Metakaolen Bazlı Jeopolimer ile Atıksulardan Boyarmadde Gideriminin Deney Tasarımı Yöntemi ile İncelenmesi

Ayşe Yılmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2024

Investigation of Dye Removal from Wastewaters with Metakaolin-Based Geopolymer by Experimental Design Method

Ayşe Yılmaz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2024

Metakaolen Bazlı Jeopolimer ile Atıksulardan Boyarmadde Gideriminin Deney Tasarımı Yöntemi ile İncelenmesi

Ayşe Yılmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Sibel AKAR

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İlknur KARA

Temmuz 2024

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ayşe YILMAZ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Metakaolen Bazlı Jeopolimer ile Atıksulardan Boyarmadde Gideriminin Deney Tasarımı Yöntemi ile İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sibel AKAR

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi İlknur KARA

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Sibel AKAR

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İlknur KARA

Üye: Prof. Dr. Tufan GÜRAY

Üye: Doç. Dr. Fatih SAYIN

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ……..…….. tarih ve ……..……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma TÜMSEK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Sibel Akar ve Dr. Öğr. Üyesi İlknur Kara danışmanlığında hazırlamış olduğum "Metakaolen Bazlı Jeopolimer ile Atıksulardan Boyarmadde Gideriminin Deney Tasarımı Yöntemi ile İncelenmesi" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 08/07/2024

Ayşe Yılmaz
İmza

ÖZET

Bu çalışmada, MnO_2 ile kaplı metakaolen bazlı jeopolimer (MKEJ) kullanılarak, sulu çözeltilerden Bismarck Kahverengi Y (BKY) boyarmaddesinin (Bazik Kahverengi 1) giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon koşulları, Box-Behnken deney tasarımı (BBD) ile kesikli ve sürekli sistemlerde optimize edilmiştir. ANOVA sonuçları, adsorpsiyon verimini etkileyen kritik parametrelerin kesikli sistemde karıştırma süresi ve adsorban miktarı; sürekli sistemde ise akış hızı, hacim ve adsorban miktarı olduğunu göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonrası kesikli sistemde adsorpsiyon verimi %96,71, adsorpsiyon kapasitesi 40,28 mg/g; sürekli sistemde ise bu değerler sırasıyla %96,14 ve 34,07 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon sürecinde, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinin zamana bağlı verileri en iyi şekilde açıkladığı bulunmuştur. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilen denge verilerinin D-R modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir. Adsorbanın yapısal özelliklerini belirlemek için çeşitli analiz yöntemleri kullanılmıştır. Yüzey alanlarının ölçümünde Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, termal stabilite ve bozunma analizlerinde Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) tercih edilmiştir. Kristal yapıların incelenmesinde X-ışını Kırınımı (XRD), yüzey morfolojisi ve elementel bileşim analizlerinde Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX) yöntemleri kullanılmıştır. Kimyasal bağlar ve fonksiyonel grupların analizi için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar, metakaolen bazlı jeopolimerin (MKEJ), MnO_2 modifiye formunun, BKY boyarmaddesini sulu çözeltilerden etkili bir şekilde uzaklaştırabileceğini göstermiştir. Bu bulgular, önerilen materyalin düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorban olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Jeopolimer; MnO_2; Bismarck Kahverengi Y; Deney Tasarımı; Adsorpsiyon

SUMMARY

In this study, the removal of Bismarck Brown Y (BBY) dye (Basic Brown 1) from aqueous solutions using metakaolin-based geopolymer (MKEJ) was investigated. Adsorption conditions were optimized in batch and continuous systems by Box-Behnken experimental design (BBD). ANOVA results showed that the critical parameters affecting adsorption efficiency in the batch system were contact time and adsorbent amount and flow rate and adsorbent amount in the continuous system. The adsorption efficiency and the adsorption capacity were 96.71% and 40.28 mg/g, respectively in the batch system while these values were found to be 96.14% and 34.07 mg/g, respectively in the continuous system.

During the adsorption process, it was found that the pseudo-second-order kinetic model best explained the time-dependent data. The equilibrium data were evaluated with Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models and determined to fit the D-R model. Various analysis methods were used to determine the structural properties of the adsorbent. Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used for surface area measurement, Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) were preferred for thermal stability and degradation analysis. X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy, and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) methods were used to analyze the crystal structures, surface morphology, and elemental composition. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) method was applied to analyze the chemical bonds and functional groups. The results showed that the metakaolin-based geopolymer (MKEJ) in the modified form with MnO_2 can effectively remove BBY dyestuff from aqueous solutions. These findings support the feasibility of the proposed material as a low-cost and environmentally friendly adsorbent.

Keywords: Geopolymer; MnO_2; Bismarck Brown Y; Experimental Design; Adsorption

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince danışmanlığımı üstlenen, tez konumun seçimi, yürütülmesi ve sonuçlanmasına kadar geçen süre içerisinde bilgisi ve tecrübeleriyle çalışmalarımı büyük bir titizlilikle yönetip hiçbir zaman yakın ilgi, destek ve hoşgörülerini esirgemeyen Danışman Hocalarım Sayın Prof. Dr. Sibel AKAR ve Dr. Öğr. Üyesi İlknur KARA'ya,

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Prof. Dr. Tamer AKAR, Prof. Dr. Ferhat KARA ve Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇELİK'e

Tezim boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Dr. Öğr. Üyesi Rahime Evra KARAKAYA'ya ve Yelda ÇİÇEK ÇANKAYA'ya,

Hayatım boyunca her konuda olduğu gibi, eğitim hayatımda da her türlü fedakarlığı yapan, her zaman beni destekleyen canım aileme,

Yüksek lisans eğitimim sürecinde annesi hep öğrenci olan güzel kızlarıma ve sabrıyla, desteğiyle, verdiği motivasyonla hep yanımda olan sevgili eşime,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xiii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xvi**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xvii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. SU KİRLİLİĞİ **3**

2.1. Su Kirliliğine Yol Açan Başlıca Kaynaklar 4

2.1.1. Sanayi atıkları 4

2.1.2. Evsel atıklar 4

2.1.3. Tarım uygulamaları 4

2.1.4. Plastik atıklar 4

3. BOYARMADDELER **5**

3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması 6

3.1.1. Doğal boyarmaddeler 6

3.1.2. Sentetik boyarmaddeler 6

3.1.3. Asit boyarmaddeler 6

3.1.4. Bazik boyarmaddeler 6

3.1.5. Direkt boyarmaddeler 7

3.1.6. Reaktif boyarmaddeler 7

3.1.7. Dispers boyarmaddeler 7

3.1.8. Pigment boyarmaddeler 7

3.2. Su Ekosisteminde Boyarmadde Kaynakları 8

3.2.1. Tekstil endüstrisi 8

3.2.2. Kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisi 8

3.2.3. Gıda endüstrisi 8

3.2.4. Deri ve tabaklama endüstrisi 9

3.2.5. Kozmetik ve ilaç endüstrisi 9

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.2.6. Tarımsal faaliyetler ... 9
3.3. Tekstil Endüstrisinin Su Ekosistemine Olumsuz Etkileri ... 9
3.4. Atıksulardan Boyarmaddelerin Giderilmesi İçin Uygulanan Arıtma Yöntemleri ... 11
3.4.1. Fiziksel yöntemler ... 11
3.4.1.1. Adsorpsiyon ... 11
3.4.1.2. Koagülasyon ve flokülasyon ... 11
3.4.2. Kimyasal yöntemler ... 11
3.4.2.1. Oksidasyon ... 11
3.4.2.2. Fotokataliz ... 11
3.4.3. Biyolojik yöntemler ... 12
3.4.3.1. Mikrobiyal ayrışma ... 12
3.4.3.2. Enzimatik ayrışma ... 12
3.4.4. İleri oksidasyon prosesleri ... 12
3.4.4.1. Fenton ve foto-fenton reaksiyonları ... 12
3.4.4.2. Ozonlama ... 12
3.4.5. Diğer yöntemler ... 12
3.4.5.1. Elektrokoagülasyon ... 12
3.4.5.2. İyon değişimi ... 13

4. ADSORPSİYON ... 14

4.1. Adsorpsiyon Süreci ve Aşamaları ... 14
4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri ... 15
4.2.1. Fiziksel yüzey tutunması ... 15
4.2.2. Kimyasal yüzey tutunması ... 15
4.2.3. İyonik yüzey tutunması ... 16
4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler ... 16
4.3.1. Adsorban miktarı ... 16
4.3.2. Başlangıç derişimi ... 17
4.3.3. Sıcaklık ... 17
4.3.4. pH seviyesi ... 17
4.3.5. Yüzey alanı ... 17
4.3.6. Çözünürlük ... 17
4.3.7. Polarite ... 18
4.3.8. Yabancı çözünenlerin etkisi ... 18
4.3.9. Temas süresi ... 18
4.4. Adsorpsiyonun Avantaj ve Dezavantajları ... 18

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.4.1. Avantajlar 18
4.4.1.1. Yüksek verimlilik 18
4.4.1.2. Cok yönlülük 19
4.4.1.3. Kolay uygulama 19
4.4.1.4. Tekrar kullanılabilirlik 19
4.4.1.5. Cevre dostu 19
4.4.2. Dezavantajlar 19
4.4.2.1. Yüksek maliyet 19
4.4.2.2. Kapasite sınırları 20
4.4.2.3. Seçici adsorpsiyon 20
4.4.2.4. Atık yönetimi 20
4.4.2.5. Rejenerasyon zorlukları 20
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği 20
4.5.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli 21
4.5.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli 22
4.6. Adsorpsiyon İzotermleri 23
4.6.1. Langmuir izoterm modeli 23
4.6.2. Freundlich izoterm modelleri 24
4.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri 24

5. JEOPOLİMER 26

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 29

7. DENEY TASARIMI VE OPTİMİZASYON 37

8. MATERYAL VE YÖNTEM 39

8.1. Jeopolimerin Hazırlanması 39
8.2. Jeopolimerin MnO_2 ile Kaplanması 39
8.3. Reaktif ve Çözeltiler 39
8.4. Deney Tasarımı Uygulaması 40
8.5. Kesikli ve Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları 41
8.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanabilirlik 42
8.7. Gerçek Atıksu Koşullarında Adsorpsiyon Çalışmaları 43
8.8. Jeopolimerin Karakterizasyonu 43
8.9. Hesaplamalar ve İstatistiksel Değerlendirme 43

9. BULGULAR VE TARTIŞMA 45

İÇİNDEKİLER

Sayfa

9.1. Kesikli Sistemde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneylerine İlişkin Tasarım Bulguları 45
9.1.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler 45
9.1.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler 49
9.1.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması 54
9.1.4. Kesikli sistemde optimizasyon çalışmaları 56
9.2. Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneylerine İlişkin Tasarım Bulguları 57
9.2.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler 58
9.2.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler 61
9.2.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması 66
9.2.4. Sürekli sistemde optimizasyon çalışmaları 68
9.3. Adsorpsiyon Kinetiği 69
9.4. Adsorpsiyon İzotermleri 70
9.5. Desorpsiyon Çalışmaları 73
9.6. Gerçek Atıksu Çalışması 74
9.7. Karakterizasyon Çalışmaları 76
9.7.1. XRD analizi 76
9.7.2. TG- DTA analizi 77
9.7.3. BET analizi 79
9.7.4. SEM-EDX analizi 79
9.7.5. FTIR analizi 83
10. SONUÇ VE ÖNERİLER 85
KAYNAKLAR DİZİNİ 87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

5.1. Jeopolimer reaksiyonu mekanizması 28

8.1. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonunda kullanılan kesikli sistem 41

8.2. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonunda kullanılan sürekli sistem 42

9.1. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'ının etkisi 46

9.2. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarının etkisi 47

9.3. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi 47

9.4. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'ı ve adsorban miktarının birlikte etkisi 48

9.5. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'ı ve temas süresinin birlikte etkisi 48

9.6. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban miktarı ve temas süresinin birlikte etkisi 49

9.7. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi 50

9.8 Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisi 51

9.9. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi 51

9.10. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç pH'ı ve adsorban miktarının birlikte etkisi 52

9.11. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç pH'ı ve temas süresinin birlikte etkisi 52

9.12. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarı ve temas süresinin birlikte etkisi 53

9.13. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin kıyaslanması 55

9.14. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin kıyaslanması 55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

9.15. Kesikli sistemde q için desirability grafiği 56

9.16. Kesikli sistem %W için desirability grafiği 57

9.17. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine karşılık akış hızının etkisi 59

9.18. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine karşılık adsorban miktarının etkisi 59

9.19. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine karşılık hacim etkisi 60

9.20. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı ve akış hızının birlikte etkisi 60

9.21. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine hacim ve akış hızının birlikte etkisi 61

9.22. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine hacim ve adsorban miktarının birlikte etkisi 61

9.23. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine akış hızının etkisi 63

9.24. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisi 63

9.25. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine hacim etkisi 64

9.26. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine akış hızı ve adsorban miktarının birlikte etkisi 64

9.27. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine hacim ve adsorban miktarının birlikte etkisi 65

9.28. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine hacim ve akış hızının birlikte etkisi 65

9.29. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin kıyaslanması 67

9.30. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin kıyaslanması 67

9.31. Sürekli sistemde %W için desirability grafiği 68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

9.32. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY boyarmadde adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği. 70

9.33. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY boyarmadde adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği 70

9.34. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği 72

9.35. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği 72

9.36. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği ... 73

9.37. MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer ile BKY giderimine ait adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri 73

9.38. MnO_2 kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu öncesi ve sonrası gerçek atıksuya ait UV/GB spektrumları 75

9.39. (a) Jeopolimere ait, (b) MnO_2 kaplı jeopolimere ait, (c) BKY yüklenmiş MnO_2 kaplı jeopolimere ait XRD grafikleri 76

9.40. Jeopolimere ait TG-DTA grafiği 77

9.41. MnO_2 kaplı jeopolimerin TG-DTA grafiği 77

9.42. MnO_2 kaplı jeopolimer BKY'ye ait TG-DTA grafiği 78

9.43. (a) Jeopolimerin SEM görüntüsü, (b) jeopolimerin büyütülmüş SEM görüntüsü 80

9.44. Jeopolimerin tanecik boyutu 80

9.45. MnO_2 kaplı jeopolimerin elektron (a) ve geri yansıyan elektron görüntüleri (b) 81

9.46. MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonu işlemi sonrası partikül yüzeyinin ikincil elektron (a) ve geri yansıyan elektron (b) görüntüleri 81

9.47. Jeopolimere ait EDX elektron görüntüsü ve spektrumu 82

9.48. MnO_2 kaplı jeopolimere ait EDX elektron görüntüsü ve spektrumu 82

9.49. MnO_2 kaplı jeopolimer ile BKY boyarmaddesine ait EDX elektron görüntüsü ve spektrumu 83

9.50. (a) Jeopolimer, (b) MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer ve (c) BKY yüklü MnO_2 ile kaplı jeopolimere ait FTIR spektrumları 83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

8.1. Bismarck Kahverengi Y boyarmaddesinin bazı özellikleri 40

8.2. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için kesikli sisteme ait değişkenler ve sınırları 40

8.3. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için sürekli sisteme ait değişkenler ve sınırları 41

9.1. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonu için q göre ANOVA çizelgesi 46

9.2. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için $\%W$ göre ANOVA çizelgesi 50

9.3. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matriksleri, deneysel ve teorik veriler 54

9.4. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitesine göre seçilen optimum koşullar 56

9.5. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine göre seçilen optimum koşullar 57

9.6. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için q değerlerine göre ANOVA çizelgesi 58

9.7. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için % W değerlerine göre ANOVA çizelgesi 62

9.8. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matriksleri, deneysel ve teorik veriler 66

9.9. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için $\%W$'e göre seçilen optimum koşullar 68

9.10. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonuna ait doğrusal kinetik model parametreleri 69

9.11. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri 71

9.12. MnO_2 ile kaplı jeopolimerin gerçek atık sudan BKY adsorpsiyonu 75

9.13. BET analiz sonuçları 79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$\Delta G°$	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H°$	Entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S°$	Entropi değişimi (kJ/mol.K)
ΔX_i	Değişken sınırları arasındaki fark
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C_0	Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
C_d	Denge halinde çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)
cm^3	Santimetreküp
dk	Dakika
E	Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (kJ/mol)
g	Gram
k_1	Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti (1/dk)
k_2	Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g/mg dk)
K_F	Freundlich izoterm sabiti ((mol/g) $(mol/L)^{-1/n}$)
kJ	Kilojoule
K_L	Langmuir izoterm sabiti (L/mol)
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
M	Molar (mol/L)
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Freundlich izoterm sabiti
nm	Nanometre
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu aktif derişiminin eksi logaritması

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
q	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_d	Denge durumundaki adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_{maks}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol/g)
q_t	Herhangi bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R_L	Ayırma faktörü
T	Sıcaklık (^oC)
t	Zaman (dk)
W	Adsorpsiyon verimi (%)
β	Ortalama serbest enerji ile ilgili D-R sabiti (mol^2/kJ^2)
ε	Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

Kısaltmalar	**Açıklama**
AAM	Alkali ile aktive olan malzeme
AK88	Asit Kırmızısı 88
Al_2O_3	Alüminyum oksit
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BKY	Bismarck Kahverengi Y
C_2H_5OH	Etil alkol
DTG	Differansiyel Termal Gravimetri
EDX	Enerji Dağılımlı X−ışını Analizi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskopisi
IR	Infrared
KOH	Potasyum hidroksit
MKEJ	Metakaolen esaslı jeopolimer
MnO_2	Mangan dioksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
NaOH	Sodyum hidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO_2	Silisyum dioksit
TGA	Termogravimetrik analiz
UV	Ultraviyole
vd	Ve diğerleri
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X−Işını Kırınımı
XRF	X−Işını Floresans

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre kirliliği, insanların faaliyetleri sonucunda hava, su ve toprakta meydana gelen olumsuz değişiklikler ve bu değişikliklerin ekosistem dengesini bozması olarak tanımlanır. Son yıllarda hızla artan sanayileşme ve nüfus, çevre kirliliğinin ciddi şekilde artmasına neden olmuştur. Bu kirlilik, özellikle sanayileşmekte olan ülkelerde büyük bir sorun teşkil eder ve doğal kaynakların hızla tüketilmesine yol açar. Kimyasal maddeler, tarım ilaçları, tıbbi ürünler, temizlik ürünleri ve boyarmaddeler gibi kirleticiler çevreye yayıldıklarında, besin zincirini olumsuz etkileyerek insan sağlığına zarar verir (Liang vd., 2019).

Endüstriyel büyüme ve bilinçsiz tüketim alışkanlıklarının artması, çevre kirliliğini daha da yoğunlaştırmaktadır. Özellikle tekstil sektörü, büyük miktarda atık su üreterek bu kirliliğe neden olur. Tekstil atık sularında bulunan boyarmaddeler, çevre kirliliğinin başlıca kaynaklarından biridir. Bu boyarmaddeler, su kaynaklarına karışarak suyun rengini, kokusunu ve genel kalitesini olumsuz etkiler (Bhapkar ve Bhame, 2024).

Boyarmaddeler, kimyasal yapıları gereği su ortamında zor parçalanır ve kalıcı kirlilik oluşturur. Bu durum, su ekosistemlerini ve suyun kullanıldığı diğer alanları ciddi şekilde etkiler. Boyarmaddeler, suda yaşayan organizmaların sağlığını tehdit ederken, suyun insan tüketimi için uygunluğunu da azaltır. Ayrıca, düzensiz atık deşarjları ve çeşitli sanayilerden kaynaklanan boyarmadde kirliliği, özellikle gelişmekte olan ülkelerde büyük bir çevresel sorun yaratmaktadır (Sharma vd., 2021). Bu nedenle, tekstil atık sularının arıtılması büyük önem taşır.

Bu bağlamda, adsorpsiyon yöntemi, endüstriyel boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında umut vadeden bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon işleminde, aktif kömür, çamur, kil, kitosan ve zeolit gibi farklı maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır (Bellaj vd., 2024). Son yıllarda, jeopolimer adı verilen mineralojik adsorbanlar da bu yöntemde etkili bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntem, yüksek giderim verimi sunarak çevresel kirliliği azaltma potansiyeline sahiptir. İleri arıtma teknikleri ile desteklenen bu yöntemler, su kalitesinin iyileştirilmesine ve çevresel sürdürülebilirliğe önemli katkılarda bulunmaktadır (Ren vd., 2022).

Bu araştırmada, MnO_2 kaplı jeopolimer kullanılarak BKY boyarmaddesinin sulu ortamlardan adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi incelenmiştir. Deneyler, Box-Behnken yöntemi kullanılarak hem kesikli hem de sürekli sistemde yapılmış ve çözelti başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma süresi, akış hızı ve adsorbanın hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Elde edilen veriler kinetik ve izoterm modelleriyle değerlendirilmiştir. Yöntemin gerçek atıksu ortamında uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla gerçek atıksu kullanılarak hem kesikli hem de sürekli sistemde deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, adsorbanın performansı ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorbanın yapısı, BET, TG-DTA, XRD, SEM-EDX ve FTIR karakterizasyon ölçümleriyle belirlenmiştir.

Elde edilen veriler, MnO_2 kaplı jeopolimerin bazik bir boyarmadde olan BKY boyarmaddesinin atık sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya çıkarmaktadır.

2. SU KİRLİLİĞİ

Dünya yüzeyinin büyük bir kısmı su ile kaplı olmasına rağmen, bu suyun sadece %2,5'i tatlı sudur ve bunun da yalnızca yaklaşık %1'i insanların günlük yaşamında kullanılabilir formundadır. Bu kullanılabilir suyun büyük bir kısmı tarım ve endüstri sektörlerinde tüketilmektedir (Shaibur vd., 2024). Artan dünya nüfusu ve sanayileşme, kullanılan ve kirletilen su miktarını giderek artırmaktadır. Özellikle 19. yüzyıldaki Endüstri Devrimi'nden bu yana su kirliliği önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir (Cooper, 2007).

Dünya genelinde temiz içme suyuna erişim konusunda ciddi sıkıntılar yaşanmaktadır. Her beş kişiden biri güvenli içme suyuna ulaşamamaktadır. Kirli su, yılda yaklaşık 1,2 milyar insanı etkileyerek önemli sağlık sorunlarına yol açmakta ve özellikle beş yaş altı çocuklar arasında yüksek ölüm oranlarına neden olmaktadır. Her yıl milyonlarca insan su kirliliği nedeniyle ishal, kolera ve tifo gibi su kaynaklı hastalıklara yakalanmakta ve yaklaşık 3,4 milyon insan da suyla bulaşan hastalıklar nedeniyle hayatını kaybetmektedir (Abdulhafedh A., 2024).

Su kirliliği, ekosistemler üzerinde de ciddi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Kirli sular, sucul yaşamı tehdit ederek balık ve diğer su organizmalarının ölümüne neden olabilir. Bu durum, biyolojik çeşitliliğin azalmasına ve ekolojik dengenin bozulmasına yol açar (Nguyen vd., 2024).

Su kirliliğini önlemek ve kontrol altına almak için, atık su arıtma tesislerinin etkin kullanımı, çevre dostu tarım uygulamaları ve sanayi atıklarının düzenli kontrolü gibi stratejiler kullanılmaktadır. Toplumsal farkındalığın artırılması ve suyun bilinçli kullanımı da su kirliliğinin azaltılmasına önemli katkılar sağlamaktadır (Singh vd., 2023).

Son yıllarda yapılan araştırmalar, su kirliliği konusunda önemli ilerlemeler kaydedildiğini göstermektedir. Örneğin, Ajith vd. (2021) ve Qu vd. (2013) tarafından yapılan bir çalışma, nanoteknoloji kullanarak su arıtma süreçlerinin iyileştirilebileceğini ortaya koymuştur. Bu tür yenilikçi yaklaşımlar, su kirliliğinin önlenmesi ve yönetilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

2.1. Su Kirliliğine Yol Açan Başlıca Kaynaklar

2.1.1. Sanayi atıkları

Sanayi tesislerinden gelen atıklar, su kirliliğinde büyük bir rol oynar. Bu atıklar arasında ağır metaller, toksik kimyasallar ve organik kirleticiler bulunur. Sanayi atıkları doğrudan nehirlere, göllere ve denizlere boşaltıldığında su ekosistemlerini ciddi şekilde olumsuz etkiler (Xu vd., 2024). Örneğin, tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik boyalar, üretim sırasında toksik atıklar oluşturur ve bu atıklar suya karışarak sucul yaşamı tehdit eder (Al-Tohamy vd., 2022).

2.1.2. Evsel atıklar

Evsel atık sular, evlerden ve şehirlerden gelen deterjanlar, ilaçlar ve diğer kimyasal maddeleri içerir. Büyük şehirlerde kanalizasyon sistemlerinin yeterli arıtma yapmaması durumunda, bu atıklar su kaynaklarını kirletebilir (Koul vd., 2022). Ayrıca, evsel atıkların su kaynaklarına karışması, mikrobiyal kirlilik düzeylerini artırarak insan sağlığını tehlikeye atar (Wang vd., 2017).

2.1.3. Tarım uygulamaları

Tarım faaliyetlerinde kullanılan gübreler ve pestisitler, yağmur sularıyla birlikte su kaynaklarına taşınabilir. Bu kimyasalların yeraltı sularına sızması, içme suyu kaynaklarının kirlenmesine neden olabilir (Aktar vd., 2009). Bu süreç, sucul ekosistemlerde dengesizlikler yaratır, su kalitesini düşürür ve sucul yaşamı tehdit eder (Onyango vd., 2024).

