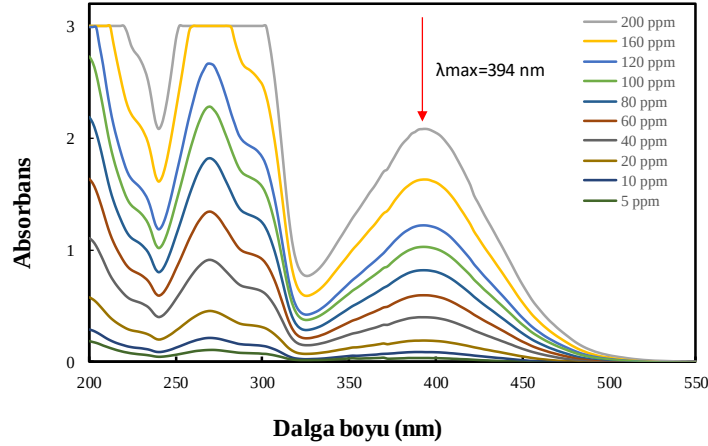
Şekil. 4. Giderim etkinliğinde adsorbent dozajının etkisi

[a) adsorbent miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak ve b) adsorbent miktarının 30 dakikalık süredeki etkisi.

[Deneysel koşullar: RY81: 20 mg / L, Sıcaklık: 20 ° C, pH = Nötral]

Grafikten görüldüğü üzere prosesin 5 dakika gibi kısa bir sürede reaksiyon dengesine ulaştığı gözlemlendi. Katalizör miktarının dozajı 0,5'den 2,00 g / L'ye artırıldığında, Adsorpsiyon verimliliği kademeli olarak % 31,81'den % 84,29'a yükseldi. Bunun nedeni, kompozit nano partiküllerin dozajı arttıkça, yüzey alanındaki artış ve daha aktif adsorpsiyon alanlarının bulunması nedeniyle adsorpsiyon verimindeki artışa bağlanabilir [14]. Bununla birlikte, artan kataliz

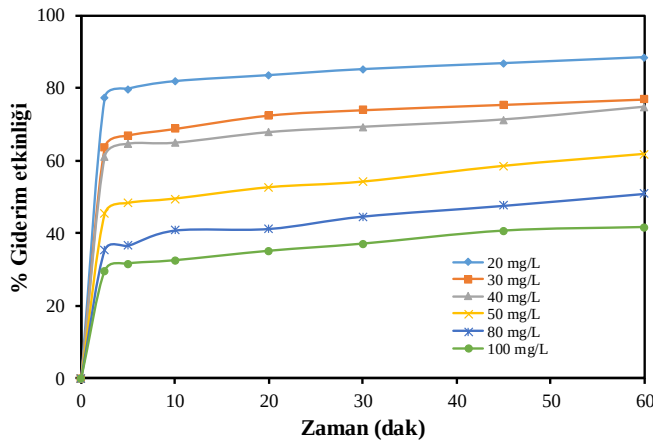
miktarına rağmen, 1.50 g / L'lik sabit kataliz miktarından sonra adsorpsiyon verimi değişmedi. Bu nedenle optimal adsorbent miktarında (1.50 g / L) sonraki deneyler baz alınarak yapıldı. Reaktif sarı 81'in maksimum soğurmasını (λ_{max}) belirlemek için, farklı boya konsantrasyonlarında RS81'in soğrulma ölçümleri yapıldı.



Şekil. 5. RS81'in maksimum dalga boyu (λ_{max})'nun belirlenmesi

Yapılan ölçümlerde Şekil 5'te görüldüğü üzere maksimum absorbans dalga boyu RS81 için 394 nm olarak bulundu.

3.3.2. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi



Şekil. 6. Başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi
[Deneysel koşullar: Kompozit: 1.25 g / L, pH: Nötral, Sıcaklık: 20 °C.]

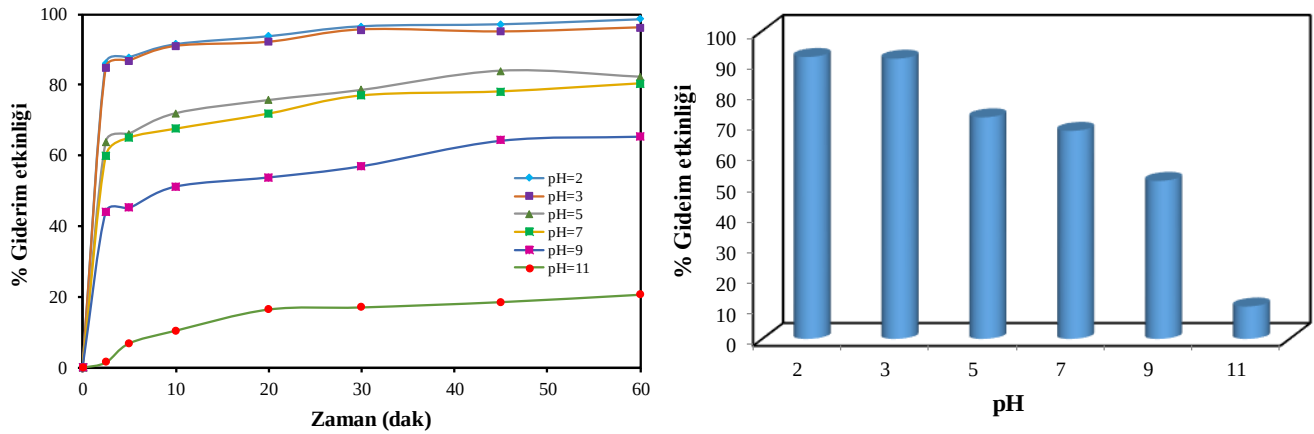
Şekil 5'te gözlemlendiği üzere, RS81'in başlangıç boya konsantrasyonunu 20 mg/L'den 100 mg/L'ye yükseltildiğinde, adsorpsiyon verimi 60 dakika için 88.42 mg/L'den 41.76 mg/L'ye düşmüştür. Bu durum, sabit bir katalizör dozu için daha düşük boya konsantrasyonlarında toplam aktif adsorpsiyon alanlarının doymuş hale gelmesi ile açıklanabilir. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunda ki bir artış RS81'in adsorplanma veriminde bir azalmaya yol açmıştır [24, 30]. Benzer sonuç, Charma ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, metilen mavisinin Fe_3O_4 / Aktif Mt nanokompoziti üzerine adsorpsiyon çalışmasında aynı durumu gözlemlemişlerdir [27]. Grafikten görüldüğü üzere başlangıçta, RS81'in adsorplanma verimi ilk 2.5 dakikada keskin bir şekilde arttı ve bundan sonra yaklaşık 60 dakika içinde denge yaklaştığından yavaşladı. Tüm deneyler için, yaklaşık 2.5 dakikalık çok kısa bir reaksiyon süresi için dengeye ulaşılması, RS81 için katalizör yüzeyinde erişilebilir aktif alanların varlığını kanıtlar. Bu durum adsorpsiyon prosesinin manyetik nano kompozitin içine hızlı bir şekilde difüze olduğunu gösterir [31, 32]. Bu sonuç Chang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma ile örtüşmektedir [27, 33].

3.3.3.Adsorpsiyon prosesi üzerine pH'nın Etkisi

Adsorbanın yüzey yükünü, karşıt iyonların konsantrasyonunu ve adsorbatın iyonizasyon derecesini etkilemesi nedeniyle, adsorpsiyon çalışmalarında pH çok önemli bir parametredir [34-36]. Grafikten görüleceği üzere kompozit malzeme üzerine RS81'in adsorpsiyon kapasitesinde pH'nın etkisi oldukça fazladır. Boya çözeltisinin pH değeri 2.0'dan 11.0'e yükseltildiğinde, adsorpsiyon kapasitesi keskin bir şekilde 98.58'den 20.72 mg / L'ye (%) düşmüştür. Kompozit materyalin pozitif yüzey yükü, düşük pH'da H^+ iyon konsantrasyonunu arttırması nedeni ile artabilir. Pozitif yüzey yükü ve anyonik RS81 molekülleri arasında önemli elektrostatik etkileşime de yol açmaktadır [24]. Aksi durumda alkali pH değerlerinde ($pH > 7$) kompozitin yüzeyi aşırı hidroksil iyonları tarafından negatif yüklenecek ve bu durum boya anyonları ile yüzey arasındaki elektrostatik itmeyi