2.1.4. Plastik atıklar

Plastik atıklar, su kütlelerine karışarak mikroplastikler oluşturur ve bu mikroplastikler sucul yaşamı olumsuz etkiler. Mikroplastikler su ekosistemine yayıldıkça, besin zincirine girerek hem hayvanlar hem de insanlar için sağlık riskleri oluşturur. Hem deniz hem de tatlı su ekosistemlerinde plastik kirliliği büyük bir sorun haline gelmiştir (Graham ve Thompson 2009; Ali vd., 2024).

3. BOYARMADDELER

Boyarmaddeler, çeşitli malzemelere renk kazandırmak ve onları korumak amacıyla kullanılan organik veya inorganik bileşiklerdir. Bu bileşikler, uygulandıkları materyallerle kimyasal bağlar oluşturarak kalıcı renk değişiklikleri sağlarlar (Öden, 2015).

Boyarmaddeler ve boyalar arasındaki farklar önemlidir. Boyalar, bir bağlayıcı içinde çözünmemiş partiküllerden oluşur ve uygulandıkları yüzeyde fiziksel bir kaplama oluşturur. Buna karşın, boyarmaddeler çözelti veya süspansiyon halinde uygulanır ve yüzeyle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşimler sonucu kalıcı bir renk değişimi sağlarlar (Gürses vd., 2016).

Boyarmaddelerin kimyasal yapısı, renk oluşumundan sorumlu kromofor grupları ve bu grupları destekleyen oksokrom gruplarından oluşur. Kromofor grupları, renkli atom gruplarını içerirken oksokrom grupları, boyarmaddenin suda çözünürlüğünü artırır. Bu karmaşık moleküler yapılar, boyarmaddelerin endüstriyel kullanımlarında dayanıklılık sağlar. Ancak bu maddelerin çevreye salınması çevre kirliliğine yol açabilir ve atık suların arıtılması zorlaşır (Benkhaya vd., 2020).

Boyarmaddeler hem doğal kaynaklardan hem de sentetik olarak elde edilebilir. Doğal boyarmaddeler, bitkiler, hayvanlar ve mineraller gibi kaynaklardan elde edilirken, sentetik boyarmaddeler laboratuvar ortamında kimyasal reaksiyonlar ile üretilir. Günümüzde, sentetik boyarmaddeler dayanıklılıkları ve geniş renk yelpazeleri nedeniyle tekstil, kozmetik, plastik ve baskı gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Olas vd., 2021). Özellikle sentetik boyarmaddeler, içerdikleri toksik ve kanserojen maddeler nedeniyle doğal su kaynaklarına zarar verebilir. Bu nedenle, boyarmadde içeren atık suların etkin bir şekilde arıtılması ve çevreye zarar vermeden bertaraf edilmesi kritik öneme sahiptir (Konstantinou vd., 2004).

3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

3.1.1. Doğal boyarmaddeler

Doğal boyarmaddeler, bitkiler, hayvanlar ve mineraller gibi doğal kaynaklardan elde edilen renklendiricilerdir. Tarih boyunca tekstil ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmıştır. Örneğin, indigotin bitkilerden mavi renk elde etmek için kullanılırken, koşinil böceğinden kırmızı boya elde edilir. Doğal boyarmaddeler, çevre dostu olmaları ve biyolojik olarak parçalanabilir özellikleri nedeniyle günümüzde de tercih edilmektedir (Saxsena ve Raja, 2014; Gürses vd., 2016).

3.1.2. Sentetik boyarmaddeler

Sentetik boyarmaddeler, organik moleküllerden türetilen yapay renklendiricilerdir. 1856 yılında William Henry Perkin tarafından keşfedilen ilk sentetik boyarmaddeler, anilin moru, bu kategoriye girer. Sentetik boyarmaddeler, geniş renk yelpazesi, parlaklık ve dayanıklılıkları ile bilinir ve tekstil, kâğıt, deri ve gıda gibi birçok endüstride kullanılır. Üretim maliyetlerinin düşük olması ve çeşitli renk kombinasyonları sunabilmesi sentetik boyarmaddeleri cazip kılar (Slama vd., 2021).

3.1.3. Asit boyarmaddeler

Asidik boyarmaddeler, asidik bir ortamda kullanılan suda çözünür maddelerdir ve genellikle yün, ipek ve naylon gibi protein ve poliamid liflerinin boyanmasında kullanılır. Bu maddeler, asidik koşullarda yüksek renk verimliliği ve parlaklık sunar. Moleküllerinde bir veya daha fazla sülfonik asit (SO_3H) veya karboksilik asit (COOH) grubu bulundururlar ve genellikle $Bm\text{-}SO_3\text{-}Na^+$ formülü ile temsil edilirler. Asidik ortamlarda uygulandıkları için asidik boyarmaddeler olarak adlandırılırlar ve genellikle 60-80°C sıcaklık aralığında ve düşük veya nötr pH değerlerinde etkindirler (Gupta ve Sühas, 2009).

3.1.4. Bazik boyarmaddeler

Katyonik boyarmaddeler, sulu çözeltilerde pozitif yüklü katyonlar ve negatif yüklü anyonlar olarak ayrışır. Bu boyama işlemi, genellikle materyal ile boyarmadde arasındaki

iyon değişimi ile gerçekleşir. Özellikle akrilik liflerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan bu boyarmaddeler, geniş bir renk yelpazesi sunar. Ancak, çevresel toksisiteleri nedeniyle dikkatli bir şekilde yönetilmeleri gerekmektedir (Aragaw ve Bogale, 2021).

Katyonik boyarmaddeler, bazik boyarmaddeler olarak da bilinir. Bunlar, nötr veya hafif alkali ortamlarda canlı ve parlak renkler sağlar. Akrilik ve bazı polyester liflerinde yüksek renk haslığı elde edilir (Wang ve Chen, 2020).

3.1.5. Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler, pamuk ve viskoz gibi selüloz esaslı liflerin boyanmasında kullanılan suda çözünür maddelerdir. Direkt boyarmaddeler, doğrudan boyama işlemiyle uygulanır ve bağlayıcı madde kullanımı gerektirmez. Bunlar, geniş bir renk yelpazesi sunar ancak genellikle yıkama dayanıklılıkları düşüktür (Bae vd., 2007).

3.1.6. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler, boyama işlemi sırasında lif molekülleri ile kimyasal olarak reaksiyona girerek kovalent bağlar oluşturan maddelerdir. Bu özellikleri sayesinde, pamuk ve diğer selüloz liflerinde yüksek renk dayanıklılığı sağlarlar. Reaktif boyarmaddeler, parlak ve dayanıklı renkler sunar ve genellikle tekstil endüstrisinde kullanılır (Constapel, 2009).

3.1.7. Dispers boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler, suda çözünmeyen ancak ince partiküller halinde dispers edilebilen maddelerdir. Özellikle polyester ve diğer sentetik liflerin boyanmasında kullanılır. Dispers boyarmaddeler, yüksek sıcaklık veya basınç altında uygulandığında liflere nüfuz eder ve kalıcı renkler sağlar (Gulrajani, 2011).

3.1.8. Pigment boyarmaddeler

Pigment boyarmaddeler, lifler üzerinde fiziksel olarak tutunan maddelerdir ve genellikle boyarmaddelerin liflere kimyasal olarak bağlanmadığı durumlarda kullanılır. Tekstil, plastik ve boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan pigment boyarmaddeler,

genellikle bir bağlayıcı madde ile uygulanır ve yüksek ışık ve yıkama dayanıklılığı sunar (Mahbub vd., 2024).

3.2. Su Ekosisteminde Boyarmadde Kaynakları

Boyarmaddeler, çeşitli endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanarak sulu ortamlara karışabilir. Bu kaynaklar, su ekosistemleri üzerinde ciddi olumsuz etkiler yaratabilir (Amalina vd., 2022). Aşağıda, başlıca boyarmadde kaynakları açıklanmıştır:

3.2.1. Tekstil endüstrisi

Tekstil endüstrisi, boyarmaddelerin sulu ortamlara salınımında en büyük paya sahip sektördür. Tekstil boyama ve terbiye işlemleri sırasında kullanılan boyarmaddeler, yıkama ve durulama işlemleri sonucunda atık suya karışır. Tekstil atık suları, genellikle yüksek miktarda sentetik boyarmadde ve yardımcı kimyasallar içerir. Bu kimyasallar, çevresel kirliliğe neden olurken su kaynaklarının da kalitesini düşürür (Kant, 2012).

3.2.2. Kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisi

Kâğıt ve kâğıt hamuru endüstrisi de önemli miktarda boyarmadde içeren atık sular üretir. Bu endüstride kullanılan boyarmaddeler, özellikle beyazlatma ve renklendirme süreçlerinde suya karışır. Atık sular, lignin ve çeşitli kimyasal maddeler içerir, bu da su kirliliğine sebep olur (Esmaeeli, 2023).

3.2.3. Gıda endüstrisi

Gıda endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, ürünlerin görünümünü ve çekiciliğini artırmak amacıyla kullanılır. Bu boyarmaddeler, gıda işleme ve üretim süreçleri sırasında atık sulara karışabilir. Hem doğal hem de sentetik gıda boyaları atık su kirliliğine sebep olur (Khan vd., 2023).

3.2.4. Deri ve tabaklama endüstrisi

Deri ve tabaklama işlemleri sırasında kullanılan boyarmaddeler ve kimyasallar, atık sulara karışarak çevresel kirliliğe neden olur. Tabaklama sürecinde kullanılan krom ve diğer kimyasallar, su ekosistemleri için toksik maddedir (Oral vd., 2007).

3.2.5. Kozmetik ve ilaç endüstrisi

Kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, atık sulara karışarak çevresel kirliliğe yol açar. Renkli kozmetik ürünler ve ilaç kapsüllerinde kullanılan boyalar, üretim süreçlerinde atık sulara geçer (Tkaczyk vd., 2020).

3.2.6. Tarımsal faaliyetler

Tarımsal faaliyetler sırasında kullanılan pestisitler, herbisitler ve gübreler de boyarmadde içerir. Yağmur suları ile taşınan bu maddeler, yüzey sularına ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine neden olur. Bu kimyasalların taşınımı, su kalitesini olumsuz etkiler (Dhankhar, 2023).

3.3. Tekstil Endüstrisinin Su Ekosistemine Olumsuz Etkileri

Tekstil endüstrisi, çeşitli yöntemlerle kumaş ve tekstil ürünleri üreten bir sektördür. Bu sektör, doğal ve yapay ipliklerin üretilmesi, triko, kumaş, halı gibi ürünlerin imalatı, ayrıca baskı, boyama, apre ve ağartma gibi işlemleri içermektedir (Madhav vd., 2018).

Endüstriyel atık sularının yönetimi, su kirliliğini önlemek açısından büyük önem taşır. Atık suyun kimyasal bileşimi, proses farklılıkları ve tesis içi faktörler dikkate alınarak uygun arıtma yöntemleri planlanmalıdır (Pang ve Abdullah, 2013).

Tekstil endüstrisinde, üretim süreçleri boyunca kullanılan kimyasallar ve işlemler, atık suların karmaşık ve çeşitli özelliklere sahip olmasına neden olur. Bu atık sular, genellikle yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI) gösterir. Yüksek KOI ve BOI değerleri, su ekosistemlerinde oksijen tüketimini artırarak,

oksijen seviyelerinin düşmesine ve su yaşamının olumsuz etkilenmesine yol açar (Liang, 2018).

Tekstil endüstrisinde, kumaş ve ipliklerin işlenmesi sırasında boyama, yıkama, haşıllama, ağartma ve baskı gibi çeşitli işlemler yapılmaktadır. Her işlemde kullanılan kimyasalların türü farklıdır ve bu da atık suyun karakterini etkiler. Örneğin, tekstil boyama işlemlerinde kullanılan azo boyarmaddeler, su kirliliğine önemli ölçüde sebep olur. Bu maddeler, çevreye zararlı toksik ara ürünler üreterek su ekosistemlerine zarar verir (Khattab vd., 2020).

Ağartma işlemleri sırasında kullanılan klor ve peroksit gibi kimyasallar, su kaynaklarına karıştığında kirliliğe neden olabilir. Apreleme işlemlerinde kullanılan kimyasallar da benzer şekilde suya karışarak çevresel zararlar oluşturur (Uğur vd., 2023).

Bazı boyama işlemlerinde, boyaların kumaşlara daha iyi nüfuz etmesini sağlamak için yüksek miktarda tuz kullanılır. Bu tuzlar, su kaynaklarına karışarak tuzluluk oranını artırır ve su ekosistemlerine zarar verir.

Bazı tekstil boyaları ve kimyasalları, kurşun, cıva ve kadmiyum gibi ağır metaller içerir. Bu metaller, su kaynaklarına karıştığında biyolojik birikim yoluyla su organizmalarını ve insan sağlığını olumsuz etkiler (Holkar vd., 2016).

Tekstil endüstrisinde yıkama ve temizleme işlemlerinde yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, su kirliliğine önemli ölçüde neden olur. Bu maddeler, suyun yüzey gerilimini düşürerek kirleticilerin daha geniş bir alana yayılmasına yol açarak çevresel kirliliği artırır (Johnson vd., 2021).

Tekstil atık suları, boyama işlemleri sırasında kullanılan boyarmaddeler nedeniyle yoğun renk içerir ve bu da su kaynaklarında renk kirliliğine yol açar (Katheresan vd., 2018). Üretim süreçlerinde kullanılan çeşitli kimyasallar, atık suların pH değerlerinde büyük dalgalanmalara neden olabilir. Özellikle ağartma ve boyama işlemlerinde kullanılan alkaliler ve asitler, atık suların pH dengesini bozabilir (Shu vd., 2024; Yaseen ve Scholz., 2019).

Tekstil endüstrisi atık suları ayrıca mikroplastikler gibi diğer kirleticileri içerir. Bu mikroplastikler, su kaynaklarına karışarak ciddi çevresel sorunlara neden olabilir (Ding vd., 2024).

3.4. Atıksulardan Boyarmaddelerin Giderilmesi İçin Uygulanan Arıtma Yöntemleri

3.4.1. Fiziksel yöntemler

3.4.1.1. Adsorpsiyon

Aktif karbon, zeolit ve kil mineralleri gibi malzemeler, boyarmaddelerin yüzeylerinde tutulmasını sağlar. Bu yöntem, su arıtma süreçlerinde yaygın olarak kullanılır ve yüksek verimliliği ile bilinir (Demirbas, 2009; Crini, 2006). Adsorpsiyon yöntemi bölüm 4'te daha ayrıntılı açıklanmıştır.

3.4.1.2. Koagülasyon ve flokülasyon

Alüminyum sülfat ve demir klorür gibi kimyasal koagülantlar, boyarmaddeleri büyük partiküller haline getirerek çökelmelerini sağlar. Bu süreçte, polielektrolitler gibi flokülantlar kullanılarak daha büyük floklar oluşturulur (Merzouk, vd., 2011).

3.4.2. Kimyasal yöntemler

3.4.2.1. Oksidasyon

Ozonlama ve klorlama gibi kimyasal oksidasyon yöntemleri, boyarmaddeleri oksitleyerek daha zararsız bileşiklere dönüştürür. Özellikle ozonlama, biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddelerin giderilmesinde etkilidir (Oktem vd., 2019).

3.4.2.2. Fotokataliz

UV ışığı ve titanyum dioksit (TiO_2) gibi fotokatalizörler kullanılarak boyarmaddelerin oksidasyonu sağlanır. Bu yöntem, çevre dostu bir çözüm sunar ve güneş ışığından faydalanır (Atchudan vd., 2017; Chao vd., 2024).

3.4.3. Biyolojik yöntemler

3.4.3.1. Mikrobiyal ayrışma

Belirli bakteriler ve mantarlar, boyarmaddeleri biyolojik olarak parçalayabilir. Bu süreç, biyolojik reaktörler veya doğal arıtma sistemleri kullanılarak gerçekleştirilir (Tian vd., 2024).

3.4.3.2. Enzimatik ayrışma

Lakaz ve peroksidaz gibi enzimler, boyarmaddelerin kimyasal yapısını değiştirerek parçalanmalarını sağlar. Bu yöntem, enzimlerin spesifik reaksiyonları kullanılarak uygulanır (Mohanty vd, 2021; Muhammad vd., 2024).

3.4.4. İleri oksidasyon prosesleri

3.4.4.1. Fenton ve foto-fenton reaksiyonları

Fenton ve foto-fenton reaksiyonları, hidrojen peroksit ve demir (Fe^{2+}) kullanarak güçlü hidroksil radikalleri üretir. Bu radikaller, boyarmaddeleri hızla oksitler (Lucas ve Peres, 2009; Kadıoğlu vd., 2024).

3.4.4.2. Ozonlama

Ozon, güçlü bir oksidandır ve suda bulunan boyarmaddeleri hızla oksitleyebilir. Ozonlama, özellikle biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddelerin arıtılmasında etkilidir (Rekhate vd., 2020; Wang vd., 2020).

3.4.5. Diğer yöntemler

3.4.5.1. Elektrokoagülasyon

Elektrolitik hücreler kullanılarak su içinde koagülasyon sağlanır ve boyarmaddeler çökeltilir. Bu yöntem, elektrik akımı ile koagülasyon ve flokülasyon süreçlerini birleştirir (Tahreen vd., 2020; Asaithambi vd., 2024).

3.4.5.2. İyon değişimi

İyon değişim reçineleri, boyarmaddeleri tutmak için kullanılır. Bu yöntem, su arıtma süreçlerinde yaygın olarak tercih edilir ve yüksek seçicilik sunar (Han vd., 2024; Yanardağ ve Edebali, 2024).

4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon Süreci ve Aşamaları

Sabit basınç altında, gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin katı bir yüzeye bağlanması süreci olan adsorpsiyon hem endüstriyel hem de çevresel uygulamalarda önemli bir yer tutar. Bu süreçte, yüzeye bağlanan moleküllere adsorbat, bu molekülleri bağlayan katı yüzeye ise adsorban denir (Dursun, 2022).

Adsorpsiyon, farklı fazlar arasında gerçekleşen bir yüzey tutunma olayıdır ve sıvıların sıvılarla, gazların sıvılarla, gazların katılarla ve sıvıların katılarla kesiştiği çeşitli yüzeylerde meydana gelebilir. Bu süreç, yüzeylerdeki dengesiz kuvvetlerin etkisiyle oluşur. Özellikle sıvı veya gaz çözeltilerindeki kirleticilerin katı yüzeylere bağlanması, çevre kirliliğini azaltmada önemli bir fonksiyon görür (Yiin vd., 2023; Russo vd., 2020). Desorpsiyon ise, adsorban yüzeyinden adsorbatın ayrılması anlamına gelir.

Adsorpsiyon süreci, dört ana aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, adsorbat molekülleri çözeltiden adsorban yüzeyine doğru hareket eder. İkinci aşamada, adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşamada, moleküller adsorbanın iç kısımlarındaki adsorpsiyon bölgelerine ulaşır. Son aşamada ise, adsorbat molekülleri, adsorban ile yüzey arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimler sonucunda yüzeye bağlanır (Hira vd., 2023; Russo vd., 2017; Badran vd., 2023).

Termodinamik olarak incelendiğinde, adsorpsiyon genellikle negatif serbest enerji değişimi ($\Delta G°$) ile sonuçlanır, bu da sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Negatif serbest enerji değişimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli enerjinin, adsorpsiyon sırasında serbest bırakılan enerji tarafından karşılandığını ifade eder (Saha ve Chowdhury, 2011; Zhang vd., 2014). Adsorpsiyon süreci ayrıca entalpi ($\Delta H°$) ve entropi ($\Delta S°$) değişimleri ile de karakterize edilir. Negatif entalpi değişimi ($\Delta H°<0$) adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu, yani enerji açığa çıkardığını gösterir. Entropi değişimi ($\Delta S°$), sistemin düzensizliğinin değişimini ifade eder ve genellikle negatif veya pozitif olabilir, bu da adsorpsiyon sürecinin doğasına bağlıdır (Chang vd., 2016).

4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

4.2.1. Fiziksel yüzey tutunması

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasında van der Waals çekim kuvvetleriyle meydana gelir. Bu zayıf elektrostatik kuvvetler, entalpi değişiminin genellikle 40 kJ/mol'den düşük olduğu bir süreç yaratır. Bu nedenle, adsorbat ve adsorbanın kimyasal yapılarında bir değişiklik olmaz. Fiziksel adsorpsiyon kararsızdır ve titreşim hareketleri nedeniyle kolayca tersine dönebilir. (Sharma, 2022). Bu tür yüzey tutunması, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin adsorbat moleküller arasında oluşan van der Waals kuvvetleri gibi zayıf fiziksel etkileşimler aracılığıyla etkileşime girdiği bir süreçtir. Bu durumda, elektron alışverişi gerçekleşmez. Uygun basınç ve sıcaklık koşullarında, adsorban yüzeyinde birden fazla adsorbat katmanı oluşabilir. Enerji seviyesi 40 kJ/mol'den düşük olduğundan, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklara veya aktivasyon enerjisine gerek yoktur (Tao ve Rappe, 2014).

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin adsorbat molekülleriyle zayıf fiziksel kuvvetler aracılığıyla etkileşime girdiği bir süreçtir. Bu tür adsorpsiyon sırasında elektron alışverişi meydana gelmez, bu da adsorbanın rejenerasyonunu kolaylaştırır. Fiziksel adsorpsiyon, düşük enerji gereksinimleri ve maliyet etkililiği sebebiyle endüstriyel uygulamalarda geniş çapta kullanılır. Etkinliği ve düşük maliyeti, bu yöntemin endüstride tercih edilmesini sağlar (Khulbe ve Matsuura, 2018).

4.2.2. Kimyasal yüzey tutunması

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasında kimyasal bağların güçlü kovalent veya iyonik bağlarla bağlandığı bir süreçtir. Bu süreçte, adsorbat moleküllerinin elektronik yapısı önemli derecede farklılık gösterir ve adsorban yüzeyinde tek bir moleküler tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyi bu katmanla tamamen kaplandığında, yüzeyin adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşır (Foo ve Hameed, 2010).

Bu tür adsorpsiyon, doymamış yüzeylerde gerçekleşir çünkü bu yüzeyler adsorbe edilen atomlar veya moleküllerle kimyasal bağlar kurma eğilimindedir. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek aktivasyon enerjisi gerektirir ve genellikle yüksek sıcaklıklarda

gerçekleşir. Bu süreç tersinmez süreç olup, adsorban yüzeyinde tek katmanlı olmayan yapılar da oluşturabilir (Chen vd., 2021).

Fiziksel adsorpsiyonun aksine, kimyasal adsorpsiyon daha güçlü bağlarla karakterizedir. Adsorbat molekülleri genellikle adsorban yüzeyi ile kovalent bağlar oluşturur ve daha yüksek yüke sahip ve daha küçük çaplı iyonlar yüzeye daha etkin bir şekilde tutunur. Bu durum adsorpsiyon sürecinde önemli bir faktördür (Bulin vd., 2024).

4.2.3. İyonik yüzey tutunması

İyonik adsorpsiyon, yüksek enerjili iyonların adsorban yüzeyindeki zıt yüklü bölgelerle elektrostatik etkileşimler aracılığıyla bağlanmasıyla gerçekleşir. İyonik adsorpsiyon, sulu çözeltilerde iyonların yüzeylere adsorpsiyonunu içerir ve su arıtma ile endüstriyel ayırma süreçlerinde yaygın olarak kullanılır (Lim vd., 2021).

İyonik adsorpsiyon süreci, yalnızca elektrostatik etkileşimlerle sınırlı değildir; aynı zamanda adsorbanın yüzey özellikleri ve çözeltinin pH değeri gibi çevresel faktörlerden de etkilenir. Yüzeydeki yük dağılımı ve iyonik etkileşimler, adsorpsiyon sürecinin kinetik ve termodinamik özelliklerini belirlemede kritik bir rol oynar. Örneğin, adsorban yüzeyinin yük yoğunluğu ve çözeltinin pH değeri, iyonların yüzeye ne kadar etkili bir şekilde bağlanacağını belirler. Bu etkenler, iyonik adsorpsiyonun etkinliğini ve verimliliğini doğrudan etkiler (Kumar ve Jain, 2013).

4.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon süreci birçok faktör tarafından etkilenir. Bunlar şöyle sıralanabilir.

4.3.1. Adsorban miktarı

Adsorban miktarı, adsorpsiyon yeteneğini belirleyen kritik bir parametredir. Araştırmalar, adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon veriminde genellikle bir artış olduğunu göstermektedir. Bu artış, adsorbanın yüzey alanının artması ve dolayısıyla aktif adsorpsiyon bölgelerinin artmasıyla açıklanabilir. (Garg vd., 2008).

4.3.2. Başlangıç derişimi

Adsorpsiyon sürecinde başlangıçtaki derişim, sürecin etkinliğinde belirleyici bir etkendir. Yüksek başlangıç konsantrasyonları genellikle daha uzun denge sürelerine yol açarken, düşük başlangıç konsantrasyonları daha hızlı dengeye ulaşmayı sağlar (Derylo-Marczewska vd., 2017).

4.3.3. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon sürecini etkileyen temel bir faktördür. Genel olarak, sıcaklığın artması, adsorpsiyon hızını artırır. Ancak bu etkinin, mekanizmaların ekzotermik (ısı veren) veya endotermik (ısı alan) olarak değişebileceği belirtilmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir reaksiyon olarak gerçekleşir; bu nedenle, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artar (Sarı, 2007).

4.3.4. pH seviyesi

Çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Hidronyum ve hidroksil iyonlarının adsorpsiyon etkinliği, diğer iyonların adsorpsiyonunu da etkiler. Asit ve baz bileşiklerinin iyonlaşma seviyesi adsorpsiyon üzerinde belirleyici bir rol oynar. Hidronyum veya hidroksil iyonları adsorpsiyon verimini olumlu veya olumsuz etkileyebilir (Greluk ve Hubicki, 2011).

4.3.5. Yüzey alanı

Adsorpsiyon işlemi yüzeyde gerçekleştiği için, bu sürecin verimliliği büyük ölçüde yüzey alanının büyüklüğüne bağlıdır. Adsorbanın küçük partikül boyutuna, geniş yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip olması, adsorpsiyon kapasitesini artırır (Lyu vd.,2018).

4.3.6. Çözünürlük

Genellikle, bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi, ortamda ne kadar iyi çözünebileceği ile ters orantılıdır. Çözünürlüğü yüksek olan bir maddenin adsorpsiyon

kapasitesi düşüktür çünkü çözeltideki yüksek çözünürlük, adsorban-çözelti bağlarının daha kuvvetli olmasına neden olur (Ueno vd., 2023; Janik vd., 2005).

4.3.7. Polarite

Polar bir çözünen madde, polar olmayan bir çözücüden ziyade, polar bir adsorban tarafından daha etkili bir şekilde adsorbe edilir (Andrade-Guel vd., 2024).

4.3.8. Yabancı çözünenlerin etkisi

Çoğu zaman, bir bileşiğin adsorpsiyonu, ortamda bulunan diğer çözünen maddeler tarafından azaltılır. Ancak, bazı durumlarda bu etki tam tersi olabilir. Örneğin, belirli koşullar altında, çözünen maddeler arasındaki etkileşimler, bir bileşiğin adsorpsiyon kapasitesini artırabilir. Bu durum, adsorpsiyon süreçlerinde rekabetçi etkilerden kaynaklanır (Rápó ve Tonk, 2021).

4.3.9. Temas süresi

Adsorban ve çözeltinin ilk temasında adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir, ancak zaman geçtikçe bu hız yavaşlar. Bu durum, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin dolması ve daha az aktif bölgelerin kalmasından kaynaklanır. Başlangıçta çok sayıda aktif bölge bulunur, bu da adsorpsiyon hızının yüksek olmasına neden olur. Ancak, bu bölgeler doldukça adsorpsiyon hızı yavaşlar (Bhatnagar vd., 2016).

4.4. Adsorpsiyonun Avantaj ve Dezavantajları

4.4.1. Avantajlar

4.4.1.1. Yüksek verimlilik

Adsorpsiyon, düşük konsantrasyonlarda bile kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesini sağlar. Bu özellik, özellikle su ve hava arıtma sistemlerinde büyük bir avantajdır (Ali, 2012).

4.4.1.2. Çok yönlülük

Adsorpsiyon, çeşitli kimyasal türleri ve molekülleri adsorplayabilme kapasitesine sahiptir. Hem organik hem de inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olması, bu süreci geniş bir yelpazede kullanışlı kılar (Foo ve Hameed, 2010).

4.4.1.3. Kolay uygulama

Adsorpsiyon süreçleri genellikle karmaşık olmayan ekipman gerektirir ve bu da uygulamayı kolaylaştırır. Bu basitlik, endüstriyel uygulamalarda tercih edilmesini sağlar (Gupta ve Suhas, 2009).

4.4.1.4. Tekrar kullanılabilirlik

Birçok adsorban malzeme, rejenerasyon işlemleri sayesinde yeniden kullanılabilir. Bu durum, ekonomik ve çevresel açıdan avantajlar sunar (Rivera-Utrilla vd., 2011).

4.4.1.5. Çevre dostu

Kimyasal veya biyolojik yöntemlere karşılaştırıldığında, çevre üzerinde daha az olumsuz etki bırakır. Doğal ve biyolojik kökenli adsorbanlar, çevre dostu bir seçenek olarak dikkat çeker (Crini, 2006).

4.4.2. Dezavantajlar

4.4.2.1. Yüksek maliyet

Kaliteli adsorban malzemelerin maliyeti yüksek olabilir ve ayrıca rejenerasyon ile bertaraf süreçleri de ek maliyetler getirebilir (Kurniawan vd., 2006). Aynı zamanda rejenerasyon kabiliyeti ile de bu dezavantaj, avantaja çevrilebilir.

4.4.2.2. Kapasite sınırları

Adsorban malzemelerinin belirli bir doygunluk noktası vardır ve bu noktaya ulaşıldığında adsorpsiyon verimi daha fazla artış göstermez. Bu da adsorbanın sürekli yenilenmesi ihtiyacını doğurur. (Babel ve Kurniawan, 2003).

4.4.2.3. Seçici adsorpsiyon

Bazı adsorbanlar, belirli maddelere karşı daha seçici olabilir. Bu durum, diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasında sorunlara yol açabilir ve uygulamanın etkinliğini sınırlayabilir (Hameed vd., 2008).

4.4.2.4. Atık yönetimi

Doymuş adsorbanların uygun şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir, aksi takdirde çevresel sorunlar oluşabilir. Bu, uygun bertaraf yöntemleri ve stratejileri gerektirir (Bhatnagar ve Sillanpää, 2010).

4.4.2.5. Rejenerasyon zorlukları

Adsorban malzemelerin rejenerasyonu bazen zor ve pahalı olabilir, bu da süreç verimliliğini düşürebilir. Rejenerasyon işlemlerinin etkinliği, adsorbanın türüne ve kullanılan kirleticilere bağlıdır (Foo ve Hameed, 2010).

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban yüzeyine bir adsorbat molekülünün ne kadar hızlı ve hangi mekanizma ile bağlandığı hakkında bilgi verir. Bu süreçlerin hızını ve mekanizmasını anlamak, çevresel ve endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşır (Karimi vd., 2019).

Adsorpsiyon işlemi genellikle dört aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde bir film tabakası oluşturur. Sonrasında, bu film tabakasına gelen adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine doğru difüze olur. Üçüncü aşamada, adsorbat molekülleri adsorbanın iç boşluklarına doğru hareket eder; bu süreç tanecik içi

difüzyon olarak adlandırılır. Son aşamada ise, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine tutunur ve bu işlem adsorpsiyon olarak tanımlanır (Yousef vd., 2020).

Adsorpsiyon çalışmalarında, sistemin deneysel verilerini yorumlamak ve adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan modeller yalancı-birinci-dereceden kinetik model, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model, Elovich modeli ve tanecik içi difüzyon modeli gibi çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Bu modellerin denklemleri, deneysel verilere uygulanarak uygunlukları belirlenir (Chang vd., 2023).

Adsorpsiyon sürecinin ilk birkaç dakikasında, sınır tabakası difüzyonu gerçekleşirken, daha uzun sürede gerçekleşen tanecik içi difüzyonu işleminin geri kalan süreçte gerçekleşir. Bu nedenle, adsorpsiyon hızını genellikle tanecik içi difüzyon belirler (Au, 2020).

4.5.1. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli

Bu model, Lagergren tarafından 1898'de önerilmiştir ve özellikle adsorpsiyon sürecinin başlangıç safhalarında oldukça etkilidir. Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli, adsorban yüzeyinde mevcut olan boşlukların adsorpsiyon hızıyla doğru orantılı olduğunu öne sürer. Bu model, adsorpsiyon olayının hız potansiyelini ve mekanizmasını belirlemek için kullanılır (Lagergren, 1898).

Modelin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1(q_d - q_t) \tag{4.1}$$

Eşitlik 4.1 t=0 dan t=t'ye ve q_t=0 dan q_t=q_t'ye integre edildiğinde Eşitlik 4.2'deki ifade elde edilir.

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d k_1 t \tag{4.2}$$

Burada, t zamanı (dk), q_t belirli bir zamanda adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_d denge durumundaki adsorplanan madde miktarını (mg/g) ve k_1 (1/dk) ise yalancı-birinci-derece hız sabitini temsil eder. Ancak bu model, genellikle düşük konsantrasyonlarda ve belirli yüzeylerde doğru sonuçlar verir (Ho ve McKay, 1998).

4.5.2. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Yalancı-ikinci-derece kinetik modeli ise adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki boş yerlerin karesine bağlı olduğunu öne sürer ve genellikle kimyasal adsorpsiyon süreçlerini daha iyi tanımlar. Bu model, Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş olup, adsorpsiyonun genel doğasını daha geniş bir kapsamda ele alır (Ho ve McKay, 1999). Matematiksel formülü şu şekildedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{1}{q_d t} \tag{4.3}$$

k_2, yalancı-ikinci-derece hız sabitini (1/dk) temsil eder. Yalancı-ikinci-derece modeli, genellikle her konsantrasyon aralığında geçerlidir ve düşük ile yüksek konsantrasyonlarda tutarlı sonuçlar sağlar (Ho ve McKay, 1999).

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, teorik bilgiyi desteklemekle birlikte, pratik uygulamalarda da kritik bir rol oynar. Çevresel mühendislik uygulamalarında su ve hava arıtma süreçlerinde, renkli maddelerin, ağır metallerin ve çeşitli kirleticilerin giderilmesinde adsorpsiyon yöntemleri sıkça tercih edilmektedir. Boyd vd. (1947) yaptığı araştırmalar, çeşitli adsorbanların kinetik davranışlarını inceleyerek, adsorpsiyon hızının ve mekanizmasının belirli koşullar altında nasıl değiştiğini ortaya koymuştur. Bu tür çalışmalar, adsorpsiyon süreçlerinin verimliliğini optimize etmek için kritik bilgiler sağlar.

Sonuç olarak, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin hızını ve nasıl işlediğini anlamada kritik bir araçtır. Yalancı-birinci-derece ve yalancı-ikinci-derece modelleri, adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmakta olup, bu modellerin her biri belirli koşullar altında daha etkili sonuçlar verir. Bu kinetik modellerin anlaşılması, çevresel ve endüstriyel uygulamalarda adsorpsiyon süreçlerinin optimize edilmesine büyük katkı sağlar (Foo ve Hameed, 2010).

4.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, bir adsorban yüzeyine adsorplanan madde miktarının denge konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değiştiğini açıklayan matematiksel modellerdir. Bu izotermler, adsorpsiyon süreçlerinin doğasını ve kapasitesini anlamak için kritik öneme sahiptir ve çevre mühendisliği, su ve atık su arıtma, kimya mühendisliği gibi alanlarda yaygın olarak uygulanmaktadır (Ezzati, 2020).

Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon modelleri, farklı yüzey ve adsorpsiyon koşullarına göre çeşitli avantajlar sunar. Bu modellerin her biri belirli uygulamalarda daha iyi sonuçlar verir ve adsorpsiyon kapasitesini optimize etmek için kullanılır. Adsorpsiyon izotermleri üzerine yapılan bu çalışmalar, çevresel ve endüstriyel uygulamalarda adsorpsiyon süreçlerinin daha verimli kullanılmasına katkı sağlar (Kumar vd., 2010).

4.6.1. Langmuir izoterm modeli

Homojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar ve adsorpsiyonun bir monolayer (tek katman) olarak gerçekleştiğini varsayar. Bu model, her bir adsorban yüzeyinin belirli sayıda aktif merkeze sahip olduğunu ve her merkezin yalnızca bir adsorbat molekülü ile bağlandığını öne sürer. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_d = \frac{q_{maks} K_L C_d}{1 + K_L C_d} \tag{4.4}$$

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{maks}} + \left(\frac{1}{q_{maks} K_L}\right)\frac{1}{C_d} \tag{4.5}$$

$$C_d = \frac{C_d}{q_{maks}} + \frac{1}{q_{maks} K_L} \tag{4.6}$$

Bu denklemde; q_d denge durumundaki adsorplanan madde miktarını (mol/g), q_{maks} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol/g), K_L Langmuir sabitini (L/mol) ve C_d denge

konsantrasyonunu (mol/L) temsil eder. Langmuir izotermi, genellikle tek katmanlı adsorpsiyonun baskın olduğu sistemlerde iyi sonuç verir ve adsorpsiyon kapasitesini ve enerji homojenliğini belirlemek için kullanılır (Langmuir, 1918).

4.6.2. Freundlich izoterm modelleri

Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklayan ve adsorpsiyonun çok katmanlı olabileceğini belirten bir modeldir. Bu model, adsorban yüzeyindeki farklı enerji seviyelerine sahip aktif merkezleri dikkate alır. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi ise şu şekildedir:

$$q_d = K_F C_d^{\frac{1}{n}} \tag{4.7}$$

Bu eşitlik, her iki tarafın logaritması alınarak doğrusal bir forma dönüştürülebilir.

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \tag{4.8}$$

Bu denklemde K_F Freundlich izoterm sabitini ((mol/g) $(mol/L)^{-1/n}$), n adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabiti temsil eder. Freundlich izotermi, düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonun daha kolay gerçekleştiği ve yüzey heterojenliğinin önemli olduğu sistemlerde kullanılır (Freundlich, 1906).

4.6.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, genellikle mikro gözenekli yüzeylerdeki fiziksel adsorpsiyonu tanımlar. Bu model, adsorpsiyon potansiyel teorisine dayanır ve enerji heterojenliğini hesaba katar. (Dubinin ve Radushkevich, 1947). (D-R) izoterminin denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$lnq_d = lnq_{maks} - \beta\varepsilon^2 \tag{4.9}$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}} \tag{4.10}$$

Bu denklemde q_d denge durumundaki adsorplanan madde miktarını (mol/g), q_{maks} maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol/g), β, D-R izoterm sabitini (mol^2/J^2) ve ε Polanyi potansiyelini (mol/kJ) temsil eder.

Polanyi potansiyelinin hesaplanmasında ise aşağıdaki denklem kullanılmaktadır.

$$(\varepsilon = RTln(1+\frac{1}{C_d})) \tag{4.11}$$

Bu eşitlikte;

R: İdeal gaz sabiti (J/mol.K), *T*: Mutlak sıcaklığı verir (K), ε'a karşılık lnq_d grafiği çizildiğinde eğim β değerini gösterir.

5. JEOPOLİMER

Alkali ile aktive olan malzemelerin (AAM) bir alt grubu olan jeopolimerler ilk olarak 1978 yılında Davidovits tarafından adlandırılmıştır. Alkali aktivasyon teknolojisi, birçok inorganik atığı faydalı ürünlere dönüştürmesi nedeniyle döngüsel ekonomiyi teşvik etmede önemli bir araçtır (Davidovits, 1991; Mehta ve Siddique, 2016).

Adsorban malzemeler yeşil, güvenli, düşük maliyetli, geri dönüşümü kolay ve bol miktarda bulunan hammaddeler olmakla birlikte, bazı adsorban malzemelerin hazırlanma süreci karmaşıktır, maliyeti yüksektir ve endüstriyel üretimde büyük ölçekli kullanım için uygun değildir. Geleneksel adsorbanların kullanımı giderek daha pahalı hale gelmekte ve yeni yeşil adsorban malzemelerin geliştirilmesi ve araştırılması daha da önem kazanmaktadır (Xu vd., 2022). Modern teknolojinin sürekli gelişmesiyle birlikte, gözenekli jeopolimerler, benzersiz üç boyutlu yapıları altında akademi ve endüstrinin büyük ilgisini çekmiştir.

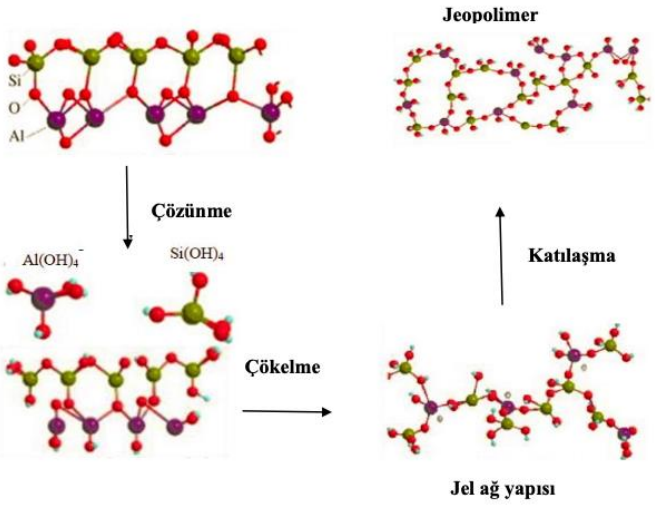
Son zamanlarda, doğal kaynakları mümkün olduğunca az kullanmamızı gerektiren sürdürülebilir kalkınma tüm dünyada savunulmaktadır. Modernleşmenin gelişmesiyle birlikte, uçucu kül, cüruf ve kırmızı çamur gibi endüstriyel tehlikeli katı atıkların deşarjı ve ağır metaller, boyalar ve ilaçların yarattığı kirlilik insanların endişelerini artırmıştır. Küresel yıllık uçucu kül üretiminin 71 milyon ton ile 1 milyar ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Uçucu külün büyük bir kısmı toprak dolgulara veya kül havuzlarına atılmakta ve partiküllerin havada sürüklenmesi ve toksik bileşenlerin toprağa veya suya sızması çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Büyük kırmızı çamur birikimi arazi kaynaklarını işgal etmekte, hatta yüzey suyu, yeraltı suyu kirliliği ve toprak alkalizasyonu gibi ekolojik ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır (Cong ve Cheng, 2021). Bu tür endüstriyel atıkların jeopolimer üretiminin ana hammaddesi olarak kullanılabilmesi atıkların ekonomik değere dönüştürülmesini sağlar ve çevre dostu çözümler sunar.

Jeopolimerler, üç boyutlu çapraz bağlı inorganik polimerlere ve amorf, yarı veya polikristal yapılara sahip düşük kalsiyum içerikli alkali-aktif malzemelerdir (Luukkonen vd., 2019). Genel formülü $M_n\{-(SiO_2)_z - AlO_2-\}_n$ olarak basitleştirilmiştir, burada M, sodyum (Na^+) veya potasyum (K^+) olan bir alkali katyondur. $Al(OH)_4^{-1}$ tarafından verilen negatif yük ve dolayısıyla stokiyometrik M/Al oranı 1'dir; n, jeopolimerik yapıların

polimerizasyon derecesidir; ve z, tipik olarak 1 ile 15 arasında değişen ve 300'e kadar olan yapının Si/Al mol oranıdır. Silikat ve alüminat tetrahedronlar, paylaşılan oksijen atomları ile bağlanır ve ortaya çıkan jeopolimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde yöneten farklı jeopolimerik yapılar oluşturur. Bu nedenle z, jeopolimerik yapıların ve dolayısıyla nihai jeopolimerlerin oluşumunu etkileyen hayati bir parametredir (Zhang vd., 2018). Jeopolimerizasyon, alüminosilikat minerallerin alkali bir ortamda aktive edilmesi ve polimerleşmesini içeren bir dizi kimyasal reaksiyondan oluşur. Bu aşamalar şu şekilde sıralanabilir:

1. Hammadde Hazırlığı: Jeopolimerizasyon süreci için gereken hammaddeler, genellikle alüminosilikat mineraller içeren malzemelerdir. Bu malzemeler, uygun boyutlarda öğütülerek tamamen eşit dağılımlı bir karışım elde edilinceye kadar işlemden geçirilir.
2. Alkali Aktivasyon: Homojen karışım, alkali çözeltiler ile karıştırılır. Alkali çözeltiler çoğunlukla sodyum hidroksit (NaOH) ya da potasyum hidroksit (KOH) içerir. Bu çözeltiler, alüminosilikat mineraller ile reaksiyona girerek jeopolimerizasyon sürecini başlatır.
3. Çözünme ve Reaksiyon: Alkali çözeltiler, alüminosilikat mineralleri çözer ve bu süreçte serbest silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) bileşenleri açığa çıkar. Bu bileşenler, alkali çözeltiler ile reaksiyona girerek polimerik yapılar oluşturur.
4. Polimerizasyon: Serbest hale gelen silika ve alümina, alkali çözelti içinde polimerik zincirler oluşturur. Bu zincirler, alüminosilikat mineraller ile kovalent bağlar kurarak jeopolimerik bir ağ yapısı meydana getirir. Polimerizasyon süreci, jeopolimerin sertleşmesi ve gerekli özelliklere sahip bir yapı oluşturmasıyla sonuçlanır.
5. Sertleşme ve Kuruma: Oluşan jeopolimerik ağ, bir müddet içinde katılaşır ve kuruyarak son halini alır. Bu süreç, jeopolimerin istenen mukavemet ve dayanıklılık özelliklerini kazanmasını sağlar (Siyal vd., 2018).

Jeopolimer reaksiyonu mekanizması Şekil 5.1'de verilmiştir (Duxson vd., 2005).



Şekil 5.1. Jeopolimer reaksiyonu mekanizması

Si ve Al bakımından zengin birçok endüstriyel atık ile başarılı bir şekilde sentezlenebilen jeopolimerler, yüksek mekanik mukavemet, kararlı kimyasal özellikler, termal kararlılık, düşük toksik bileşim ve basit bir hazırlama süreci gibi birçok arzu edilen özelliğe sahiptir (Bai ve Colombo, 2018; Xu vd., 2022).

Jeopolimerlerin sentezlenmesinde metakaolin, uçucu kül, granül yüksek fırın cürufu, kırmızı çamur, pirinç kabuğu külü, palmiye yağı yakıtı uçucu külü, maden artıkları, biyokütle uçucu külü, silis ve yukarıda belirtilen malzemelerin karışımı hammadde olarak kullanılabilmektedir (Bai ve Colombo, 2018; Cerna vd., 2019; Han vd., 2022; Peter Duxson ve J van Deventer Grant C Lukey, 2006; Zhang vd., 2018). Jeopolimer betonda çimentolu bir malzeme ve koruyucu kaplama gibi çok çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptir (Jiang vd., 2020). Son yıllarda jeopolimerler için ortaya çıkan uygulama alanlarından biri de atık su arıtma alanındadır (MacKenzie, 2011). Atık sulardaki boyarmadde (Espantaleón vd., 2003; Maleki vd., 2020; Purbasari vd., 2023) ve ağır metal (Kara vd., 2018; Panda vd., 2020; Tunali Akar vd., 2022) kirliliğini gidermek için birçok çalışma yapılmıştır.

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sentetik boyarmaddelerin su kaynakları üzerinde yarattığı kirlilik günümüzün önemli bir çevresel problemini oluşturmaktadır. Su kaynaklarının korunması ve kirleticilerden arındırılması adına yapılan çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Bu bağlamda öne çıkan yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Literatürde boyarmadde giderimi için çeşitli adsorbanlar kullanılmış ve bu konuda birçok araştırma yapılmıştır. Son dönemde ise jeopolimerlerin adsorban materyali olarak kullanımına yönelik çalışmalar dikkat çekmektedir.

Umejuru vd. (2024) yaptıkları çalışmada, alkali aktivasyon ile düşük maliyetli bir kömür uçucu kül jeopolimeri (CFPG) hazırlamışlar ve bu materyali endüstriyel atık sulardan Rodamin B (RB) giderimi için kullanmışlardır. XRD, SEM ve FTIR analizleri ile CFPG'nin yapısını incelemişlerdir. Geniş bir pH aralığında %100 giderim verimi elde etmişlerdir. Yaptıkları modellemeler, yalancı-birinci-derece (R^2 = 0,985) kinetik ve Freundlich (R^2 = 0,860) izoterm modellerinin sorpsiyon için en uygun modeller olduğunu göstermiştir.

Eshghabadi vd. (2024) çalışmalarında, metakaolin bazlı jeopolimerin Metilen Mavisi boyarmaddesini sulu çözeltiden etkili bir şekilde giderebildiğini göstermişlerdir. En yüksek adsorpsiyon verimini %90 olarak bulunduğu çalışmada; 40 °C, pH 13 koşullarında 12,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Çalışmada Metilen Mavisinin jeopolimer üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğunu ortaya konmuştur. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline ve Freundlich izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Amin vd. (2024) çalışmalarında, yüksek katyonik boyarmadde adsorpsiyon kapasitesine ve mekanik dayanıklılığa sahip çevre dostu bir jeopolimer adsorban malzemeler geliştirmişlerdir. Adsorbanlar XRD, FTIR, TGA/DTG, XPS ve SEM/EDX teknikleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmada en uygun pH 3,0 olarak belirlenmiş ve adsorpsiyon verimi %95,3 olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmaların yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele, denge çalışmalarının ise Langmuir izoterm modeline uyumu göstermiştir. Bu nedenle tek tabakalı adsorpsiyon mekanizması öngörülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi 230,4 mg/g olarak belirlenmiştir.

Brahmi vd. (2024) çalışmalarında Parlak Yeşil (PY) boyarmaddenin üzerine adsorpsiyonu gözenekli hidroksiapatit-metakaolin jeopolimer (HAP-MK-PY) granülleri incelemişlerdir. Granüller, FTIR analizi, X-ışını floresansı, taramalı elektron mikroskobu, spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik analizi ile basınç dayanımı testleri kullanılarak incelenmiştir. PY'nin HAP-MK-PY granülleri üzerine adsorpsiyonunda, Langmuir izoterm modeline göre yaklaşık 41 mg/g'lık bir kapasite rapor edilmiştir. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelini izlediği belirlenmiş ve termodinamik parametreler ile adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği ortaya konmuştur. Sonuçlar HAP-MK-PY granüllerinin, hedef kirleticiye yönelik etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Bassam vd. (2024) yaptıkları çalışmada, anyonik boyarmaddesinin Metil Turuncusu (MT) sulu çözeltisinden uzaklaştırılmasına yönelik iki farklı formda jeopolimerin kullanımını incelemişlerdir. Çalışmada, kırmızı kil atığından üretilen toz jeopolimer (GPP) ve sodyum aljinat ile oluşturulan jeopolimer (Alg/GPP) kompozitini kullanmışlardır. Hammaddeler ve sentezlenen jeopolimerler, XRF, XRD, FTIR ve SEM/EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. GPP ve Alg/GPP'nin spesifik yüzey alanları sırasıyla 73,56 m^2/g ve 91,24 m^2/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon süreci, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile tanımlanmıştır. Langmuir izoterm modeline göre, adsorpsiyon kapasitesi 318K'de GPP için 94,78 mg/g ve Alg/GPP için 224,85 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada kırmızı kil atıklarını jeopolimer yapıya katkılayarak değerlendiren ve adsorban alternatifi sunan bir yaklaşım söz konusudur.