artıracaktır. Bu durumda adsorpsiyon veriminde bir azalmaya neden olacaktır [24, 37, 38]. Ayrıca bu duruma ek olarak, boyanın anyonik molekülleri çözelti fazında OH^- iyonları ile rekabet edecek ve böylece adsorbent üzerine adsorpsiyonu azaltacaktır [17]. Alkali pH değerlerinde bileşik üzerindeki önemli bir adsorpsiyon artışının sebebi demir kristallerinin kısmen yüzeyi kaplaması ve bir kafes yapısı oluşturarak boya moleküllerini hapsedmesi ile açıklanabilir.

3.3.4. Adsorpsiyon prosesi üzerine farklı adsorbentlerin etkisi

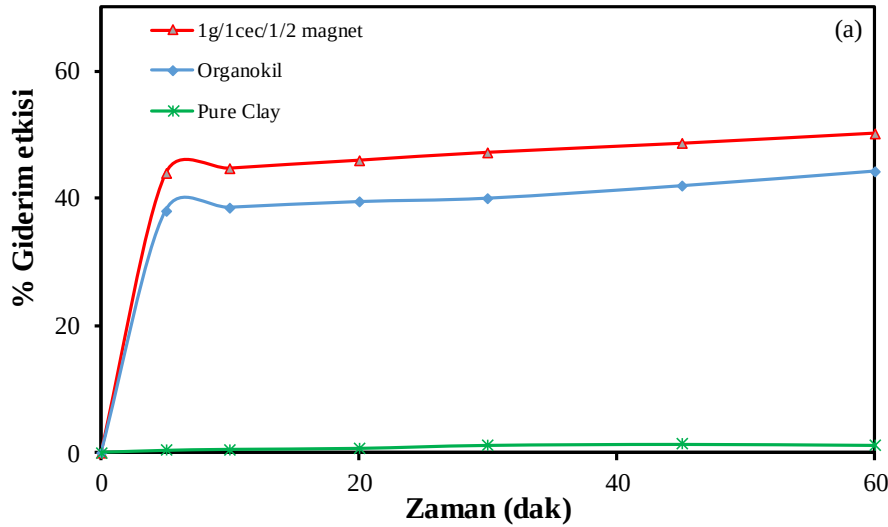


Şekil. 7. pH'nın adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi.

[DeneySEL koşullar: [Kompozit]: 1.25 g / L, Sıcaklık: 20 °C, başlangıç RS81 konsantrasyonu: 20 mg / L]

Grafikte görüldüğü üzere kompozit malzeme, saf kil ve organo kilden daha iyi bir adsorplanma verimi sağlamıştır. Saf kilin negatif yüzey yükü nedeniyle, boya molekülü ile adsorbent arasındaki elektrostatik itmeye sebep olacak ve bu durum adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olacaktır. Kil yüzeyi katyonik sürfaktant olan DTMA ile modifiye edildiğinde yüzeyi pozitif olacağından, anyonik boya moleküllerini elektrostatik olarak çekecek ve adsorplanma verimini artıracaktır. Elde edilen kompozit malzemede ise yüzeyde ve kil galerileri aralarında bulunan Fe_3O_4 nano partiküllerinin yoğunluğundan dolayı, boya moleküllerini bir kafes gibi hapsederek adsorpsiyon

verimini artıracaktır. Buna ek olarak, manyetik nano kompozit harici bir manyetik alandan etkileneceğinden, adsorpsiyon veriminin artışı da muhafaza etmiş olacaktır [27].