Bir başka çalışmada Alahmad vd. (2024), Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu için TiO_2 nanopartikülleri ile modifiye edilmiş düşük maliyetli bir jeopolimer adsorban kullanmışlardır. FTIR analizleri, uçucu külün jeopolimerizasyonunu doğrulayarak Al–O–Al/Si–O–Si fonksiyonel gruplarının varlığını göstermiştir. SEM ve TEM görüntüleri, adsorban ile MM arasındaki etkileşimi artıran gözenekli bir yüzey yapısını ortaya koymuştur. MM'nin en yüksek adsorpsiyonu, pH 6,0 ve 308K'de 103,19 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik analizler, MM adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. MM adsorpsiyonunun Langmuir izotermi modeli ile uyumlu olduğu, süreçte hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler gibi çeşitli mekanizmaların etkili

olduğu tespit edilmiştir. HCl (0,5M) kullanılarak, MM'nin %41 desorpsiyon verimi ile geri kazanıldığı bulunmuştur. Sonuçta, atık yan ürünlerden kirlenmiş atık suyun arıtımı için etkili ve ekonomik adsorbanlar üretilebileceği gösterilmiştir.

Sylvain vd. (2024) çalışmalarında, alkalinasyon asit aktivasyonu yöntemleriyle laterit (LA) bazlı iki farklı jeopolimer sentezlemişlerdir. Bu jeopolimerler, Malahit Yeşili (MY) boyarmaddesinin hem sudan hem de tuzlu sudan uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Jeopolimerler XRF, XRD, TG/DTA, SEM ve FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci-dereceden model ile açıklanmıştır. Denge verileri en iyi Langmuir izotermi ile modellenmiştir. Alkali muamelesi ile hazırlanan sorbanın (GPAL) hem sulu hem de tuzlu suda diğer sorbana (GPAC) göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Tuzlu su çözeltisinde adsorpsiyon kapasiteleri, GPAC için 12,4'ten 54,1 mg/g'a ve GPAL için 57,1'den 92,0 mg/g'a yükselmiştir. Bu sonuçlar, alkalin bazlı jeopolimerlerin, özellikle tuzlu su ortamlarında, MY boyarmaddesini sudan arıtmak için daha etkili olduğunu göstermektedir.

Başka bir çalışmada, Candamano vd. (2021) Metilen Mavisinin sulu çözeltilerden giderilmesi için jeopolimer bazlı bir adsorbanın etkinliğini incelemişlerdir. Bu adsorban da yüksek giderim verimi göstermiştir. Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla birlikte 2,4 mg/g'dan 39 mg/g'a yükselmiştir. Çalışma pH 9,3 ve 298K'de gerçekleştirilen çalışmada adsorpsiyonun Langmuir modeliyle iyi bir uyum sağladığı gösterilmiştir. Kinetik veriler yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uyumu belirtmektedir. Bu sonuçlar, hazırlanan jeopolimerin Metilen Mavisinin giderimi için alternatif olabileceğini ortaya koymuştur.

Son dönemde jeopolimerik malzemelerin adsorpsiyon amacıyla kullanıldığı çalışmaların yanı sıra farklı sorban materyaller için uygulanan modifikasyon yöntemleri de dikkat çekmektedir.

Dimbo vd. (2024) yaptıkları çalışmada, *Spathodea campanulata* (Afrika lale ağacı) bitkisinden elde edilen aktif karbon, kimyasal ve termal aktivasyon yöntemleriyle modifiye edilmiştir. Elde edilen aktif kömür, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla yüksek kaliteli bir adsorban olarak Metilen Mavisi (MM) gideriminde kullanılmıştır. Araştırma, başlangıç

kirletici konsantrasyonunu düşürerek %99,95 oranında yüksek bir giderim verimliliği sağlamıştır. Freundlich izotermi, adsorpsiyon verilerinin en iyi temsil edildiği model olarak belirlenmiştir (R^2 = 0,99). Kinetik çalışmalar, yalancı-ikinci-dereceden modelin adsorpsiyon verileriyle uyumunu göstermiştir (R^2 = 0,99). Sonuç olarak, *Spathodea campanulata'*dan üretilen aktif karbondan modifikasyon yoluyla düşük maliyetli, çevre dostu ve etkili bir adsorban materyali hazırlanmış ve boyarmadde gideriminde alternatif olarak sunulmuştur.

Bir başka çalışmada, Ulutaş vd. (2023) çeltik (C) ve çeltik külü (K) kullanılarak karbon bazlı malzemeler hazırlamışlar, bu malzemeler, setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve triblok kopolimer Pluronic (P123) gibi yüzey aktif maddelerle modifiye etmişlerdir. Hazırlanan malzemeler, Asit Viyolet 90 (AV 90) boyarmaddesinin atık sulardan giderimi için test edilmiştir. Yapılan çalışmada XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET ve zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, K-CTAB malzemesinin ortalama gözenek çapı 3,8 nm, toplam gözenek hacmi 0,26 cm^3/g ve BET yüzey alanı 180 m^2/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, K-CTAB malzemesi tüm pH değerlerinde %95'in üzerinde boyarmadde giderimi sağlamıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyum, adsorpsiyonun hem homojen hem de heterojen yüzeylerde, tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak gerçekleşebileceğini ortaya koymaktadır.

Ahamad ve Nasar (2024) yaptıkları çalışmada, Manyetik bizmut nanopartiküleriyle kaplanmış polipirol (MBnPPy) nanokompoziti kirli sudan katyonik Kristal Menekşesi (KM) ve anyonik Metil Turuncusu (MT) boyarmaddelerin uzaklaştırılmasındaki etkinliğini araştırmışlardır. MBnPPy nanokompozitinin, MT boyormaddesi için KM'ye göre daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. İzoterm çalışmaları, denge verilerinin Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin KM için 78,74 mg/g ve MT için 98,04 mg/g olduğunu göstermiştir. Kinetik çalışmalar, her iki boyarmaddenin de adsorpsiyon davranışının yalancı-ikinci-derece modeli ile doğru bir şekilde açıklandığını göstermiştir. Desorpsiyon testleri, MT ve KM boyarmaddelerin MBnPPy'den sırasıyla 0,1 M NaOH ve C_2H_5OH kullanılarak geri alınabildiğini göstermiştir.

Mohamad vd. (2024) yaptıkları çalışmada, sulu çözeltilerden katyonik Kristal Menekşe (KM) boyarmaddesini uzaklaştırmak amacıyla polipirrol (PPy) ve polietilenimin

(PEI) bazlı yeni ve geri dönüştürülebilir kompozit adsorban sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Çalışmada kompozitlerin özellikleri FTIR, XRD, FESEM ve XPS teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, adsorbanların hazırlanmasında kullanılan farklı oksidanların KM boyarmaddesinin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Kinetik analizler, adsorpsiyon süreçlerinin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğunu ve Langmuir izoterm modeli ile iyi bir uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. pH 11, 300K'de maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 142,86 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon testlerinde PPy-PEI kompozitinin adsorpsiyon verimliliğinin %70,9'dan %64,4'e düştüğü görülmüştür.

Literatürde pek çok modifikasyon yöntemi bulunmakla birlikte adsorban yüzeyinin metal oksit ile kaplanması çalışmaları dikkat çekmektedir. Bu amaçla kullanılan kimyasallardan birisi de MnO_2'dir. MnO_2 çeşitli sorban materyallerin modifikasyonunda başarıyla kullanılmıştır.

Jamal vd. (2016) çalışmalarında, Poli(3,4-propilenedioksitiyofen) ile MnO_2 den oluşturdukları kompozit (PProDOT/MnO_2) ile adsorpsiyonunu araştırmışlardır. %91 giderim verimine ulaşılan çalışmada güçlü elektrostatik çekim ve hidrojen bağlarının rol oynadığı ortaya konmuştur. Sonuçlar, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ve Langmuir izotermi modeli ile uyumlu bulunmuştur. Kolay sentez yöntemi ve yüksek adsorpsiyon performansı nedeniyle PProDOT/MnO_2 kompoziti, endüstriyel uygulamalar için potansiyel bir malzeme olarak önerilmiştir.

Dai vd. (2022) çalışmalarında nikel-demir (NiFe) tabakalı çift hidroksit diyatomit kompozitini MnO_2 ile modifiye ederek yeni bir adsorban geliştirmişler ve bu materyali MT, MM ve Tetrasiklin uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Giderim hem oksidasyon hem de adsorpsiyon mekanizmaları ile meydana gelmiştir. pH değişimi, kirleticilerin oksidasyonunu ve adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Çalışmada geliştirilen materyalin hedef kirleticilere yönelik yüksek uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğu adsorpsiyon süreçlerinin yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelle uyumlu bulunduğu bildirilmiştir. Boyarmaddelerin adsorpsiyonu Freundlich modeline, tetrasiklin (TS) adsorpsiyonu ise Langmuir modeline uyum göstermiştir. Termodinamik parametreler, kirletici uzaklaştırma sürecinin endotermik bir reaksiyon olduğunu ortaya koymuştur.

Ayrıca, hazırlanan adsorbanın yüksek stabiliteye sahip olduğu, hızlı manyetik ayırma özelliği sayesinde çeşitli karmaşık organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında da etkili olabileceği belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada Angaru vd. (2024), Bisfenol A (BPA) ve Kongo Kırmızısı (KK) kirleticilerinin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında hidrotermal yöntemle üretilmiş uçucu kül-zeolit-MnO_2 kompozitini kullanmışlardır. Karakterizasyonda XRD, BET, SEM ve XPS yöntemleri kullanılmıştır. Adsorbanın yüzey alanı 384,85 m^2/g olup, bu değer MnO_2'nin 46,84 m^2/g ve uçucu kül-zeolit kompozitinin 28,46 m^2/g yüzey alanından çok daha yüksektir. Önerilen adsorbanın BPA ve KK'ye karşı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 172,19 ve 293,91 mg/g olarak belirlenmiştir. Çalışmada uçucu kül-zeolit kompozitinin yapısına MnO_2 eklenmesi, BPA ve KK'nin gideriminde aktif adsorpsiyon bölgeleri oluşturarak verimliliği artırmıştır. Ayrıca Humik asitin, BPA ve KK'nin giderimini artırdığı ve geliştirilen adsorbanın rejenerasyon yeteneğine sahip olduğu çeşitli gerçek su örneklerinden KK ve BPA'yı etkili bir şekilde uzaklaştırabildiği gösterilmiştir. Sonuç olarak, kompozitin çevresel etkileri değerlendirilmiş ve bu çevre dostu kompozitin su kaynaklarındaki organik kirleticileri temizlemede önemli bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir.

Akar vd. (2018a) tarafından geliştirilen bir çalışmada alunit yüzeyinin MnO_2 (MOC-alunit) ile kaplanmasıyla, boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi yüksek yeni bir adsorban geliştirmişlerdir. pH 2,0 ve 20 mg adsorban miktarı koşullarında %98,48 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir ve adsorpsiyon dengesine 5 dakika içinde ulaşılmıştır. Adsorbanın Reaktif Turuncusu 13 (RT13) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 443,78 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbanın yapısını ve özelliklerini belirlemek için FTIR, SEM/EDX, XRD, AFM, TGA/DTA, yüzey alanı ölçümleri ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Mekanizma analizi, mangan oksit kaplı alunitin RT13 boyarmaddesini elektrostatik etkileşim, kompleksleşme ve iyon değişimi yoluyla adsorbe ettiğini ortaya koymuştur. Gerçek örneklerde yapılan testler, bu adsorban %97,88 verimle Reaktif Turuncusu 13'ü sudan uzaklaştırmada etkili ve ekonomik bir alternatif olduğunu ortaya koymuştur.

Yusuf vd. (2020) çalışmalarında, MnO_2 ile kaplanmış grafen nanotabakalarının (GN-MnO_2), Kongo Kırmızısı (KK) ve Asit Yeşili 25 (AY25) boyarmaddelerin sulu çözeltilerden

uzaklaştırma performansını incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda, KK ve AY25 boyarmaddelerin adsorpsiyon süreçlerinin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu uyum, adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu göstermektedir. Kinetik analizler, her iki boyarmaddenin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uygun olduğunu ortaya koymuştur. Termodinamik analizler, sürecin hem KK hem de AY25 için kendiliğinden, istemli ve endotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca, GN-MnO_2'nin 0,1 mol/L etanol çözeltisi kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemleri yeniden kullanılabilirliğini göstermiştir. Altı ardışık desorpsiyon döngüsünde, her iki boyarmadde için de uzaklaştırma yüzdesi %70 seviyelerinde kalmıştır. KK ve AY25 boyarmadde adsorpsiyon hız sabitleri (Ka) ve adsorpsiyon kapasiteleri Thomas modeli ve BDST analizleri ile belirlenmiştir. Thomas modeli sonuçlarına göre, GN-MnO_2'nin belirli koşullarda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ortaya konmuştur. Bu araştırmanın sonuçları, GN-MnO_2'nin Kongo Kırmızısı (KK) ve Asit Yeşili 25 (AY25) boyarmaddeleri içeren atık su arıtımında etkili bir giderim potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde çok çeşitli boyarmaddelere yönelik pek çok sorban materyal önerilmektedir. Bu bölümde ise Bismarck kahverengi Y (BKY) boyarmaddesinin giderimi üzerine kullanılan adsorbanlarla ilgili bazı çalışmalar ele alınmıştır.

Al-Niaeem vd. (2021) çalışmalarında, akrilamid, akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMS) ve grafen oksit içeren AMS hidrojelleri (AMSGO) hazırlanışlardır. Bu hidrojeller, Kongo Kırmızısı (KK) ve Bismarck Kahverengi Y (BKY) boyarmaddelerini sulu çözeltilerden temizlemek için kullanılmıştır. Hidrojeller, SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. Hidrojeller, nötr pH değerlerine yakın ortamlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz değerlendirilmiş ve Langmuir modeline daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Kinetik analizler, yalancı-ikinci-dereceden modelin en iyi uyumu gösterdiğini ortaya koymuştur. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. Hazırlanan hidrojellerin, dört döngü boyunca yeniden kullanılabilirliği ve sulu çözeltilerden anyonik boyarmaddelerin giderilmesinde etkili bir adsorban olarak değerlendirilebileceği belirtilmiştir.

Safarik vd. (2012) yaptıkları çalışmalarında, Kristal Viyole, Malahit Yeşili, Amido Siyahı 10B, Kongo Kırmızısı, BKY, Akridin Turuncusu (AT) ve Safranin O boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için atık kahve telvelerinden hazırlandıkları manyetik özellik kazandırılmış adsorbanı kullanmışlardır. Adsorpsiyon denge verileri, Langmuir izotermi modeli ile uyum göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, AT boyarmaddesi için gözlenirken (73,4 mg/g), BKY için gözlenen adsorpsiyon kapasitesi 69,2 mg/g olarak bildirilmiştir.

Akar vd. (2018b) çalışmalarında, montmorillonit kilini manyetik olarak modifiye ederek etkili bir adsorban geliştirmişlerdir. Çalışmada manyetik montmorillonit (MagMMT) in, Cd^{2+} iyonlarını ve BKY boyarmaddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırma performansı incelenmiştir. Cd^{2+} için en yüksek adsorpsiyon verimine 0,16 g MagMMT ile 5 dakikada, BKY için ise 0,04 g MagMMT ile 10 dakikada ulaşılmıştır. Ayrıca MagMMT, sürekli sistemde de bir adsorpsiyon verimi sergilemiştir. Bu materyal Cd^{2+} adsorpsiyonunda, 24 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü boyunca %100'e yakın verimle kullanılmıştır.

7. DENEY TASARIMI VE OPTİMİZASYON

Deney tasarımı, bir deneyin planlanması ve yürütülmesini optimize eden bir istatistiksel yöntemdir. Bu yaklaşım, araştırmacıların değişkenleri sistematik bir şekilde düzenleyip kontrol etmelerini ve böylece deney sonuçlarını etkileyen faktörleri tespit etmelerini sağlar. Bu sayede hatalar azalır ve daha az deneyle güvenilir ve kapsamlı bilgi elde edilir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, bu yöntemin hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda yaygın ve etkili bir şekilde kullanıldığını göstermektedir (Mejbar vd., 2024; Chaker vd., 2021).

Optimizasyon çalışmalarında öne çıkan deney tasarımı yöntemlerinden birisi de Box-Behnken Dizaynı (BBD) dır. BBD, faktörleri sistematik bir şekilde inceleyerek tam kapsamlı tasarımlara kıyasla daha az deney gerektirir. Her bir faktörü üç seviyede değerlendirir ve ana etkiler ile etkileşimleri ayrıntılı bir şekilde analiz eder. Yanıt Yüzey Metodolojisi ile birleştirildiğinde, matematiksel modeller oluşturarak en uygun koşulların belirlenmesine yardımcı olur. Bu nedenle, BBD, ekonomik ve dengeli bir deney tasarım yöntemi olarak dikkat çekmektedir (Alrefaee vd., 2024). Bu çalışmada yukarıda açıklanan avantajları nedeniyle Box-Behnken Dizayn (BBD) yöntemi kullanılmıştır.

Deney tasarımı sırasında, ilgili program belirlenen değişkenlerin sınır değerlerini ve araştırılacak değişkenleri alır. Bu bilgilere dayanarak, programın gerçekleştireceği toplam deney sayısını hesaplaması sağlanır.

$$N = 2k \times \left(k - 1\right) + cp \tag{7.1}$$

Burada:

N: Deney sayısı

k: Faktör sayısı (deneyde incelenen değişkenlerin sayısı)

cp: Merkez noktalarının tekrar sayısı (deneyin merkez noktasındaki tekrarlı ölçümler)

Bu formül, deneylerin planlanması ve optimize edilmesi sürecinde kullanılır (Karagöz vd., 2018). Eşitlik 7.2'ye yerleştirilmesiyle bir cevap oluşmaktadır.

$$Y = \beta_o + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \le i \le j}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (7.2)$$

Y: Tahmin edilen cevap

β_0: Kesişme

β_i: Doğrusal etki için regresyon sabitleri

β_{ii}: İkinci dereceden etki için regresyon sabitleri

β_{ij}: Kesişme etkisi için regresyon sabitleri

ε: Rastsal hata

k: Çalışılan parametre sayısı

Deney sonuçları sisteme girildikten sonra, veriler istatistiksel analiz yöntemi olan varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmektedir. Bu değerlendirme sonucunda elde edilen tablodaki p>F sütunu incelenerek modeldeki etkin parametreler belirlenmeye çalışılır. Eğer p>F değeri 0,05'ten küçükse, bu parametre %95 güvenilirlik seviyesine göre istatistiksel olarak anlamlı kabul edilir. Eğer bu değer 0,1'den büyükse, parametrenin anlamlı olmadığı düşünülür. Ayrıca, modelin korelasyon katsayısının (R^2) 1'e yakın olması, modelin uyumlu olduğunu göstermesi açısından önemlidir (Pouralinazar vd., 2012; Najwa vd., 2020).

8. MATERYAL VE YÖNTEM

8.1. Jeopolimerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan metakaolen esaslı jeopolimer (MKEJ), belirli molar oranlara sahip bileşenlerle hazırlanmıştır. Bu oranlar Na_2O/SiO_2=0,2, SiO_2/Al_2O_3=3,2, Na_2O/Al_2O_3=0,7 ve H_2O/Na_2O=13,8 olarak belirlenmiştir. Hazırlık sürecinde, %99 saflıktaki sodyum hidroksit (NaOH), SiO_2/Na_2O molar oranı 2,1 olan sodyum silikat çözeltisinde mekanik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. Ardından, ağırlıkça %52,9 SiO_2, %41,9 Al_2O_3, %1,8 TiO_2, %1,1 Fe_2O_3 ve %0,2 MgO içeren Mefisto L05 metakaolini çözeltiye eklenmiş ve bu karışım 1000 rpm hızında 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen jeopolimer bulamacı, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kaplara dökülmüş ve 80°C'de 2 gün süreyle kürlenmiştir (Kara vd., 2017). Kürlenen numuneler, laboratuvar değirmeninde (IKA A11) öğütülmüş ve 212 mikrometre boyutundaki elekten geçirilmiştir. pH değeri 11,5 olan jeopolimer, saf su ile yıkanarak nötralleştirilmiştir. Son olarak, MMM Medcenter Ecocell model etüvde 60°C'de 3 saat boyunca kurutulmuştur.

8.2. Jeopolimerin MnO_2 ile Kaplanması

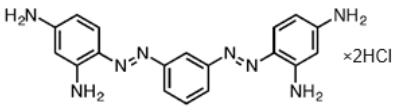
500 mL saf su içerisine 5,586 gram $MnCl_2.2H_2O$ eklenerek 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye 25 g MKEJ ilave edilerek 10 dakika daha karıştırılmış daha sonra, çöktürme işlemi için 250 mL 0,1M $KMnO_4$ çözeltisinden damla damla eklenmiştir. Karışım, belirli bir süre daha karıştırılmış MnO_2 ile modifiye edilen MKEJ süzgeç kâğıdı kullanılarak süzülmüş ve pH değeri 6,85 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen MnO_2 kaplı jeopolimer 80°C'de etüvde bekletilerek kurutulmuş ve havanda öğütülerek 212 μm'luk elekten geçirilmiştir.

8.3. Reaktif ve Çözeltiler

Çalışmada adsorbat olarak seçilen %53 saflıktaki Bismarck Kahverengi Y boyarmaddesinin bazı özellikleri Çizelge 8.1'de verilmiştir (Chopra vd.,2024). Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere 1000 mg/L BKY içeren stok çözeltisi hazırlanmış ve diğer

derişimlerdeki çözeltiler bu stok çözeltiden saf su ile seyreltilerek elde edilmiştir. Çözeltilerin pH'ı 0,1 M HCl ve/veya 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.

Çizelge 8.1. Bismarck Kahverengi Y boyarmaddesinin bazı özellikleri

Molekül kütlesi	419,31 g/mol
Kapalı formülü	$C_{18}H_{18}N_8 \cdot 2HCl$
Açık formülü	
Maksimum adsorpsiyon dalga boyu	457 nm
CAS	8005-77-4
Renk indisi (CI)	21000

8.4. Deney Tasarımı Uygulaması

MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer ile BKY boyarmaddesinin sulu ortamlardan giderim performansını etkileyen faktörler için hem kesikli hem de sürekli sistemde 3'er parametre ele alınmıştır. Box-Behnken deney tasarımı uygulamasına göre belirlenen bu değişkenler Çizelge 8.2 ve 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8.2. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için kesikli sisteme ait değişkenler ve sınırları

Değişkenler	**Sembol**	**Değişken Sınırları**			**ΔX_i**
		Alt Sınır	Orta	Üst Sınır	
Çözelti başlangıç pH'ı	A	2	6	10	4
Adsorban miktarı (mg)	B	20	60	100	40
Süre (dk)	C	5	40	75	35

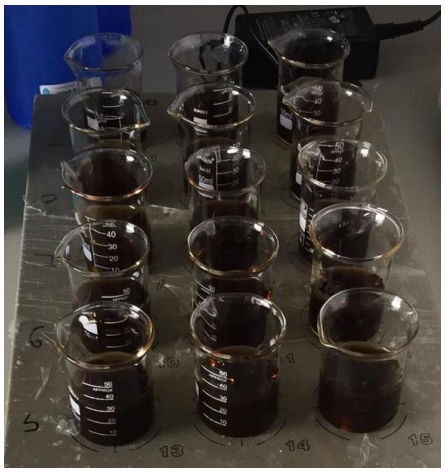
Çizelge 8.3. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için sürekli sisteme ait değişkenler ve sınırları

Değişkenler	Sembol	Değişken Sınırları			ΔX_i
		Alt Sınır	Orta	Üst Sınır	
Akış hızı (mL/dk)	A	0,5	3,25	6	2,75
Adsorban miktarı (mg)	B	20	60	100	40
Hacim (mL)	C	25	100	175	75

8.5. Kesikli ve Sürekli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon çalışmaları, Çizelge 8.2'de belirtilen parametreler kullanılarak 50 mL'lik cam beherlerde gerçekleştirilmiştir. Her bir behere, 100 mg/L konsantrasyonunda 25 mL BKY çözeltisi eklenmiş ve çözelti, 260 rpm karıştırma hızıyla çoklu manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 8.1).

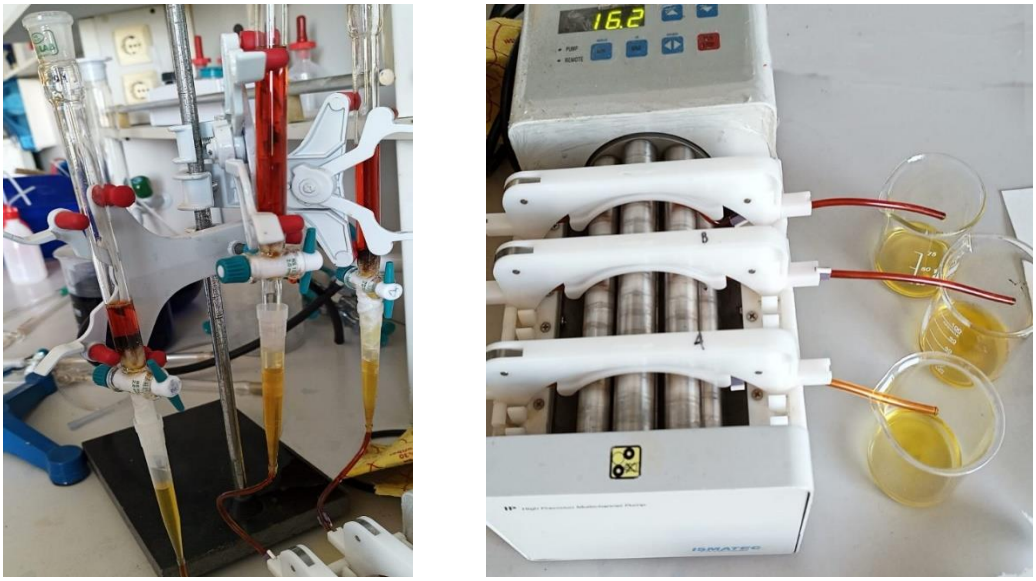
Adsorpsiyon işlemi sonrasında, katı ve sıvı fazları ayırmak için santrifüjleme işlemi 4000 rpm hızda 3 dakika boyunca uygulanmıştır. Sıvı fazdaki boyarmadde çözeltisinin konsantrasyonu UV spektrofotometre ile ölçülmüştür.



Şekil 8.1. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonunda kullanılan kesikli sistem

Sürekli sistem çalışmaları (Şekil 8.2(a)) oda sıcaklığında 100 mg/L BKY çözeltisi kullanılmıştır. Çizelge 8.3'de verilen değişkenlere göre gerçekleştirilen deneylerde cam

kolonlar kullanılmış ve adsorban bu kolonlarda cam yünü arasına paketlenmiştir. Boyarmadde çözeltisi, belirlenen bir akış hızıyla kolonlardan geçirilmiş (Şekil 8.2(b)) ve kolonlardan çıkan çözeltilerdeki boyarmadde konsantrasyonu UV spektroskopik yöntemle tayin edilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 8.2. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonunda kullanılan sürekli sistem

8.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanabilirlik

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanın tekrar kullanılabilirliği de oldukça önemlidir. Bu özellik sürecin maliyetinin düşürülmesinde kritik bir parametre olarak değerlendirilir. Bu sebeple, jeopolimerin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği titizlikle incelenmiştir.

MnO_2 kaplı jeopolimer kullanılarak, BKY'nin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sürekli sistemde incelenmiştir. Bu amaçla, 2,05 mL/dk akış hızında 0,0924 g adsorban içeren kolonlardan 25 mL BKY çözeltileri (100 mg/L) geçirilerek adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Süreç sonunda kolonlar saf su ile yıkanmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak 0,01M EDTA, %25'lik aseton, %25'lik etil alkol, 0,5M HCl, 0,1M HCl ve 0,01M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Her bir desorpsiyon ajanı, aynı akış hızında kolondan geçirilerek geri kazanım potansiyeli değerlendirilmiştir. Her bir çözeltideki BKY boyarmaddesi içeriği analiz edilerek, adsorpsiyon ve desorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

8.7. Gerçek Atıksu Koşullarında Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılan adsorbanın boyarmadde giderim performansı, bir tekstil fabrikasından temin edilen atıksu kullanılarak hem kesikli hem de sürekli sistemde incelenmiştir. Alınan bu atıksuya derişimi 100 mg/L olacak şekilde BKY boyarmaddesi ilave edilmiştir.

8.8. Jeopolimerin Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışması için, 500 mg/L'lik 50 mL çözeltiye 0,5 g MnO_2 kaplı jeopolimer eklenmiştir. Karışım, 260 rpm hızında 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım 3 dakika santrifüjlendikten sonra elde edilen katı fazın 60°C'deki etüvde 1 gün kurutulması ile hazırlanan numuneler SEM-EDX, FTIR, XRD, TG-DTA ve BET yüzey alanı ölçümü teknikleri ile karakterize edilmiştir.

8.9. Hesaplamalar ve İstatistiksel Değerlendirme

Bütün adsorpsiyon deneyleri üçer kez tekrarlanmış ve sonuçlar bu deneylerin aritmetik ortalaması şeklinde sunulmuştur. Elde edilen veriler, adsorpsiyon kapasitesi (q) ve adsorpsiyon verimi (W, %) olarak ifade edilmiş ve bu değerler, aşağıda belirtilen Eşitlikler (8.1 ve 8.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q = \frac{C_0 - C_d}{m} \times V \tag{8.1}$$

$$\%W = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100 \tag{8.2}$$

Burada;

q: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_0: Çözeltideki başlangıç BKY konsantrasyonu (mg/L),

C_d: Dengede çözeltide kalan BKY konsantrasyonu (mg/L),

m: Kullanılan adsorban miktarı (g),

V: Çözeltinin hacmi (L).

MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu sonrasında desorpsiyon veriminin hesaplanması için Eşitlik 8.3'deki denklem kullanılmıştır.

$$\%\ \text{Desorpsiyon Verimi} = \frac{C}{C_0 - C} \times 100 \tag{8.3}$$

C: Desorpsiyon sonrası çözeltide kalan BKY derişimi (mg/L)

Deney sonuçlarının grafik ile gösteriminde SigmaPlot 15.0 programı tercih edilmiştir. Deney tasarımı ve optimizasyon için ise Design Expert 13.0 programı kullanılmıştır.

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

9.1. Kesikli Sistemde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneylerine İlişkin Tasarım Bulguları

Bu bölümde, kesikli sistemde Box-Behnken deney tasarımı metodundan yararlanılarak, Çizelge 8.2'de belirtilen koşullar altında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler incelenmiştir. Değerlendirme sürecinde, her deney için ayrı ayrı q ve $\%W$ değerleri hesaplanmıştır.

9.1.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler

MnO_2 ile kaplı jeopolimer kullanılarak BKY adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneylerde hesaplanan q değerleri analiz edilmiştir ve elde edilen ANOVA tablosu Çizelge 9.1'de gösterilmiştir.

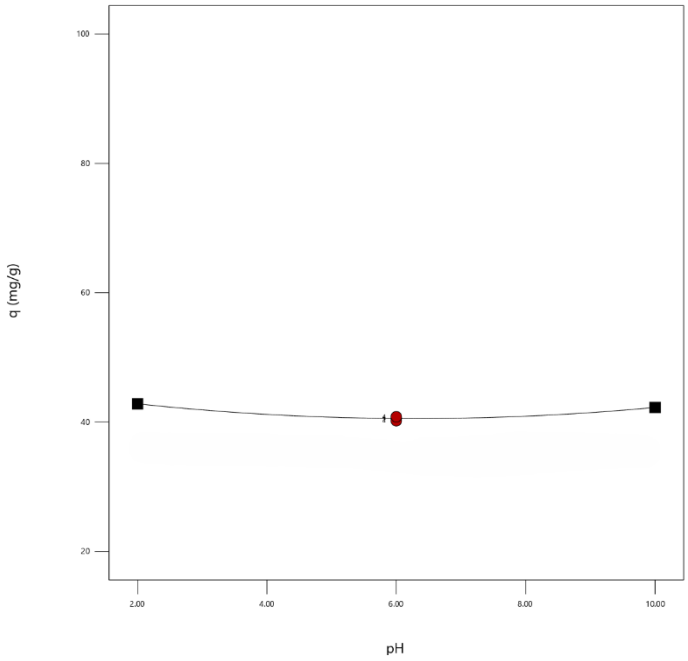
Bu çizelgede yer alan değerlere göre, kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonunda özellikle adsorban miktarı ve temas süresi önemli bir etki göstermiştir ($p<0,05$). Seçilen değişken aralığında, çözeltinin başlangıç pH'ının ise anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir ($p>0,05$). Ayrıca, modelin $p<F$ değerleri önerilen istatistiksel modelin anlamlılığını desteklemiştir. Çizelgedeki değişken katsayıları dikkate alındığında türetilen istatistiksel tasarım denklemi Eşitlik 9.1'de verilmiştir.

$$q=40,55-0,28A-27,97B+6,28C+0,94AB+0,37AC-10,08BC+1,99A^2+13,38B^2-5,10C^2 \qquad (9.1)$$

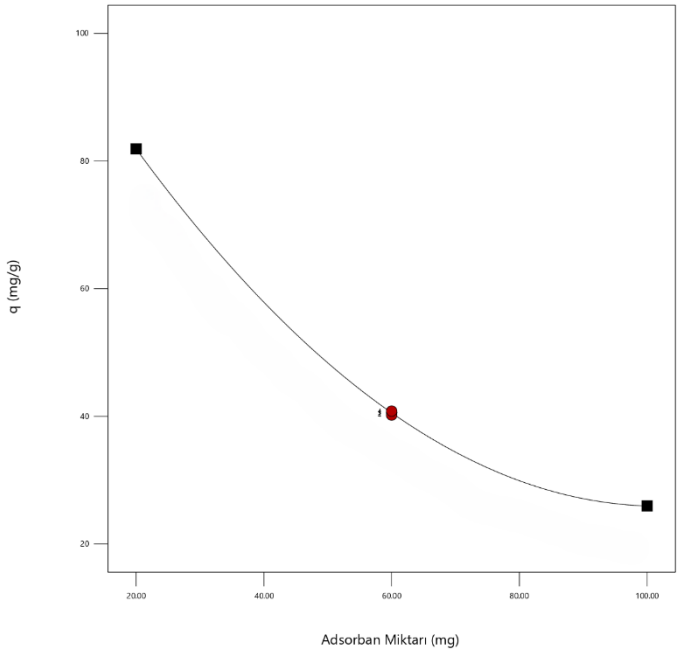
Ayrıca, seçilen değişkenlerin ve bu değişkenlerin ikili kombinasyonlarının MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine etkileri Şekil 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, 9.5 ve 9.6'da sunulmuştur.

Çizelge 9.1. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonu için *q* göre ANOVA çizelgesi

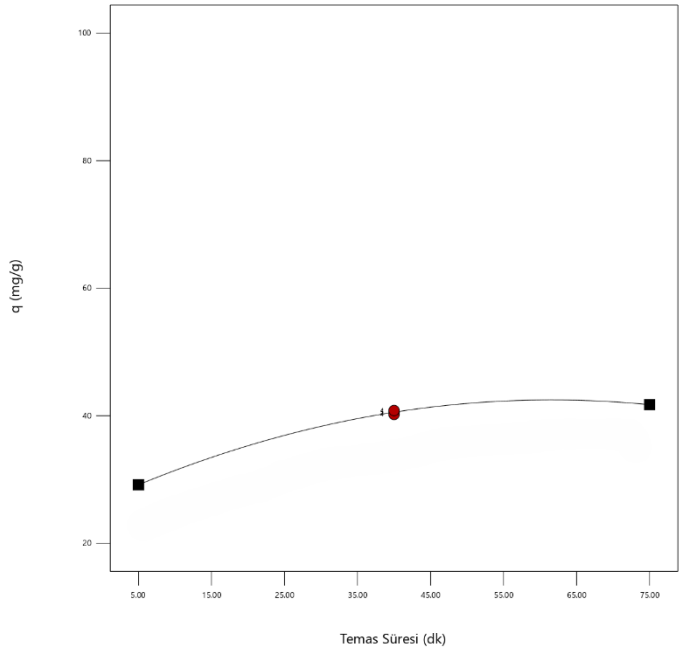
Değişkenlerin Varyasyonları	Katsayı	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-Değeri	p-Değeri
Kesişme	40,55					
A	−0,28	0,64	1	0,64	0,02	0,8949
B	−27,97	6256,92	1	6256,92	183,63	<0,0001
C	6,28	315,54	1	315,54	9,26	0,0188
AB	0,94	3,56	1	3,56	0,10	0,7561
AC	0,37	0,55	1	0,55	0,02	0,9025
BC	−10,08	406,72	1	406,72	11,94	0,0106
A^2	1,99	16,72	1	16,72	0,49	0,5062
B^2	13,38	754,23	1	754,23	22,14	0,0022
C^2	−5,10	109,42	1	109,42	3,21	0,1162
Model		7845,15	9	871,68	25,58	0,0002
Hata		0,1970	4	0,0492		
$R^2 = 0,9705$						
Adj, $R^2 = 0,9326$						



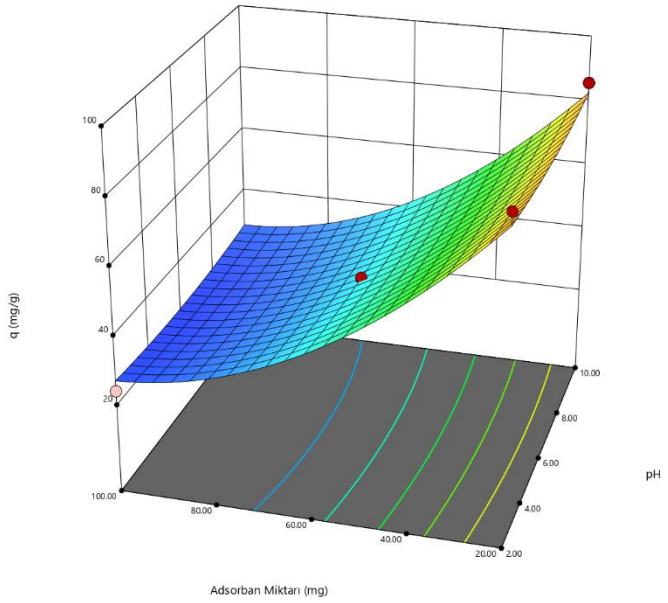
Şekil 9.1. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'ının etkisi



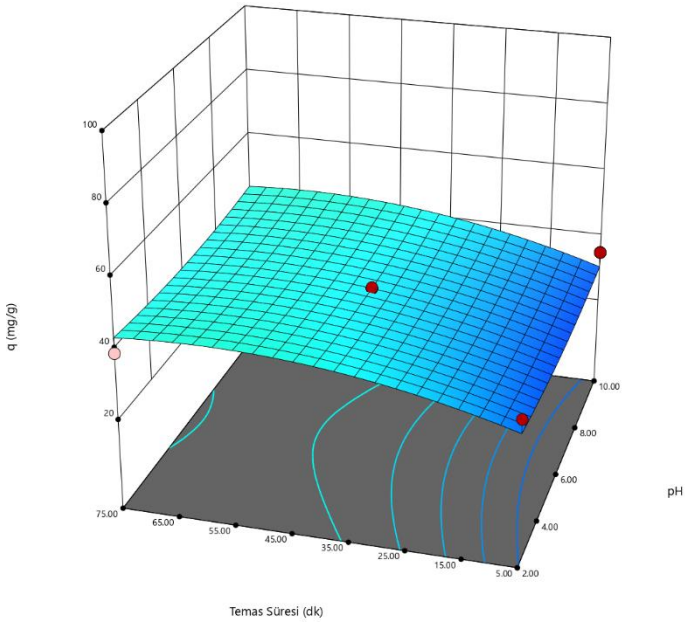
Şekil 9.2. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarının etkisi



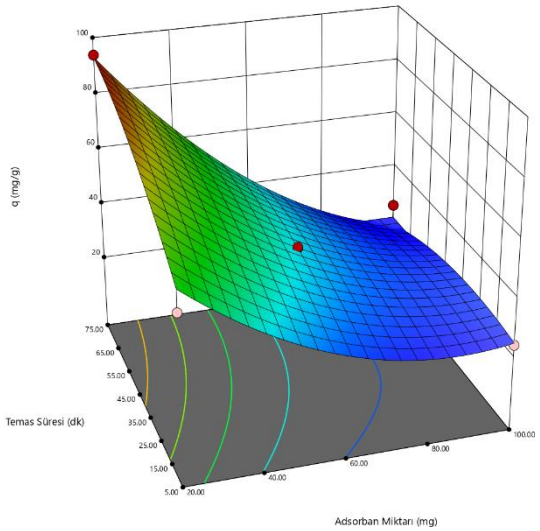
Şekil 9.3. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi



Şekil 9.4. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'ı ve adsorban miktarının birlikte etkisi



Şekil 9.5. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç pH'ı ve temas süresinin birlikte etkisi



Şekil 9.6. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban miktarı ve temas süresinin birlikte etkisi

9.1.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler

MnO_2 ile kaplı jeopolimer kullanılarak BKY adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneyler sonucunda hesaplanan % *W* değerleri temel alınarak oluşturulan ANOVA çizelgesi Çizelge 9.2'de sunulmuştur.

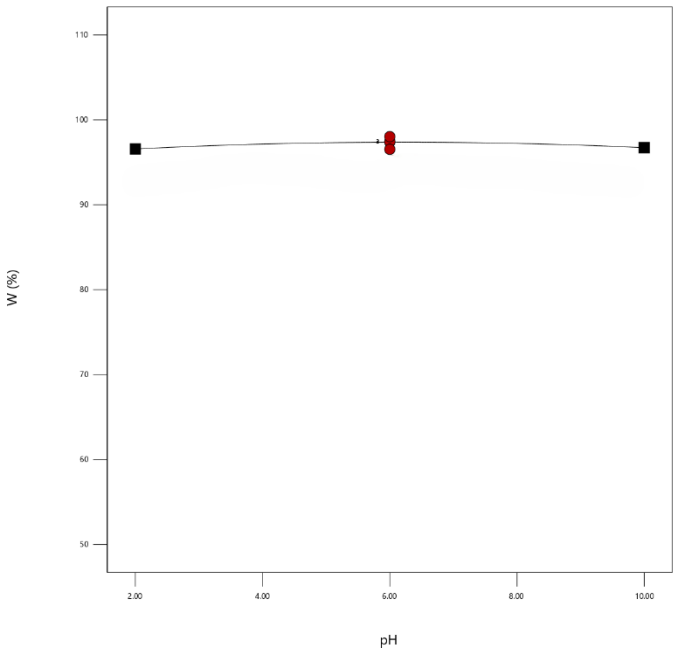
Bu çizelgedeki değerler incelendiğinde, kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonu üzerinde adsorban miktarı ve temas süresinin etkili olduğu ($p<0,05$) belirlenmiştir. Bununla birlikte, çözelti başlangıç pH'ının belirlenen değişken aralığında anlamlı bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır ($p>0,05$). Ayrıca, modelin değerlerinin <0,0001 olması, önerilen istatistiksel modelin anlamlılığını göstermektedir. Çizelgedeki değişken katsayıları göz önünde bulundurularak Eşitlik 9.2'de türetilmiştir.

$$W=97,37+0,08A+16,70B+7,01C+1,33AB+0,89AC-7,39BC-0,72A^2-12,63B^2-6,74C^2 \qquad (9.2)$$

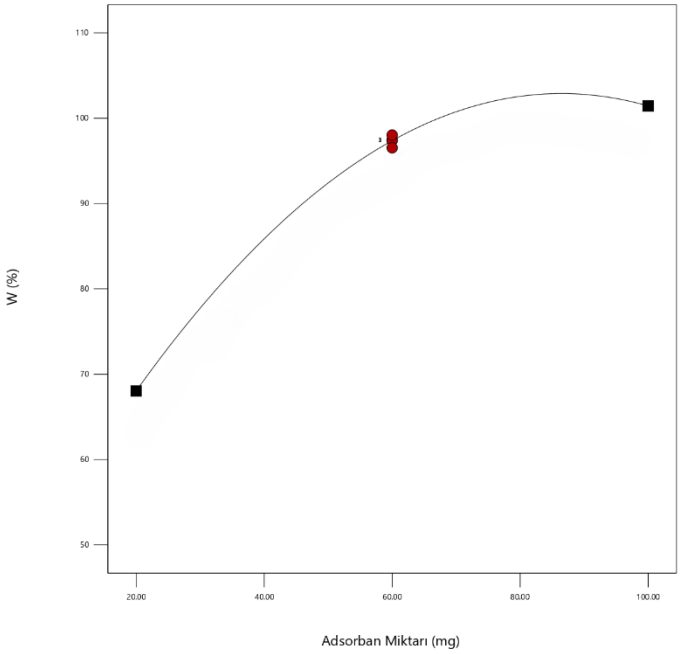
Bunun yanı sıra, belirlenen parametrelerin ve ikili kombinasyonlarının MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimine etkileri Şekil 9.7, 9.8, 9.9, 9.10, 9.11 ve 9.12'de sunulmuştur.

Çizelge 9.2. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için %*W* göre ANOVA çizelgesi

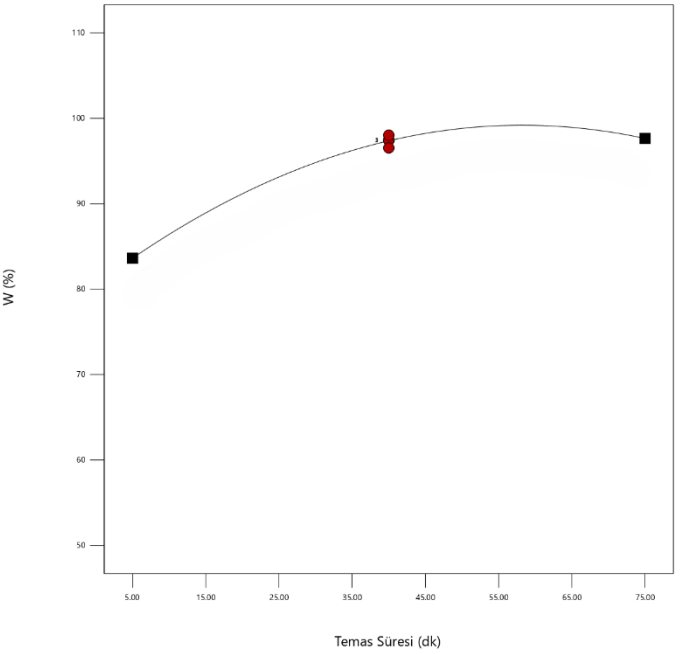
Değişkenlerin Varyasyonları	**Katsayı**	**Kareler Toplamı**	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-Değeri**	**p-Değeri**
Kesişme	97,37					
A	0,08	0,05	1	0,05	0,0036	0,9536
B	16,70	2231,94	1	2231,94	175,31	< 0,0001
C	7,01	393,02	1	393,02	30,87	0,0009
AB	1,33	7,11	1	7,11	0,56	0,4793
AC	0,89	3,17	1	3,17	0,25	0,6333
BC	−7,39	218,55	1	218,55	17,17	0,0043
A^2	−0,72	2,18	1	2,18	0,17	0,6912
B^2	−12,63	671,71	1	671,71	52,76	0,0002
C^2	−6,74	191,01	1	191,01	15,00	0,0061
Model		3770,41	9	418,93	32,91	< 0,0001
Hata		1,14	4	0,2839		
$R^2 = 0,9769$						
Adj, $R^2 = 0,9472$						



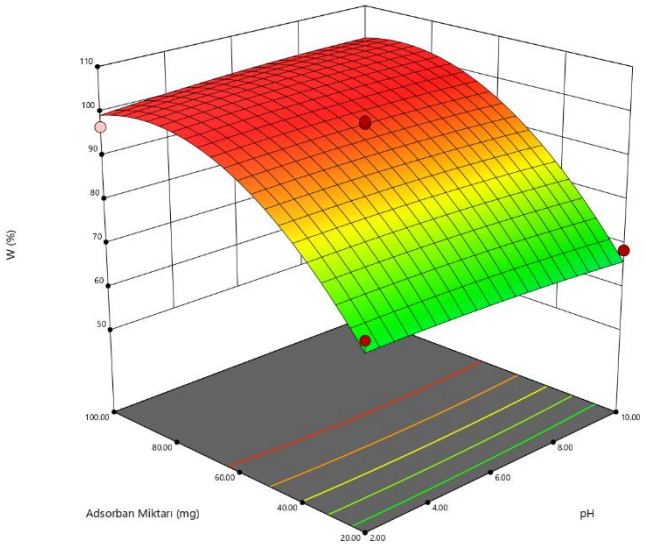
Şekil 9.7. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi



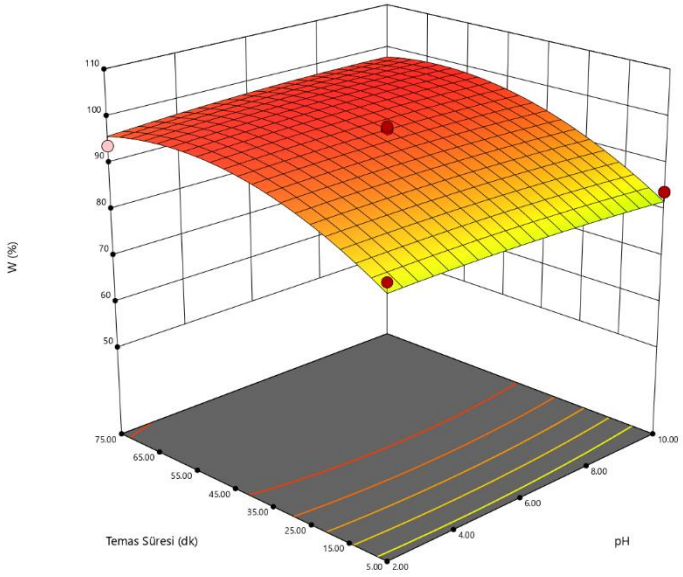
Şekil 9.8 Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisi



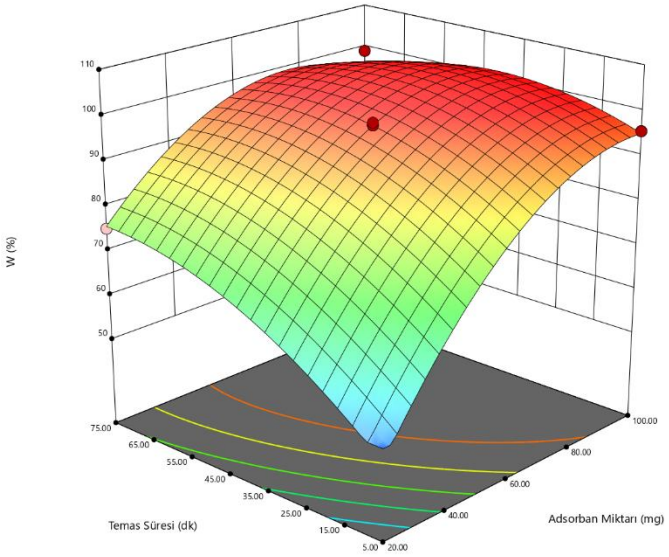
Şekil 9.9. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon verimi üzerine temas süresinin etkisi



Şekil 9.10. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç pH'ı ve adsorban miktarının birlikte etkisi



Şekil 9.11. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç pH'ı ve temas süresinin birlikte etkisi



Şekil 9.12. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarı ve temas süresinin birlikte etkisi

İncelenen değişkenlerin ikili etkileşim verileri üzerinde yapılan değerlendirme sonucunda, kesikli sistemde Box-Behnken Yöntemi adsorpsiyonu için MnO_2 ile kaplı jeopolimerin etkisi aşağıdaki gibi yorumlanmıştır:

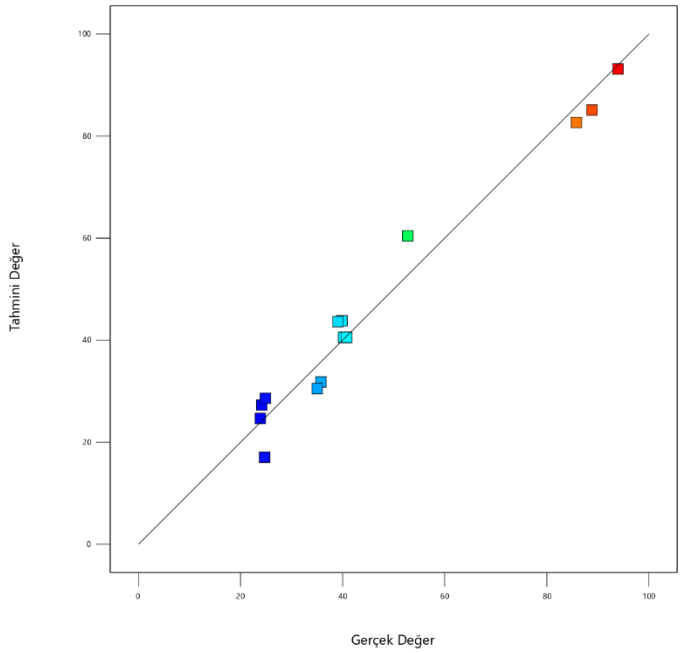
a) Çözeltinin başlangıç pH değeri ile adsorban miktarının ikili etkileşimi değerlendirildiğinde, pH'nın MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonunda kapasite üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, adsorban miktarındaki artışın adsorpsiyon kapasitesini azalttığı, ancak adsorpsiyon verimini artırdığı gözlenmiştir.
b) Çözelti başlangıç pH değeri ile temas süresinin ikili etkileşimi üzerine yapılan değerlendirmede, pH'nın MnO_2 ile kaplı jeopolimerin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde belirlenirken temas süresinin uzatılmasıyla birlikte hem adsorpsiyon kapasitesinde hem de adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir.
c) Adsorban miktarı ve temas süresinin etkileşimi analiz edildiğinde ise düşük miktarda adsorban kullanıldığında uzun temas sürelerinin yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmayı sağladığı tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi ise en yüksek adsorban miktarı ve en uzun temas süresi kombinasyonuyla elde edilmiştir.