Şekil. 8. Farklı adsorptentlerin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi

[DeneySEL koşullar: Kompozit: 1.25 g / L, Sıcaklık: 20 °C, başlangıç RS81 konsantrasyonu: 50 mg / L]

3.3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

RS81'in kompozit üzerindeki adsorpsiyon kinetiğini araştırmak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri dahil olmak üzere üç kinetik model kullanıldı ve ilgili modellerin denklemleri (4-6) sırasıyla aşağıda verildi [39-44].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots 4$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots 5$$

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \dots\dots\dots 6$$

Burada, q_e ve q_t , adsorptent üzerinde belirli bir zamanda (t , dk) adsorbe edilen RS81 (mg g⁻¹) miktarını, k_1 (s⁻¹), sözde birinci mertebeden modelin hız sabitini, k_2 pseudo-ikinci mertebeden modelin hız sabitini (g mg⁻¹ s⁻¹), k_{i2} , intrapartikül difüzyon hızı sabitini (mg s^{-1/2} g⁻¹) ve C (mg g⁻¹)

katman kalınlığını vermektedir [39-41]. Lineer regresyon analizi ile elde edilen kinetik sabitlerinin özetlenen değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, birinci dereceden modelin uymadığını, ancak ikinci derece model için tüm boya konsantrasyonlarında yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 > 0.990$) elde edildiğini göstermektedir. Bu durumu başlangıçtaki boya konsantrasyonunun da ki artış ile artan q_e değerleri bunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte, hız sabitleri (k_2) başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artması ile azalmıştır. Bu sonuç, artan boya konsantrasyonu ile daha fazla rekabete bağlanabilir [27]. İntrapartikül difüzyon modeli, adsorpsiyon işlemi sırasında gerçekleşen adımları tanımlamak için kullanılan bir modeldir. Adsorpsiyon işleminin, partikül içi difüzyon modeliyle ($R^2 > 0.9600$) oldukça uyumlu olduğu bulundu. İntrapartikül difüzyon modeli, sınır tabakasının kalınlığının, başlangıçtaki boya konsantrasyonunda artan C değerleri ile boyanın adsorpsiyonda etkili bir rol oynadığını gösterdi. Başlangıçtaki boya konsantrasyonu ile artan C değeri, daha geniş bir sınır tabakası difüzyon etkisini ifade eder [27, 45, 46]. Sonuç olarak, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellerinin aynı anda oluştuğunu söyleyebiliriz. Linyit üzerindeki metilen mavisi adsorpsiyonu [47] ve Fe_3O_4 / aktive edilmiş montmorillonit nano kompozit üzerine benzer olgularda gözlemlenmiştir [27].

Tablo. 2. Kinetik parametrelerin değeriendirilmesi

Başlangıç konsantrasyonu	Temp. K	Yalancı birinci derece		Yalancı ikinci derece				Partikül içi düfüzyon modeli		
mg L ⁻¹		k ₁	R ²	k ₂	q _{e,exp}	q _{e,cal}	R ²	k _{i1}	C	R ²
				g mg ⁻¹ s ⁻¹	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹		mg s ^{-1/2} g ⁻¹		
20	293	0,0191	0,1669	0,0037	3,4711	16,5289	0,9988	0,0646	13,3010	0,9885
30	293	0,0284	0,3371	0,0019	6,8519	23,1481	0,9995	0,0792	19,3080	0,9629
40	293	0,0288	0,3003	0,0011	10,3264	29,6736	0,9981	0,1597	22,3060	0,9817
50	293	0,0339	0,4217	0,0011	19,2308	30,7692	0,9950	0,1014	24,4330	0,9865
80	293	0,0343	0,2827	0,0006	39,5142	40,4858	0,9935	0,2466	27,5200	0,9711
100	293	0,0423	0,5385	0,0006	57,8059	42,1941	0,9952	0,2512	28,9830	0,9775