Sonuç olarak, MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile kesikli sistemde BKY boyarmadde giderim sürecinde adsorpsiyon verimine göre en önemli faktörlerin adsorban miktarı ve temas süresi olduğu belirlenmiştir. Adsorban miktarındaki artış, adsorbanın yüzey alanını artırarak boyarmaddenin daha etkili bir şekilde tutunmasını sağlamıştır. Bu şekilde, temas süresi arttıkça boyarmaddenin adsorban yüzeyi ile etkileşim süresi uzamış ve bu da daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve renk giderim verimine neden olmuştur.

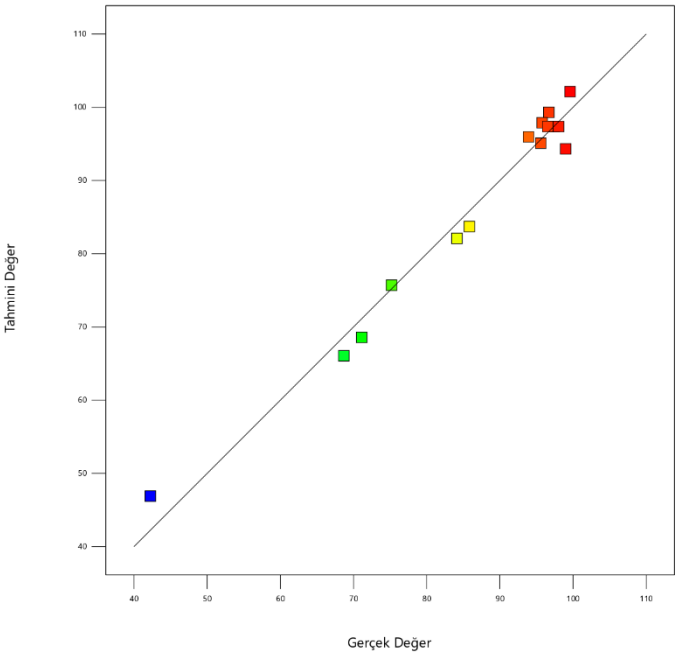
9.1.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

Çizelge 9.3. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matriksleri, deneysel ve teorik veriler (Deneyler için C_0 = 99,95 mg/L)

Deney	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri			Değişkenlerin Asıl Değerleri			Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	A	B	C	A	B	C	Deneysel	Tahmin	Hata	Deneysel	Tahmin	Hata
1	−1	0	−1	2	60	5	35,75	31,82	3,93	85,84	83,72	2,12
2	−1	−1	0	2	20	40	88,86	85,12	3,74	71,12	68,57	2,55
3	−1	1	0	2	100	40	24,16	27,30	−3,14	96,70	99,31	−2,62
4	−1	0	1	2	60	75	39,11	43,64	−4,53	93,92	95,96	−2,04
5	0	−1	−1	6	20	5	52,77	60,44	−7,67	42,24	46,90	−4,66
6	0	1	−1	6	100	5	23,89	24,68	−0,79	95,59	95,09	0,50
7	0	0	0	6	60	40	40,57	40,55	0,02	97,42	97,37	0,05
8	0	0	0	6	60	40	40,59	40,55	0,04	97,46	97,37	0,09
9	0	0	0	6	60	40	40,57	40,55	0,02	97,41	97,37	0,04
10	0	0	0	6	60	40	40,21	40,55	−0,34	96,54	97,37	−0,83
11	0	0	0	6	60	40	40,83	40,55	0,28	98,03	97,37	0,66
12	0	−1	1	6	20	75	93,96	93,17	0,79	75,20	75,70	−0,50
13	0	1	1	6	100	75	24,74	17,07	7,67	98,99	94,33	4,66
14	1	0	−1	10	60	5	35,04	30,51	4,53	84,14	82,09	2,04
15	1	−1	0	10	20	40	85,81	82,67	3,14	68,68	66,06	2,62
16	1	1	0	10	100	40	24,89	28,62	−3,74	99,59	102,13	−2,55
17	1	0	1	10	60	75	39,89	43,82	−3,93	95,77	97,89	−2,12



Şekil 9.13. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin kıyaslanması



Şekil 9.14. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin kıyaslanması

Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi üzerine yapılan çalışmada, teorik ve deneysel veriler karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür ($R_q^2 = 0,9705$, $R_W^2 = 0,9769$). Bu nedenle, tavsiye edilen istatistiksel modelin BKY giderimi için uygun bir model olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

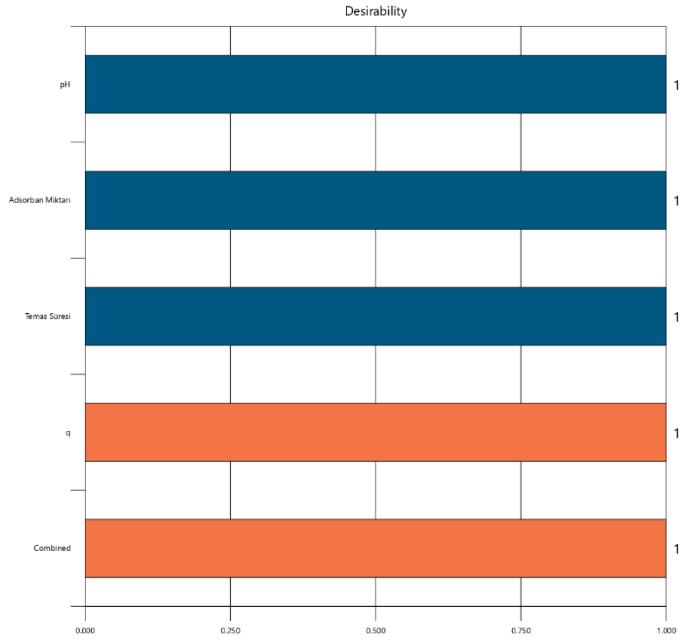
9.1.4. Kesikli sistemde optimizasyon çalışmaları

MnO_2 ile kaplı jeopolimer kullanılarak kesikli sistemde BKY giderimini optimize etmek için yapılan çalışmada, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak gayesiyle program tarafından önerilen optimum koşullar arasından Çizelge 9.4'de belirtilen sistem seçilmiştir.

Çizelge 9.4. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitesine göre seçilen optimum koşullar

pH	Adsorban miktarı (mg)	Süre (dk)	Deneysel *q* (mg/g)	Teorik *q* (mg/g)
6	60	40	40,28	40,55

Çizelgedeki verilerden yola çıkarak, belirtilen koşullarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin teorik adsorpsiyon kapasitesiyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu koşullara ait desirability grafiği Şekil 9.15'te gösterilmektedir**.**



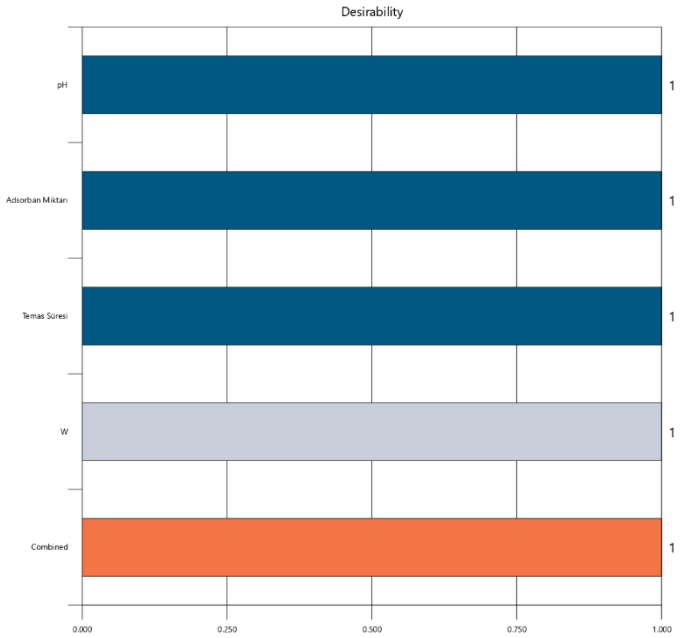
Şekil 9.15. Kesikli sistemde *q* için desirability grafiği

MnO_2 ile kaplı jeopolimer kullanılarak BKY adsorpsiyon kapasitesi üzerine yapılan değerlendirmeler, renk giderim yüzdesi (adsorpsiyon verimi) açısından da gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 9.5'te sunulmuştur.

Çizelge 9.5. Kesikli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine göre seçilen optimum koşullar

pH	Adsorban miktarı (mg)	Süre (dk)	Deneysel *W* (%)	Teorik *W* (%)
6	60	40	96,71	97,37

Çizelgedeki verilere göre, belirtilen koşullarda elde edilen deneysel renk giderim yüzdesinin, teorik renk giderim yüzdesi ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu koşulların optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Şekil 9.16'da bu koşullara ait desirability grafiği gösterilmiştir.



Şekil 9.16. Kesikli sistem %*W* için desirability grafiği

9.2. Sürekli Sistemde Gerçekleştirilen Adsorpsiyon Deneylerine İlişkin Tasarım Bulguları

Bu bölümde, sürekli sistem için Box-Behnken deney tasarımı yöntemi kullanılarak Çizelge 8.3'te belirlenen koşullar altında yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen

veriler incelenmiştir. Her bir deney sistemi için q ve $\%W$ değerleri hesaplanarak analiz edilmiştir**.**

9.2.1. Adsorpsiyon kapasitesine göre yapılan değerlendirmeler

Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer kullanılarak BKY adsorpsiyonu için yapılan deneylerde hesaplanan q değerleri baz alınarak ANOVA çizelgesi oluşturulmuş ve Çizelge 9.6'da gösterilmiştir.

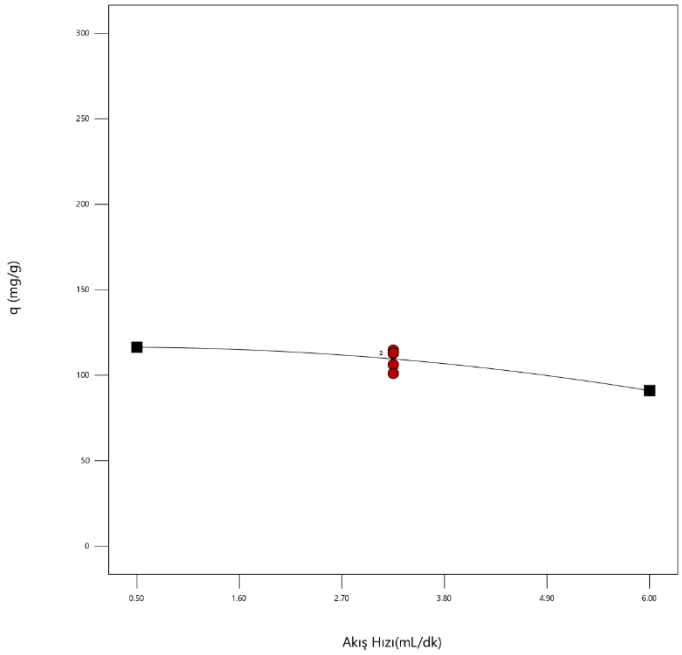
Çizelgedeki değerlere göre, sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonunda akış hızının kısmen, hacim ve adsorban miktarının önemli bir etkisi olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Çizelgedeki değişken katsayıları yardımıyla, Eşitlik 9.3 türetilmiştir.

$$q=109,53-12,68A-49,75B+60,61C+6,39AB-13,01AC-22,52BC-5,85A^2+17,07B^2-10,31C^2 \quad (9.3)$$

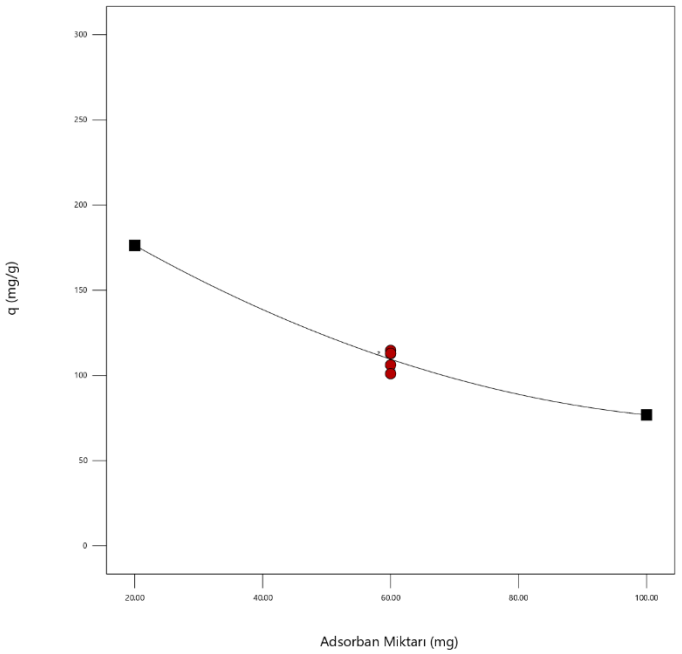
Bunun yanı sıra, belirlenen parametrelerin ve ikili kombinasyonlarının MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyon kapasitesi etkileri aşağıda şekilleri Şekil 9.17, 9.18, 9.19, 9.20, 9.21 ve 9.22'de sunulmuştur.

Çizelge 9.6. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için q değerlerine göre ANOVA çizelgesi

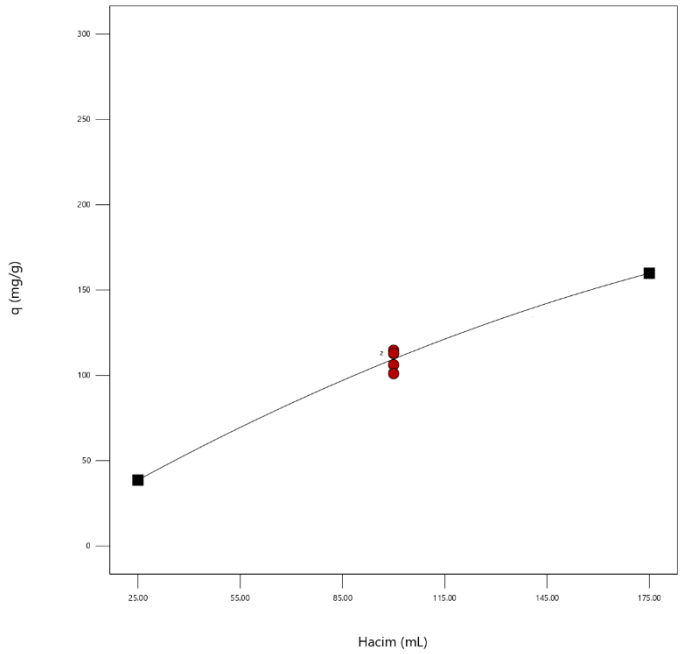
Değişkenlerin Varyasyonları	**Katsayı**	**Kareler Toplamı**	**df**	**Kareler Ortalaması**	**F-Değeri**	**p-Değeri**
Kesişme	109,53		1			
A	−12,68	1286,01	1	1286,01	32,23	0,0008
B	−49,75	19796,91	1	19796,91	496,22	< 0,0001
C	60,61	29384,64	1	29384,64	736,54	< 0,0001
AB	6,39	163,26	1	163,26	4,09	0,0828
AC	−13,01	677,42	1	677,42	16,98	0,0045
BC	−22,52	2027,94	1	2027,94	50,83	0,0002
A^2	−5,85	143,99	1	143,99	3,61	0,0992
B^2	17,07	1226,99	1	1226,99	30,76	0,0009
C^2	−10,31	447,33	1	447,33	11,21	0,0123
Model		55063,76	9	6118,20	153,36	< 0,0001
Hata		132,53	4	33,13		
R^2=0,9950						
Adj.R^2=0,9885						



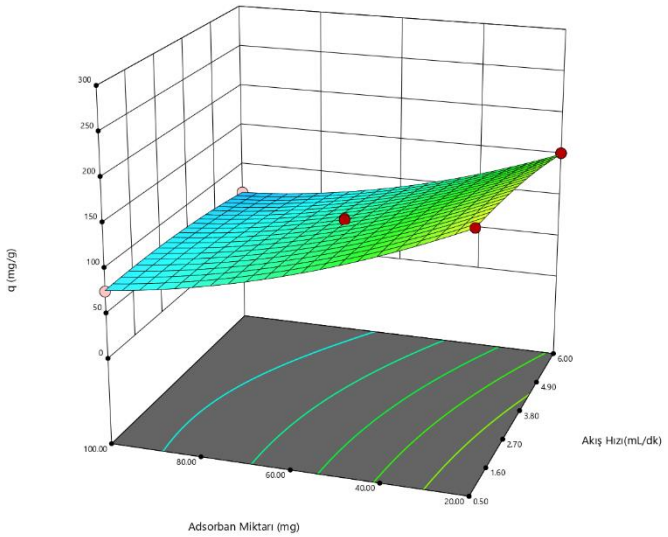
Şekil 9.17. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine karşılık akış hızının etkisi



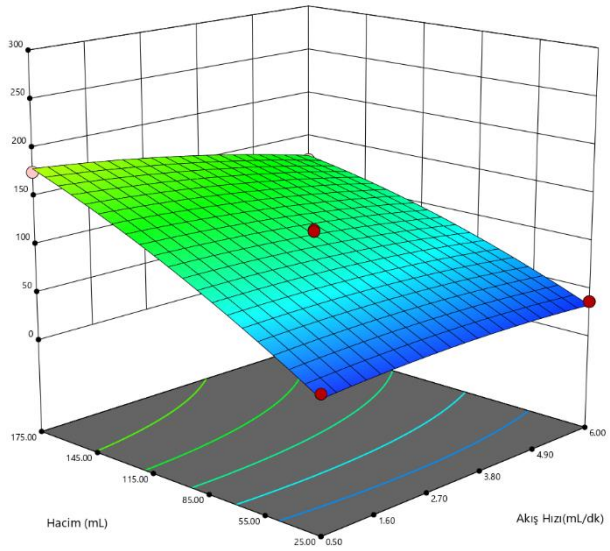
Şekil 9.18. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine karşılık adsorban miktarının etkisi



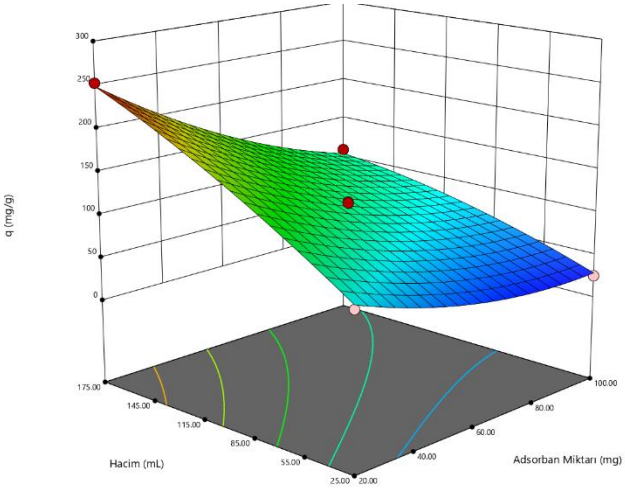
Şekil 9.19. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine karşılık hacim etkisi



Şekil 9.20. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarı ve akış hızının birlikte etkisi



Şekil 9.21. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine hacim ve akış hızının birlikte etkisi



Şekil 9.22. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesine hacim ve adsorban miktarının birlikte etkisi

9.2.2. Adsorpsiyon verimine göre yapılan değerlendirmeler

Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer kullanılarak BKY adsorpsiyonu deneyleri sonucunda hesaplanan %*W* değerleri temel alınarak oluşturulan ANOVA çizelgesi Çizelge 9.7 'de gösterilmiştir.

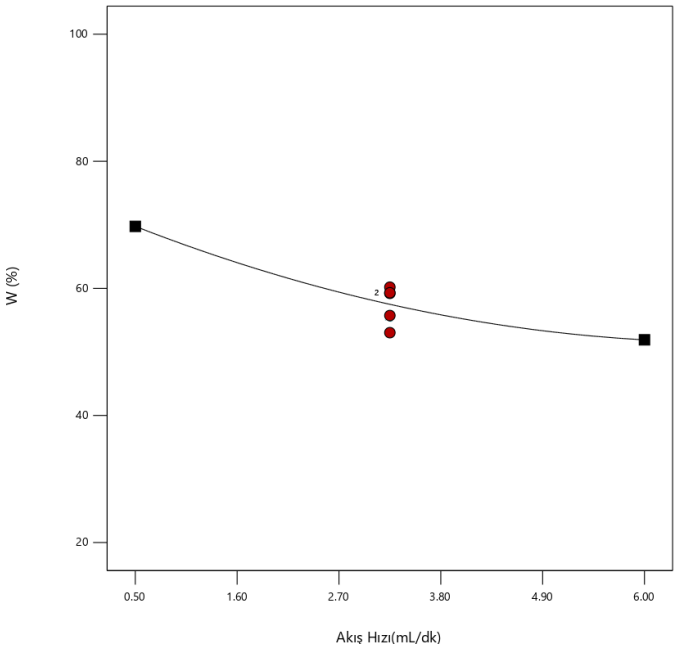
Çizelgedeki değerlere göre, sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonu üzerine akış hızı, hacim ve adsorban miktarının önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir ($p<0,05$). Çizelgedeki değişken katsayıları incelendiğinde, Eşitlik 9.4'te türetilmiştir.

$$W = 57,50 - 8,93A + 16,99B - 16,24C - 2,68AB - 3,10AC - 0,53BC + 3,34A^2 - 8,12B^2 + 6,91C^2 \quad (9.4)$$

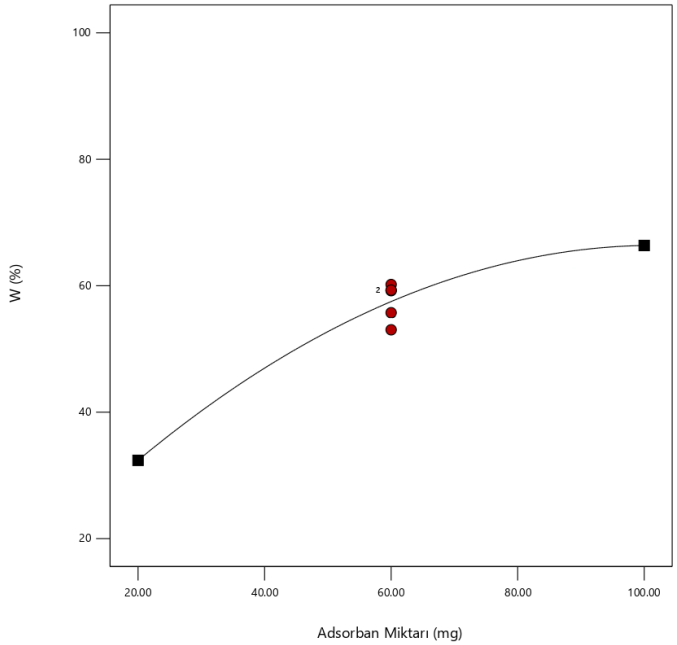
Ayrıca, belirlenen değişkenler ve bunların ikili etkileşimleri MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderim sürecinde adsorpsiyon verimine etkileri Şekil 9.23, 9.24, 9.25, 9.26, 9.27 ve 9.28'de sunulmuştur.

Çizelge 9.7. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için % *W* değerlerine göre ANOVA çizelgesi

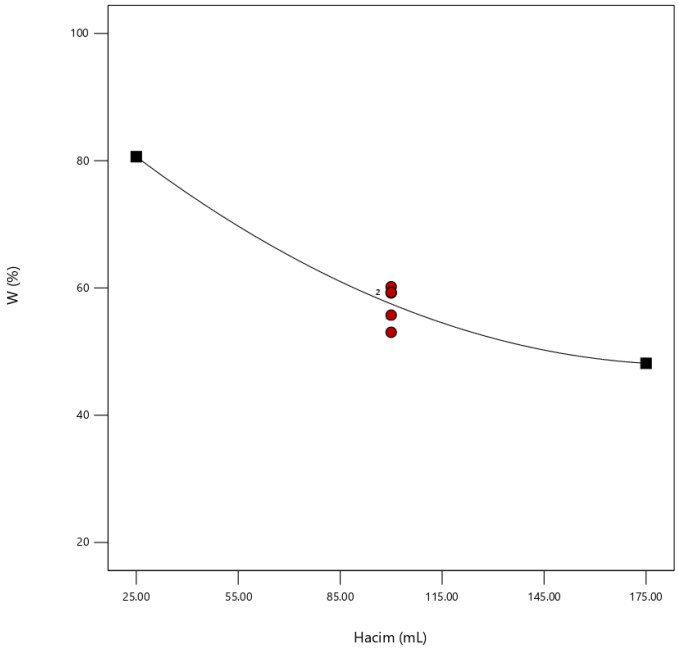
Değişkenlerin Varyasyonları	**Katsayı**	**Kareler Toplamı**	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-Değeri**	**p-Değeri**
Kesişme	57,50		1			
A	−8,93	637,80	1	637,80	65,41	< 0,0001
B	16,99	2310,24	1	2310,24	236,93	< 0,0001
C	−16,24	2109,02	1	2109,02	216,29	< 0,0001
AB	−2,68	28,66	1	28,66	2,94	0,1302
AC	−3,10	38,46	1	38,46	3,94	0,0874
BC	−0,53	1,11	1	1,11	0,1143	0,7452
A^2	3,34	46,89	1	46,89	4,81	0,0644
B^2	−8,12	277,55	1	277,55	28,46	0,0011
C^2	6,91	200,76	1	200,76	20,59	0,0027
Model		5625,29	9	625,03	64,10	< 0,0001
Hata		36,52	4	9,13		
R^2=0,9880						
Adj. R^2=0,9726						



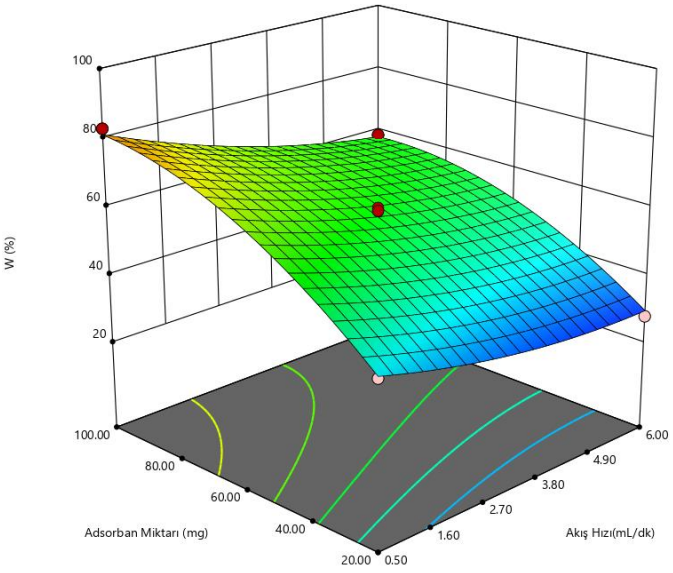
Şekil 9.23. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine akış hızının etkisi



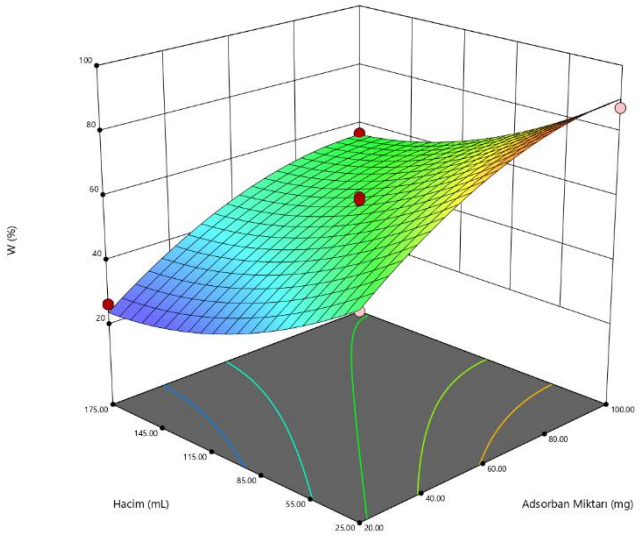
Şekil 9.24. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban miktarının etkisi



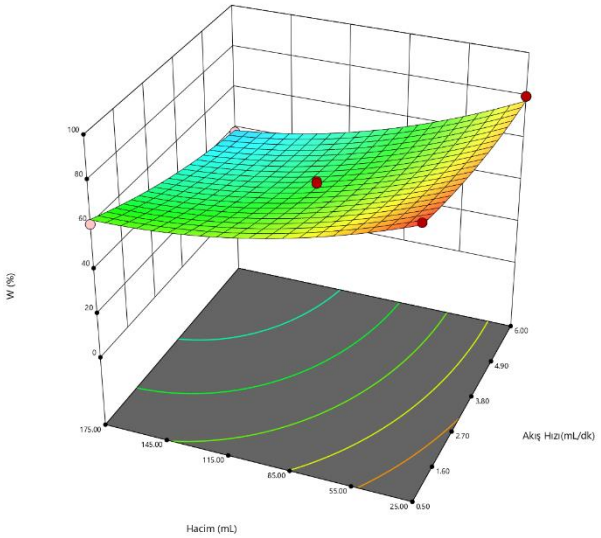
Şekil 9.25. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimi üzerine hacim etkisi



Şekil 9.26. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine akış hızı ve adsorban miktarının birlikte etkisi



Şekil 9.27. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine hacim ve adsorban miktarının birlikte etkisi



Şekil 9.28. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için adsorpsiyon verimine hacim ve akış hızının birlikte etkisi

İncelenen değişkenlerin ikili etkileşimi göz önüne alındığında, MnO_2 ile kaplı jeopolimerin sürekli sistemde BKY adsorpsiyonundaki rolü aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

a) Hacim ve akış hızının etkileşimi incelendiğinde, belirlenen sınır değerler içinde, akış hızı azalıp, hacim arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı; akış hızının ve hacmin azalması durumunda adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir.

b) Adsorban miktarı ve akış hızının etkileşimi incelendiğinde, akış hızının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını, fakat adsorban miktarının azalmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği, buna karşılık adsorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir.

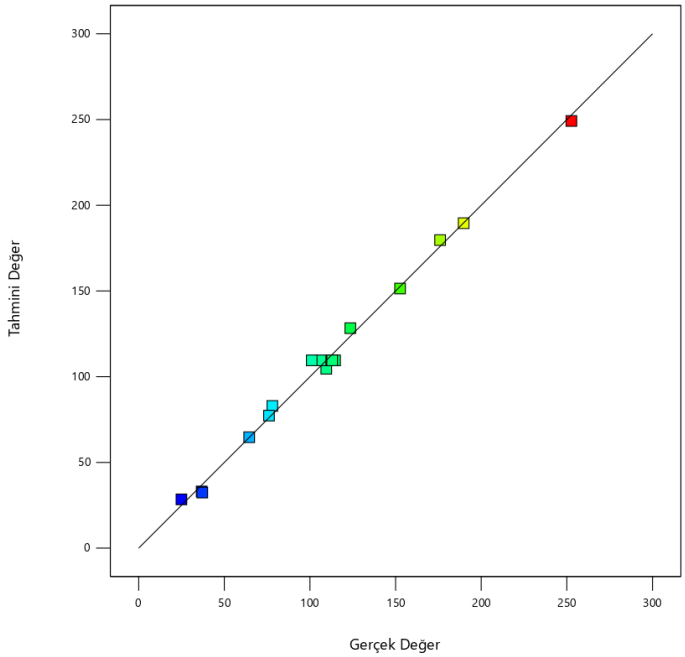
c) Adsorban miktarı ve adsorbat hacmi arasındaki ikili etkileşim incelendiğinde ise, adsorbat hacminin artması ve adsorban miktarının azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Bu durum adsorbanın boyarmadde ile etkileşen yüzey alanındaki değişim ile açıklanabilir. Adsorpsiyon verimi açısından incelendiğinde ise maksimum giderim düşük adsorbat hacminde ve yüksek miktarda adsorban kullanıldığında gözlenmiştir.

9.2.3. Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

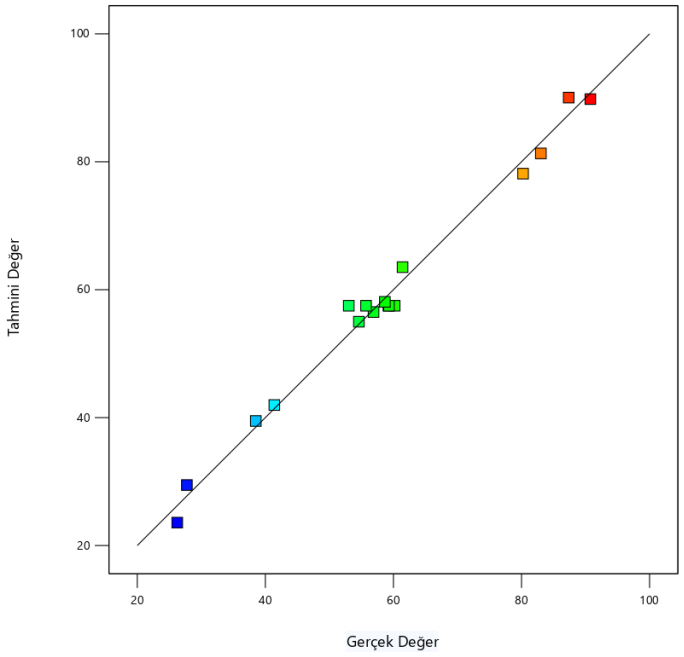
Çalışmada incelenen değişken matriksleri, deneysel ve teorik veriler Çizelge 9.8'de verilmiştir.

Çizelge 9.8. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için Box-Behnken deney tasarımına göre değişkenlerin matriksleri, deneysel ve teorik veriler (Deney no: 1,2,3,4,5,6,7 için C_0 = 114,30 mg/L, Deney no: 8,9,10,11,12,13 için C_0 = 110,00 mg/L, Deney no: 14,15 için C_0 = 98,23 mg/L, Deney no:16,17 için C_0 = 91,63 mg/L)

Deney	Değişkenlerin Kodlanmış Değerleri			Değişkenlerin Asıl Değerleri			Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			Adsorpsiyon Verimi (%)		
	A	B	C	A	B	C	Deneysel	Tahmin	Hata	Deneysel	Tahmin	Hata
1	0	0	0	3,25	60	100	112,83	109,53	3,30	59,23	57,50	1,73
2	0	0	0	3,25	60	100	112,98	109,53	3,44	59,30	57,50	1,80
3	0	0	0	3,25	60	100	101,03	109,53	−8,50	53,04	57,50	−4,46
4	0	0	0	3,25	60	100	106,17	109,53	−3,36	55,73	57,50	−1,77
5	0	0	0	3,25	60	100	114,66	109,53	5,13	60,19	57,50	2,69
6	0	−1	−1	3,25	20	25	78,03	82,92	−4,90	54,61	55,00	−0,39
7	0	1	−1	3,25	100	25	24,97	28,46	−3,49	87,37	90,04	−2,67
8	0	−1	1	3,25	20	175	252,66	249,16	3,50	26,25	23,58	2,67
9	0	1	1	3,25	100	175	109,53	104,64	4,89	56,90	56,51	0,39
10	1	−1	0	6	20	100	152,65	151,43	1,22	27,75	29,47	−1,72
11	1	1	0	6	100	100	64,54	64,72	−0,18	58,67	58,10	0,57
12	1	0	−1	6	60	25	36,78	33,11	3,67	80,25	78,15	2,10
13	1	0	1	6	60	175	123,58	128,29	−4,71	38,52	39,47	−0,95
14	−1	0	−1	0,5	60	25	37,15	32,44	4,71	90,76	89,80	0,96
15	−1	0	1	0,5	60	175	176,00	179,67	−3,67	61,43	63,53	−2,10
16	−1	1	0	0,5	100	100	76,08	77,30	−1,22	83,03	81,31	1,72
17	−1	−1	0	0,5	20	100	189,75	189,57	0,18	41,41	41,97	−0,56



Şekil 9.29. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasitelerinin kıyaslanması



Şekil 9.30. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için deneysel ve teorik adsorpsiyon verimlerinin kıyaslanması

Şekil 9.29 ve 9.30'a göre teorik ve deneysel verilerin karşılaştırılması sonucunda, sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu ($R_q^2 = 0,9950$, $R_W^2 = 0,9880$) tespit edilmiştir. Bu nedenle, önerilen istatistiksel modelin MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 9.8'e göre istatistiksel ve deneysel verilerin karşılaştırılması sonucunda, aralarında önemli bir fark olmadığı tespit edilmiş ve bu nedenle uygulanan tasarımın çalışmayla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

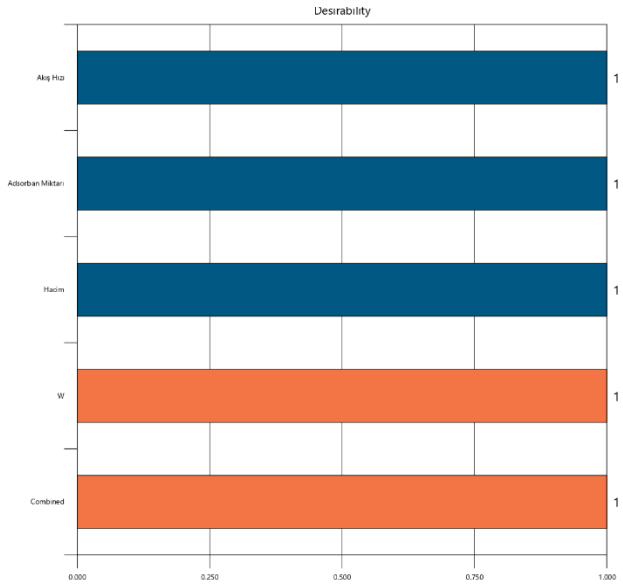
9.2.4. Sürekli sistemde optimizasyon çalışmaları

Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY giderimi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında, maksimum adsorpsiyon verimine ulaşmak için Çizelge 9.9'da belirtilen optimum koşullar seçilmiştir.

Çizelge 9.9. Sürekli sistemde MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu için %*W*'e göre seçilen optimum koşullar

Akış Hızı (mL/dk)	Adsorban miktarı (mg)	Hacim (mL)	Deneysel *W* (%)	Teorik *W* (%)
2,05	92,43	29,78	96,14	93,87

Çizelgedeki verilere göre belirtilen koşullarda elde edilen deneysel adsorpsiyon veriminin, teorik adsorpsiyon verimi ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Bu koşullara ait desirability grafiği, Şekil 9.31'de sunulmuştur.



Şekil 9.31. Sürekli sistemde %*W* için desirability grafiği

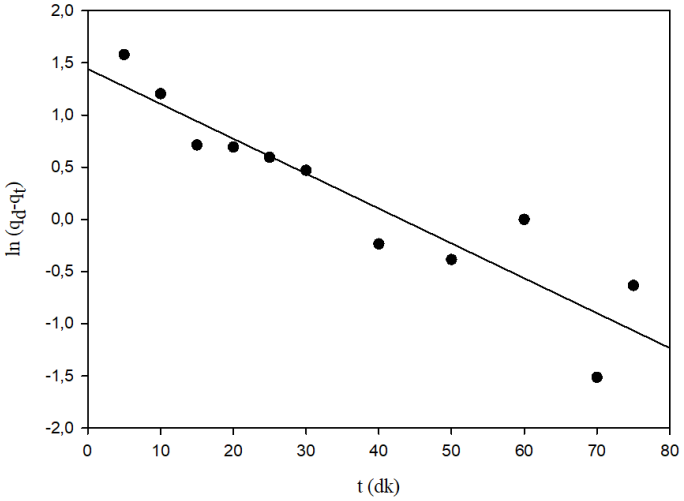
9.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu çalışmada, MnO_2 kaplı jeopolimer üzerine BKY boyarmaddesinin adsorpsiyonu kinetik modelleme ile de değerlendirilmiştir. Bu amaçla yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelleri kullanılmış, model grafikleri ve sabitler Şekil 9.32, 9.33 ve Çizelge 9.10'de sunulmuştur.

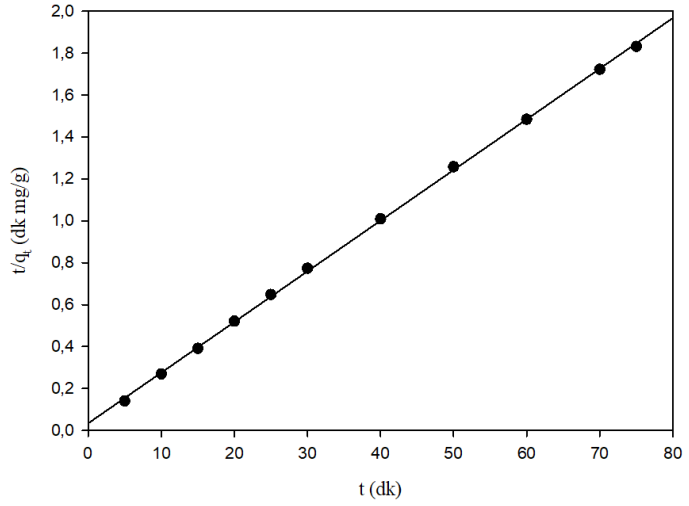
Yalancı-birinci-dereceden kinetik modelinin R^2 değeri düşük olup, hesaplanan q_d değeri deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Bu nedenle, adsorpsiyonun bu modelle açıklanamayacağı görülmüştür. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinin R^2 değeri ise 0,9997 olup bu modelden hesaplanan q_d değeri (41,36 mg/g) deneysel sonuca (40,44 mg/g) oldukça yakındır. Adsorpsiyonun daha çok yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Bu uyum, adsorpsiyon sürecinin kimyasal bir şekilde gerçekleştiğini düşündürmektedir (Handayani vd., 2024).

Çizelge 9.10. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonuna ait doğrusal kinetik model parametreleri

Yalancı-birinci-dereceden kinetik modeli		
k_1 **(1/dk)**	q_d **(mg/g)**	R_1^2
$3{,}34 \times 10^{-2}$	0,37	0,8490
Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli		
k_2 **($gmg^{-1}dk^{-1}$)**	q_d **(mg/g)**	R_2^2
$1{,}70 \times 10^{-2}$	41,36	0, 9997



Şekil 9.32. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY boyarmadde adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği.



Şekil 9.33. MnO_2 ile kaplı jeopolimer ile BKY boyarmadde adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği

9.4. Adsorpsiyon İzotermleri

BKY boyarmaddesinin MnO_2 ile kaplı adsorban üzerine adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile yapılmıştır. Langmuir modeline göre, tanecikler eşit enerji seviyesinde tek tabakalı olarak adsorbana bağlanır (Ofomaja ve Ho, 2008; Anjaneya vd., 2009).

İzoterm model grafikleri Şekil 9.34, 9.35 ve 9.36'da bu modellere ait parametreler ise Çizelge 9.11'de sunulmuştur.

Çizelge 9.11. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

Langmuir			**Freundlich**		
q_{maks} **(mol/g)**	K_L **(L/mol)**	R_L^2	n	K_F **((mol/g) (mol/L)$^{-1/n}$)**	R_F^2
$1{,}62\times10^{-4}$	$5{,}29\times10^{5}$	0,9725	3,23	$3{,}34\times10^{-3}$	0,9607

Dubinin–Radushkevich (D–R)			
q_{maks} **(mol/g)**	**β mol^2/kJ^2**	R_{D-R}^2	**E kJ/mol**
$6{,}51\times10^{-4}$	$2{,}32\times10^{-9}$	0,9774	14,69

Bu modellere ait izoterm modellemesi R^2 değerlerinin hepsi 0,95'in üzerindedir. Özellikle D-R modelinin R^2=0,9774 değeriyle adsorpsiyon sürecine en iyi uyum sağlayan model olduğu görülmektedir.

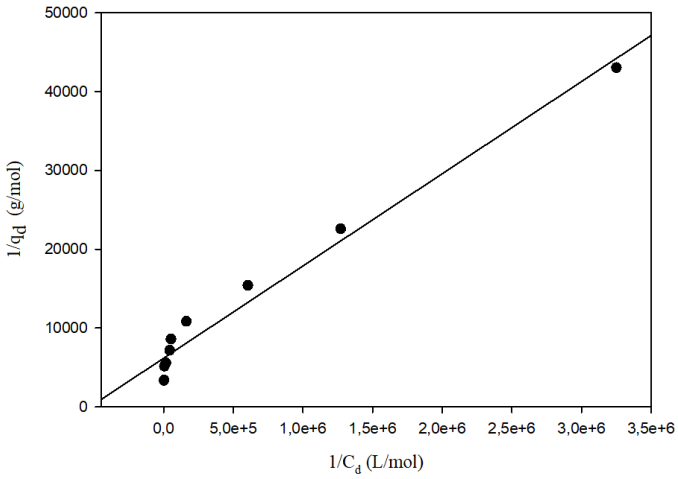
Yine R^2=0,9725 değeriyle, Langmuir modeli de adsorpsiyon sürecini oldukça iyi tanımlamaktadır. Geliştirilen adsorbanın tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ise $6{,}51\text{x}10^{-4}$ mol/g (272,97 mg/g) olarak hesaplanmıştır.

Yine R^2 değeri 0,9607 olan Freundlich izoterm modelinden elde edilen K_F değeri $3{,}34\times10^{-3}$((mol/g) $(mol/L)^{-1/n}$) olup, n değeri 3,23 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 1'den büyük olması, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve istemli olduğunu göstermektedir. n değerinin 1'den büyük olduğu durumlarda, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki etkileşimlerin güçlü ve etkili olduğu anlaşılır (Özcan ve Özcan, 2004; Hameed ve Rahman, 2008).

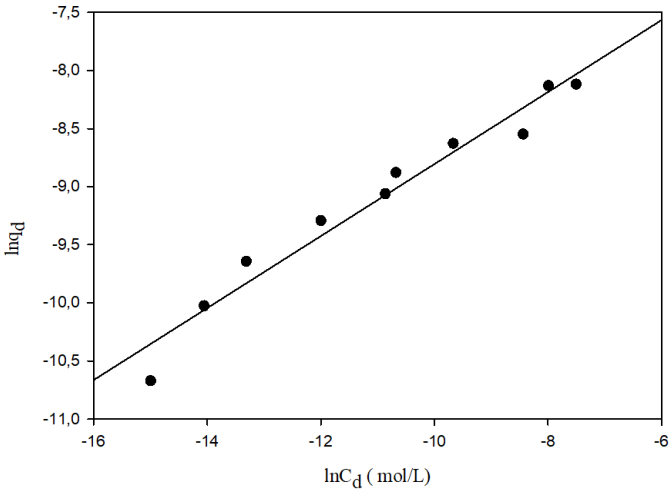
E değeri, adsorpsiyonun enerji değişimini ifade eder. Bu değerin 8-16 kJ/mol aralığında olması adsorpsiyon sürecinde kimyasal iyon değişimin varlığını kanıtlamaktadır. 8 kJ/mol'den küçük olması ise fiziksel adsorpsiyonu gösterir. Yüksek E değerleri, güçlü

adsorban-adsorbat etkileşimlerini ifade eder (Batool vd., 2023). D-R izotermi, ayrıca adsorpsiyon enerjilerinin dağılımı ve adsorban malzemenin gözenekliliği hakkında bilgi verir.