3.3.6. Adsorpsiyon izotermi

Deneyisel veriler, 293 K'de RS81 adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Langmuir, BET, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radukevich izoterm denklemlerine uygulanmıştır. Sonuçlar, izotermi ile birlikte Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'te görüldüğü gibi, Langmuir izoterminin regresyon katsayısı Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radukevich izotermiinden daha yüksektir. Tüm başlangıç boya konsantrasyonlarında langmuir izoterm denkleminin R² değeriinin matematiksel olarak yüksek derecede uyumu, bu denklemin prosesi iyi temsil ettiğinin bir göstergesidir. Bu durum, tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir ve adsorpsiyonun, kompozitin ara katmanlarda ve yüzeyinde çok güçlü elektrostatik etkileşimlerin olduğunu veya hidrojen bağlarıyla

adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterir [27, 47]. Tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi q_m , artan zaman ile 32.05'den 45.87'ye yükseldiği belirlendi.

Langmuir izoterminin boyutsuz karakteristiği R_L (7) değerleri, 0,2522- 0,2279'dur. R_L değerleri $0 < R_L < 1$ olduğu için, bu işlemin adsorpsiyon prosesi için uygun olduğunu gösterir.

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + KC_0} \right) \dots \dots \dots 7$$

Freundlich izotermi, heterojen sistemlerde adsorbe edilmiş moleküller arasındaki etkileşimi göstermek için kullanılan bir modeldir. Modelde kullanılan n parametresi heterojenite faktörü olarak bilinir ve adsorpsiyonun fiziksel süreç ($n > 1$), kimyasal süreç ($n < 1$) veya doğrusal ($n = 1$) olup olmadığının belirlenmesinde kullanılır [47].

Tablo 2'de görüldüğü gibi, Fe_3O_4 / OMt nanokompozit için yüksek R^2 değeri, prosesin Freundlich izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir. n -parametre değerleri (0,2313; 0,2744) adsorpsiyonun kimyasal proses için tercih edildiğini göstermektedir ($n < 1$).

Temkin izoterm adsorpt-adsorpat arasındaki etkileşimleri hesaba katar [48]. Katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı, örtülü tabaka ile doğrusal olarak azalmakta ve enerji dağılımı eşit dağılmaktadır [49]. b_T ve a_T sırasıyla maksimum bağlama enerjisine karşılık gelen adsorpsiyon ısısı ve denge bağlanma sabiti ile ilgili bir sabittir. a_T ve b_T için elde edilen değerler, Tablo 3'deki korelasyon katsayısı değeri ile birlikte tabloda verilmiştir. Tablo 3'te görüldüğü gibi, RS81 adsorpsiyonun Fe_3O_4 / OMt nanokompozit yüzey üzerine olan deneysel verileri ($R^2 > 0,92$), Temkin izoterm. Bu, 293 K'deki RS81 adsorpsiyonlarının, maksimum bağlanma enerjisine kadar bağlayıcı enerjilerin tek biçimli dağılımı ile karakterize edildiğini ve sıcaklığın artırılmasının muhtemelen tekdüzeliğin artmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır [47]. BET ve Dubinin-

Radukevisch izotermelerindeki düşük regresyon katsayıları, her iki prosesin de bu izotermelerle uyumlu olmadığını açıkça göstermektedir.

Tablo. 3. İzoterm denklemlerinin adsorpsiyon prosesine uygulanabilirliği

İzoterm	Eşitliği	Parametreler	2.5 dak	5 dak	10 dak	20 dak	30 dak	45 dak	60 dak
Langmuir	$C/q=1/kq_m + (1/q_m)C$	q_m	32,0513	33,6700	35,5872	37,5940	40,3226	44,4444	45,8716
		k	0,1482	0,1612	0,1594	0,1653	0,1571	0,1473	0,1694
		R^2	0,9913	0,9915	0,9898	0,9919	0,9892	0,9900	0,9926
		R_L	0,2522	0,2368	0,2388	0,2322	0,2415	0,2535	0,2279
Freundlich	$\ln q = \ln k + n \ln C$	n	0,2313	0,2284	0,2395	0,2402	0,2531	0,2746	0,2744
		k	11,2887	12,1606	12,3407	13,0920	13,2859	13,4422	14,2949
		R^2	0,9155	0,9116	0,9358	0,9496	0,9576	0,9789	0,9659
Temkin	$q_e = (RT/b_T) \ln a_T + (RT/b_T) \ln C_e$	b_T	0,1422	0,1469	0,1609	0,1681	0,1851	0,2121	0,2190
		a_T	4,6853	5,4620	4,5362	4,8985	4,0975	3,2113	3,6132
		R^2	0,9195	0,9196	0,9309	0,9557	0,9522	0,9684	0,9620
BET	$C/q(1-C) = 1/(q_m k) + [(k-1)/q_m k]C$	q_m	-15,1515	-15,6250	-15,6740	-15,9236	-15,8228	-15,6495	-15,5039
		k	0,9925	0,9907	0,9907	0,9905	0,9890	0,9876	0,9862
		R^2	0,6074	0,5737	0,5766	0,5514	0,5464	0,5320	0,4731
Dubinin-Radukevisch	$\ln q = K \varepsilon^2 + \ln q_{D-R}$	K	-2x10 ⁻⁶	-2x10 ⁻⁶	-2x10 ⁻⁶	-1x10 ⁻⁶	-1x10 ⁻⁶	-1x10 ⁻⁶	-2x10 ⁻⁷
		q_{D-R}	25,6745	27,0828	28,0700	29,5830	30,7811	32,5866	33,9538
		R^2	0,7341	0,7534	0,7115	0,7534	0,7133	0,6871	0,6838
Harkins-Jura	$1/q^2 = (B/A) - (1/A) \log C$	B	2,2083	2,1818	2,1429	2,1000	2,1053	2,0000	1,9444
		A	416,6667	454,5455	476,1905	500,0000	526,3158	526,3158	555,5556
		R^2	0,8654	0,8497	0,8865	0,8703	0,8897	0,9081	0,8899

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, RS81'in sulu solüsyonlardan uzaklaştırılmasının etkinliği, uygun bir yüzey aktif madde kullanarak kimyasal çöktürme ve sonikasyon yöntemi ile hazırlanan Fe_3O_4 / OMT nano kompozit kullanılarak adsorpsiyon prosesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların temel bulguları şöyle özetlenebilir:

- RS81'in Fe_3O_4 / OMT nano kompozit üzerindeki giderme verimliliğinde adsorpsiyon işleminin denge süresi yaklaşık 5 dakikadır; o süreden sonra temas süresinin uzamasında RS81'in adsorplanma veriminde hafif değişimler gözlemlendi. Bu hızlı denge süresi adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşimler yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir.
- Başlangıçtaki boya konsantrasyonun artması ile yüzeydeki aktif merkezlerin kaplanması sebebiyle adsorplanma veriminde azalma gözlemlendi.
- Artan adsorbent miktarı ile (0,5'den 2,00 g/L çıkması), adsorplanma verimi kademeli olarak % 31,81'den % 84,29'a yükseldi. Fakat giderilen boya miktarı ile adsorbent miktarı 1.50 g / L'de doygunluk noktasına ulaştı. Yani 1.50 g/L adsorbent miktarından sonra adsorplanan boya veriminde pek bir değişim gözlemlenmedi.
- Asidik ortamda bulunan H^+ iyonları anyonik boyanın kil yüzeyine ve kil galerine adsorpsiyonunu artırdığından; azalan pH miktarı ile adsorplanan boya miktarı arttı.
- Adsorpsiyon prosesinin “Yalancı ikinci derece” ve “Partikül içi difüzyon modeli” ne iyi uyum sağladığı deneysel veriler ile kanıtlanmıştır [$R^2 > 0,9900$ ve $R^2 > 0,9700$].
- Prosesin denge adsorpsiyon izotermelerinden; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radukovich izotermelerine genel olarak uyduğu gözlemlendi. Fakat Langmuir adsorpsiyon izoterminin regresyon katsayısının ($R^2 > 0,9900$), Freundlich, Temkin ve Dubinin-

Radukevisch adsorpsiyon izotermelerinin regresyon katsayılarından daha yüksek olduğu ve bu nedenle uyumun daha iyi olduğu belirlendi.

- Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi q_m değerinin artan zamanla 32.05'den 45.87'ye yükseldiği belirlendi.
- Fe_3O_4 / OMt nanokompozitinin XRD, FTIR ve SEM analizleri, Fe_3O_4 nano parçacıkların, kil galerileri ve yüzey arasında DTMA ile iyi interkalasyon yaptığını gösterdi.

Sonuç olarak bu çalışmada kullanılan, Fe_3O_4 / Mt nanokompozitin anyonik boya kirleticilerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında umut verici bir adsorptent olarak kullanılabileceği gösterildi.

Teşekkür

Üniversitemizin 2015/198 nolu projeye desteklerinden dolayı üniversitemize ve ilgili birim yöneticilerimize göstermiş oldukları desteklerden dolayı ve ayrıca proje araştırmacılarından Yrd. Doç. Dr. İlker ACAR ve Arş. Gör. Ercan Doğan'ın projeye olan eser miktardaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Referanslar

1. Soltani, R.D.C., et al., *Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013. **85**: p. 383-391.
2. Khataee, A., et al., *Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO_2 /Montmorillonite nanocomposite*. Ultrasonics Sonochemistry, 2015. **22**: p. 404-411.
3. Weng, C.-H. and Y.-F. Pan, *Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **144**(1): p. 355-362.
4. Kurniawan, A., et al., *Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: Revisited of extended Langmuir model*. Chemical Engineering Journal, 2012. **189-190**(0): p. 264-274.
5. Moghaddam, S.S., M.R.A. Moghaddam, and M. Arami, *Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 651-657.
6. Chen, X.W., et al., *Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes*. Journal of Hazardous Materials, 2015. **284**: p. 58-64.
7. Ikhlaq, A., D.R. Brown, and B. Kasprzyk-Hordern, *Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **165**(0): p. 408-418.

8. Kousha, M., et al., *Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga Stoechospermum marginatum*. Chemical Engineering Journal, 2012. **192**: p. 67-76.
9. Cottet, L., et al., *Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media*. Applied Clay Science, 2014. **95**(Supplement C): p. 25-31.
10. Sivakumar, P. and P.N. Palanisamy, *Adsorption studies of Basic Red 29 by a non-conventional activated carbon prepared from Euphorbia antiquorum L.* International Journal of ChemTech Research, 2009. **1**(3): p. 502-510.
11. Elmoubarki, R., et al., *Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*. Water Resources and Industry, 2015. **9**(0): p. 16-29.
12. Lin, S., et al., *Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **193**(Supplement C): p. 27-34.
13. Errais, E., et al., *Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters*. Desalination, 2011. **275**(1-3): p. 74-81.
14. Kıranşan, M., et al., *Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. **45**(5): p. 2565-2577.
15. Czimerová, A., J. Bujdák, and R. Dohrmann, *Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites*. Applied Clay Science, 2006. **34**(1): p. 2-13.
16. Madeira, M., E. Auxtero, and E. Sousa, *Cation and anion exchange properties of Andisols from the Azores, Portugal, as determined by the compulsive exchange and the ammonium acetate methods*. Geoderma, 2003. **117**(3): p. 225-241.
17. Liu, J.F., Z.S. Zhao, and G.B. Jiang, *Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(18): p. 6949-6954.
18. Ma, X., et al., *Magnetic fluids for synthesis of the stable adduct -Fe₂O₃/CTAB/Clay*. Journal of Crystal Growth, 2005. **280**(1-2): p. 118-125.
19. Zhang, Z.J., et al., *Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(24): p. 5453-5457.
20. Zhang, L., et al., *Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity*. Solid State Sciences, 2016. **52**: p. 42-48.
21. Aghdasinia, H., et al., *Pilot plant fluidized-bed reactor for degradation of basic blue 3 in heterogeneous fenton process in the presence of natural magnetite*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017. **36**(4): p. 1039-1048.
22. Lee, S.M. and D. Tiwari, *Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview*. Applied Clay Science, 2012. **59**: p. 84-102.
23. Wu, L.M., et al., *Novel hydrothermal carbonization of cellulose catalyzed by montmorillonite to produce kerogen-like hydrochar*. Cellulose, 2014. **21**(4): p. 2845-2857.
24. Acisli, O., et al., *Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **31**: p. 116-121.
25. Hajjaji, M. and H. El Arfaoui, *Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco*. Applied Clay Science, 2009. **46**(4): p. 418-421.
26. Magnacca, G., et al., *Novel Magnetite Nanoparticles Coated with Waste-Sourced Biobased Substances as Sustainable and Renewable Adsorbing Materials*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(6): p. 1518-1524.

27. Chang, J., et al., *Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite*. Applied Clay Science.
28. Karaca, S., A. Gurses, and M.E. Korucu, *Investigation of the Orientation of CTA(+) Ions in the Interlayer of CTAB Pillared Montmorillonite*. Journal of Chemistry, 2013.
29. Zhao, D., J. Cheng, and J. Chen, *One-step synthesis of bentonite-supported nanoscale Fe/Ni bimetal for rapid degradation of methyl orange in water*. Environmental Chemistry Letters, 2014. **12**(3): p. 461-466.
30. Toor, M. and B. Jin, *Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye*. Chemical Engineering Journal, 2012. **187**(Supplement C): p. 79-88.
31. Hassani, A., et al., *Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(4): p. 2615-2624.
32. Yagub, M.T., T.K. Sen, and H.M. Ang, *Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves*. Water, Air, & Soil Pollution, 2012. **223**(8): p. 5267-5282.
33. Acisli, O., et al., *Ultrasound-assisted Fenton process using siderite nanoparticles prepared via planetary ball milling for removal of reactive yellow 81 in aqueous phase*. Ultrasonics Sonochemistry, 2017. **35**(Part A): p. 210-218.
34. Karaca, S., et al., *Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 376-382.
35. El Qada, E.N., S.J. Allen, and G.M. Walker, *Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**(1): p. 103-110.
36. Weber, W., *Physiochemical Properties for Water Quality Control, second ed.*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1972
37. Silva, M.M.F., et al., *Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data*. Chemical Engineering Journal, 2012. **203**: p. 259-268.
38. Mana, M., et al., *Regeneration of spent bleaching earth by treatment with cetyltrimethylammonium bromide for application in elimination of acid dye*. Chemical Engineering Journal, 2011. **174**(1): p. 275-280.
39. Ho, Y.S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 1999. **34**(5): p. 451-465.
40. Lagergren, S., *Handlingar*. Band, 1898. **24**(4): p. 1-39.
41. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, 1963.
42. Basava Rao, V.V. and S. Ram Mohan Rao, *Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash*. Chemical Engineering Journal, 2006. **116**(1): p. 77-84.
43. Bulut, Y. and H. Aydın, *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*. Desalination, 2006. **194**(1): p. 259-267.
44. Kavitha, D. and C. Namasivayam, *Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon*. Bioresource Technology, 2007. **98**(1): p. 14-21.
45. Doğan, M., Y. Özdemir, and M. Alkan, *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite*. Dyes and Pigments, 2007. **75**(3): p. 701-713.

46. Eskandarian, L., M. Arami, and E. Pajootan, *Evaluation of Adsorption Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes Modified by a Poly(propylene imine) Dendrimer in Single and Multiple Dye Solutions: Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(2): p. 444-454.
47. Gürses, A., et al., *Removal of methylene blue from aqueous solution using by untreated lignite as potential low-cost adsorbent: Kinetic, thermodynamic and equilibrium approach*. Journal of Water Process Engineering, 2014. **2**(Supplement C): p. 10-21.
48. M.I. Tempkin, V.P., *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst*, . Acta Phys. Chim. USSR 12 (1940) 327–356.
49. C. Aharoni, M.U., *Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models*,. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73 (1977) 456–464.