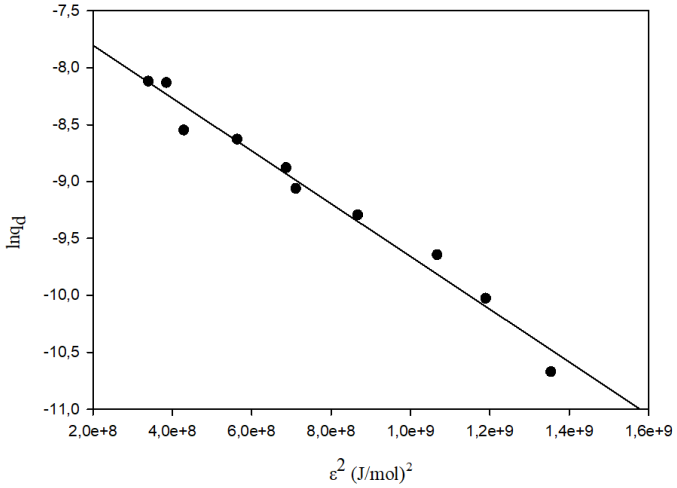
Çalışmada D-R izoterminden hesaplanan 14,69 kJ/mol'lük *E* değeri, adsorpsiyon mekanizmasında kimyasal iyon değişiminin etkili olabileceğini göstermektedir.



Şekil 9.34. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



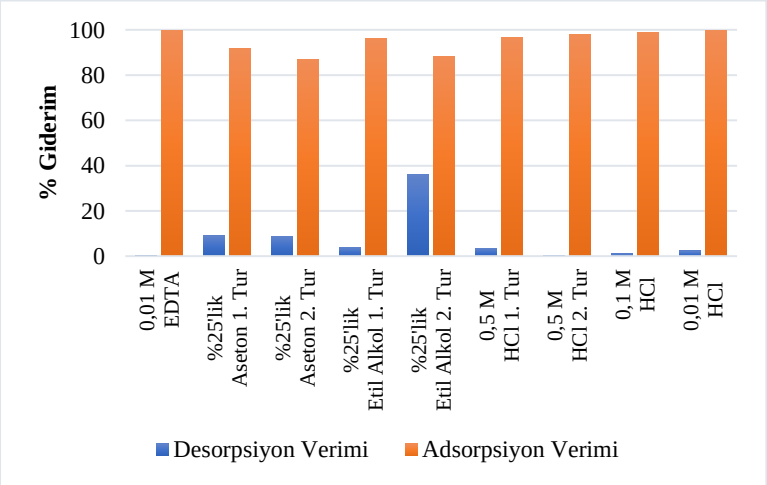
Şekil 9.35. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 9.36. BKY boyarmaddesinin MnO_2 kaplı jeopolimer ile adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

9.5. Desorpsiyon Çalışmaları

MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer tarafından adsorplanan BKY'nin desorpsiyon işlemi, Şekil 9.37'de gösterilen çözeltiler kullanılarak sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu desorpsiyon ajanlarının her birinin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsüne ait verimleri sunulmaktadır.

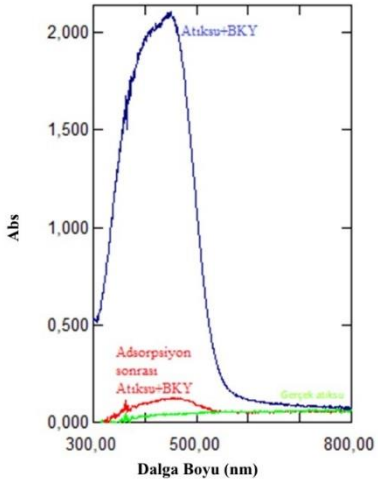


Şekil 9.37. MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer ile BKY giderimine ait adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri

İlk döngüde tam geri kazanım sağlanamaması, sonraki turlarda adsorpsiyon verimindeki azalmaya neden olmuştur. Etkili bir geri kazanım sağlanamaması adsorpsiyonda kimyasal etkileşimlerin baskınlığını düşündürmektedir. Jin vd. (2021) çalışmalarında, HCl çözeltisi kullanarak metilen mavisi (MM) yüklü jeopolimerin desorpsiyonunda başarılı sonuçlar elde edilmemiştir. Benzer şekilde, Uysal (2010), NaOH çözeltisi kullanarak asidik boyarmadde olan AK88 desorpsiyonunda, ikinci döngüden sonra yeterli verim elde edememiştir. Ayrıca, Robinson vd. (2002), çalışmalarında elma posası, arpa kabuğu ve mısır koçanı kullanarak reaktif boyarmaddeler Sibakron Kırmızısı, Mavisi ve Sarısı; Remazol Kırmızısı, Siyahı solvent A ve solvent B ile gerçekleştirdikleri desorpsiyon işlemlerinde düşük verim elde etmişlerdir. Bu bulgular, desorpsiyon süreçlerinde adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim türlerinin önemli bir rol oynadığını düşündürmektedir. Kimyasal etkileşimler, yüksek enerji gerektirir ve güçlü bağlar oluşturur, bu da desorpsiyonu zorlaştırır. Buna karşın, fiziksel etkileşimler daha düşük enerjiyle gerçekleşir ve zayıf bağlar oluşturur, bu da desorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Desorpsiyon verimini artırmak amacıyla, kimyasal etkileşimleri azaltan veya fiziksel etkileşimleri güçlendiren yeni yöntemler ve teknolojiler geliştirilmelidir. Bu yaklaşımlar, desorpsiyon işlemlerinde daha yüksek verim elde edilmesine katkı sağlayacaktır (Zhang vd., 2022).

9.6. Gerçek Atıksu Çalışması

Çalışmada kullanılan adsorban materyalin gerçek atıksu ortamındaki boyarmadde adsorpsiyon performansı, bir tekstil fabrikasından alınmış olan atıksu numunesi kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 9.38. MnO_2 kaplı jeopolimer ile BKY adsorpsiyonu öncesi ve sonrası gerçek atıksuya ait UV/GB spektrumları

Şekil 9.38'de yeşil renk ile belirtilmiş olan absorpsiyon spektrumundan da anlaşılacağı üzere atıksu örneği BKY boyarmaddesi içermemektedir. Bu nedenle, atıksu numunesine BKY derişimi 100 mg/L olacak şekilde boyarmadde ilave edilerek standart katma yöntemi uygulanmıştır. Şekil 9.38'den de görüldüğü gibi, boyarmadde katkılı atıksuya ait spektrumda 457 nm'deki BKY boyarmaddesine ait pik şiddeti, adsorpsiyon sonrası önemli ölçüde azalmıştır. Ayrıca, MnO_2 kaplı jeopolimerin BKY giderim performansının gerçek atıksu ortamında kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla hem kesikli hem de sürekli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 9.12'de sunulmuştur.

Çizelge 9.12. MnO_2 ile kaplı jeopolimerin gerçek atık sudan BKY adsorpsiyonu

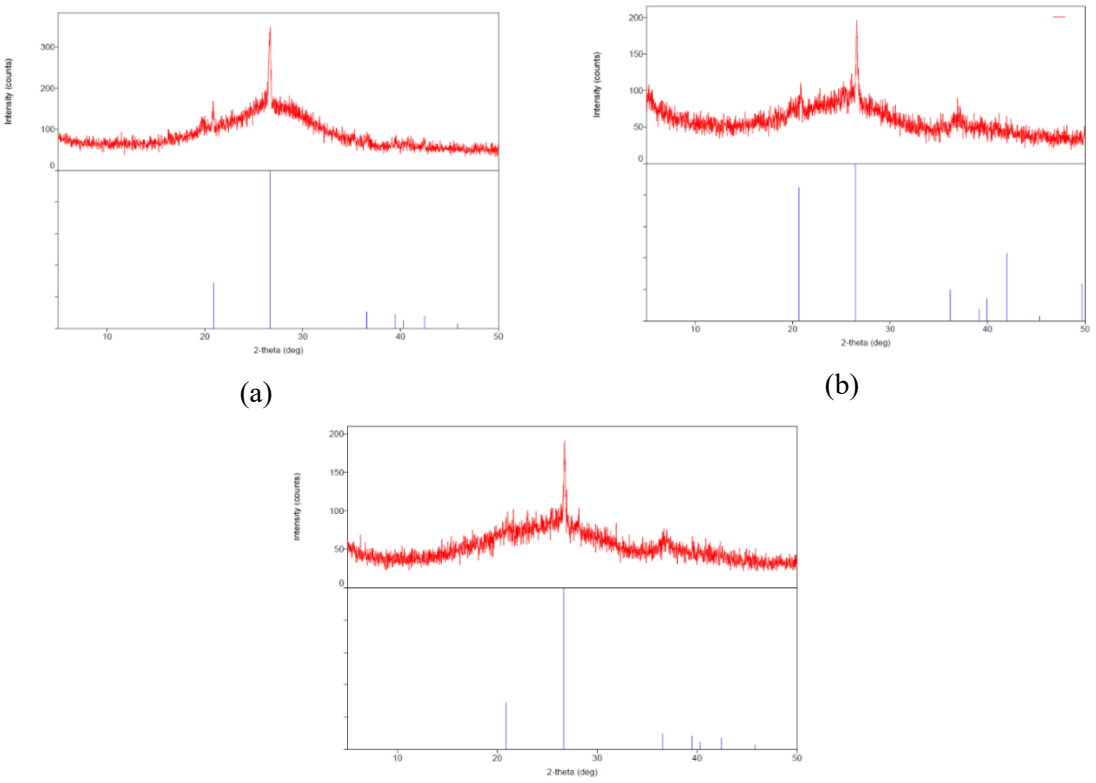
	% Giderim (Sentetik çözelti)	**% Giderim (Gerçek atıksu)**
Kesikli sistem	96,71	90,79
Sürekli sistem	93,87	92,22

Çizelgedeki veriler, sentetik çözelti ortamı ile kıyaslandığında gerçek atıksu koşullarında BKY giderim veriminde çok az düşüş olduğunu göstermektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının kompleks bileşiminden kaynaklandığı düşünülen bu düşüşe rağmen,

çalışmada sentezlenmiş olan MnO_2 kaplı jeopolimerin gerçek atıksu koşullarında da oldukça etkili bir renk giderim performansı sergilediğini söylemek mümkündür.

9.7. Karakterizasyon Çalışmaları

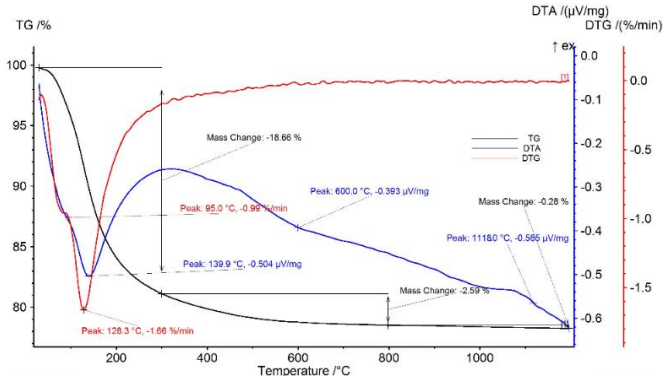
9.7.1. XRD analizi



Şekil 9.39. (a) Jeopolimere ait, (b) MnO_2 kaplı jeopolimere ait, (c) BKY yüklenmiş MnO_2 kaplı jeopolimere ait XRD grafikleri

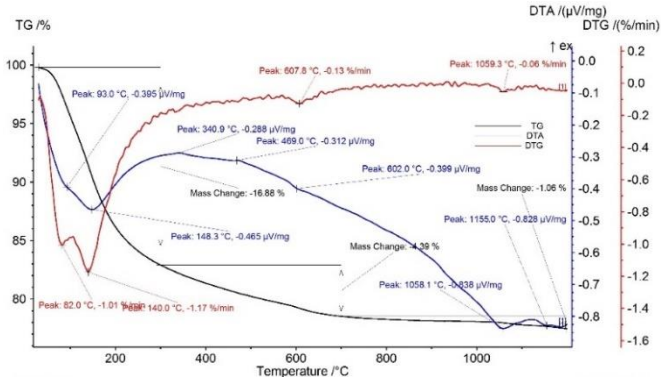
Jeopolimer, MnO_2 kaplı jeopolimer ve boyarmadde yüklenmiş MnO_2 kaplı jeopolimer numunelerin X ışınları kırınım analizi Şekil 9.39'da verilmiştir. MnO_2 ile kaplama ve takibinde adsorpsiyon işlemi sonucu yapıda herhangi bir değişim görülmemektedir. MKEJ, amorf bir yapıya sahip olup düşük miktardaki kuvars varlığı jeopolimer sentezinde kullanılan metakaolinden safsızlık olarak gelmektedir (De Rossi vd., 2019).

9.7.2. TG- DTA analizi



Şekil 9.40. Jeopolimere ait TG-DTA grafiği

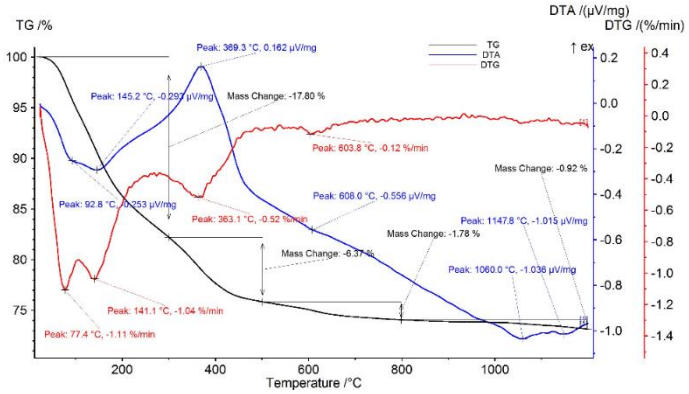
Şekil 9.40'ta, 200°C'den itibaren numunenin belirgin bir kütle kaybının ve toplamda %18,66'lık bir kayıp olduğunu göstermektedir. Bu, numunenin termal kararlılığının bu sıcaklıkta azaldığını ve bozunma sürecine girdiğini işaret eder. DTA analizi, 95,0°C, 139,9°C, 600,0°C ve 1118,0°C'de önemli tepkimeler olduğunu gösterir. Bu sıcaklıklardaki pikler, numunenin farklı sıcaklıklarda endotermik ve ekzotermik reaksiyon verdiğini belirtir. DTG eğrisi, 128,3°C, 139,9°C, 600,0°C ve 1118,0°C'de kütle kaybının hızlandığını gösterir (Chaudhary vd., 2015).



Şekil 9.41. MnO_2 kaplı jeopolimerin TG-DTA grafiği

Şekil 9.41'de, 200°C'den itibaren %16,88 oranında kütle kaybı olmuştur. Bu durum, numunenin bu sıcaklıktan sonra termal kararlılığının azaldığını gösterir. DTA analizi, 93,0°C, 340,9°C, 469,0°C, 607,8°C ve 1059,3°C'de belirgin tepkimeler olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sıcaklıklar, numunenin kimyasal değişimlere uğradığını gösterir. DTG analizi, 82,0°C, 148,3°C, 602,0°C ve 1155,0°C'de kütle kaybının hızlandığını ortaya koyar.

Bu, numunenin bu sıcaklıklarda önemli yapısal değişiklikler yaşadığını ifade eder (Gómez vd., 2007).



Şekil 9.42. MnO_2 kaplı jeopolimer BKY'ye ait TG-DTA grafiği

Şekil 9.42'de MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer ile BKY boyarmaddesi etkileşimi ve bu etkileşim sonucu meydana gelen kütle kayıpları termogravimetrik analiz (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılarak incelenmiştir. TG eğrisi, materyalin 77,4 °C ve 141,1 °C'de fiziksel olarak adsorbe olmuş suyun veya uçucu bileşenlerin buharlaşmasıyla kütle kaybının olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 603,8 °C ve 92,8 °C'de BKY'nin termal bozunması ve MnO_2'nin oksijen salımı gibi kimyasal reaksiyonlarla daha fazla kütle kaybı oluşmuştur. Jeopolimerin yapısındaki organik bileşiklerin yanması da kütle kaybına neden olmuş olabilir.

DTA eğrisi, 145,2 °C ve 369,3 °C'de ekzotermik tepkiler, 608,0 °C ve 1147,8 °C'de ise endotermik tepkiler gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu tepkiler, jeopolimerin ve kaplanmış MnO_2'nin yapısal değişimlerini işaret etmektedir.

Sonuç olarak, bu analizler MnO_2 kaplı jeopolimer ile BKY boyarmaddesi etkileşiminin termal kararlılığı ve adsorpsiyon-desorpsiyon özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak için kullanılmıştır. Bu bulgular, jeopolimerlerin ve kaplamaların endüstriyel uygulamalarda nasıl performans göstereceği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır (Gómez vd., 2007).

9.7.3. BET analizi

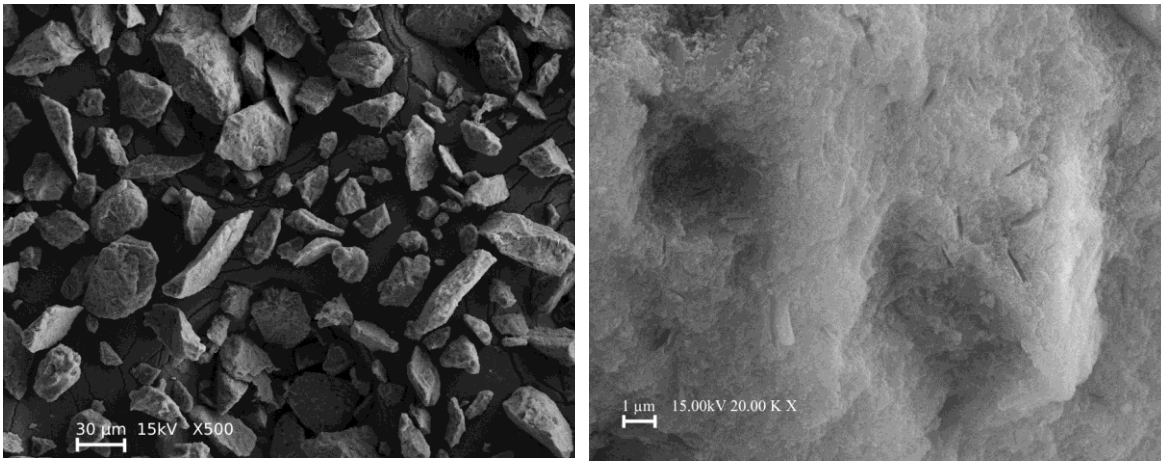
Çizelge 9.13. BET analiz sonuçları

	Yüzey alanı (m^2/g)	**Gözenek alanı (m^2/g)**	**Gözenek yarıçapı (nm)**	**Gözenek hacmi (cm^3/g)**	**Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)**
Jeopolimer	57,59	2,658	1,58	$6,60\times10^{-4}$	0,153
MnO_2 kaplı jeopolimer	103,95	17,353	2,09	$6,93\times10^{-3}$	0,183
MnO_2 kaplı jeopolimer + BKY	146,90	23,708	1,58	$9,22\times10^{-3}$	0,188

BET analizi sonuçlarına göre, jeopolimer ve MnO_2 kaplı jeopolimerlerin yüzey ve gözenek özelliklerinde önemli farklar gözlenmiştir. MnO_2 kaplı jeopolimer ve BKY yüklenmiş MnO_2 kaplı jeopolimerin de yüzey alanı ve gözenek alanı büyük ölçüde artmıştır. MnO_2 kaplaması sonrası jeopolimerin gözenek yarıçapı da artmıştır (Çizelge 9.13). Ancak, MnO_2 kaplı jeopolimer BKY örneğinde bu yarıçap, jeopolimerin değerine daha yakındır. Bu, MnO_2 kaplamasının gözenekleri genişlettiğini göstermektedir. Gözenek hacmi de MnO_2 kaplaması sonrası önemli bir artış göstermiştir (Barbosa vd., 2018).

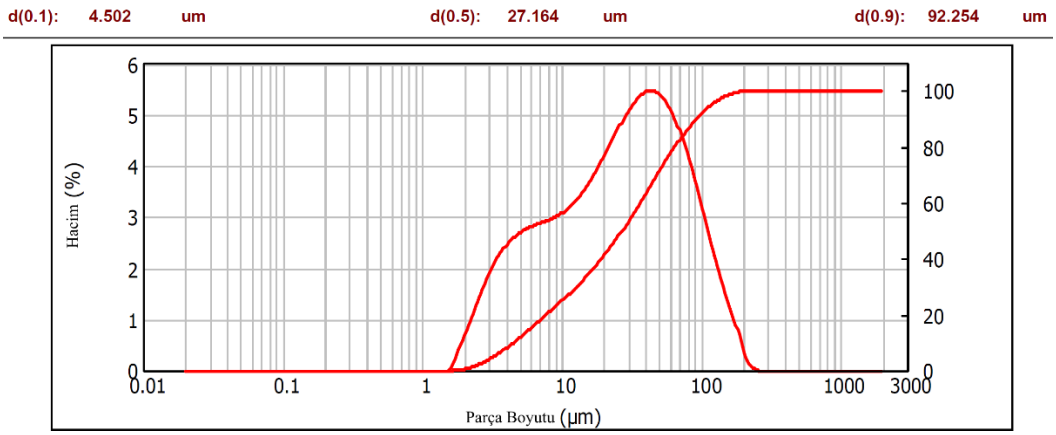
9.7.4. SEM-EDX analizi

Yıkanmış jeopolimer tozunun genel görüntüsü Şekil 9.43 (a)'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere MKEJ tozu 10-100 mikron aralığında düzensiz kırılmış tanelerden oluşmuştur. Nitekim tozun ortalama tane boyutu 27 mikron olarak ölçülmüştür (Şekil 9.44). Yüksek büyütmeler (Şekil 9.43 (b)) incelendiğinde ise yaklaşık 30 nanometre boyutunda jeopolimer çökeltileri görülmektedir.



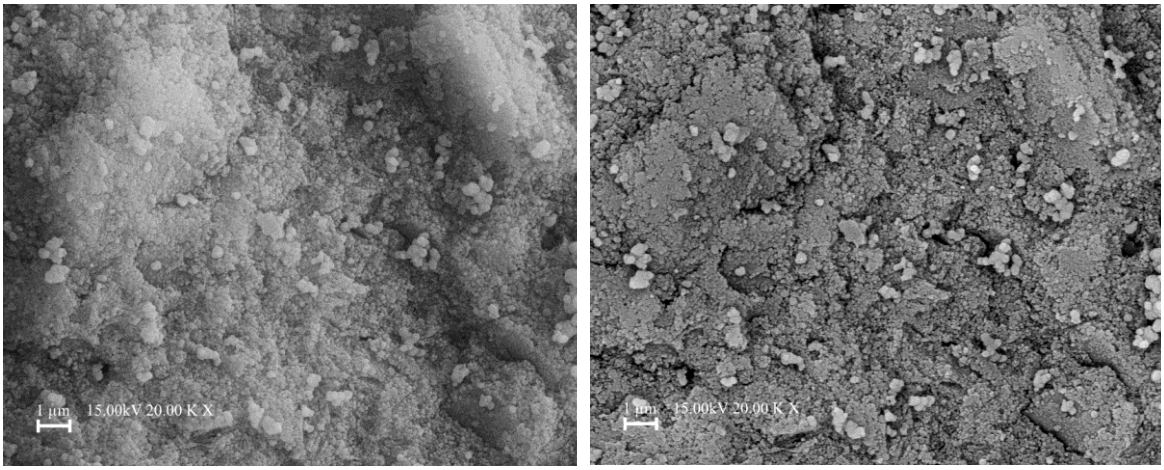
(a) (b)

Şekil 9.43. (a) Jeopolimerin SEM görüntüsü, (b) jeopolimerin büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 9.44. Jeopolimerin tanecik boyutu

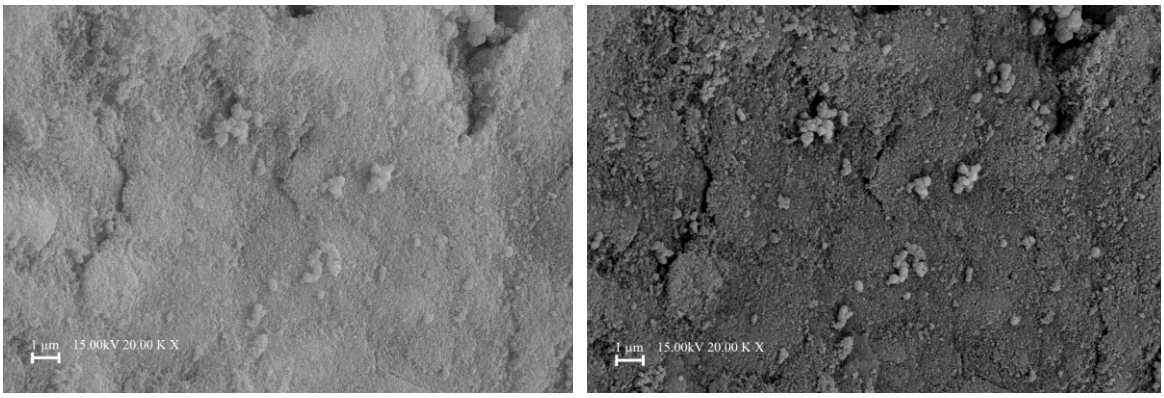
MnO_2 ile kaplı jeopolimerin ikincil elektron ve geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 9.45'te verilmiştir. Her iki fotoğraftan da görüldüğü üzere nano jeopolimer çökeltileri daha belirginleşmiştir. Yüzeyde yaklaşık 0,2-0,3 mikron boyutlarında ilave çökelen tanecikler az miktarda mevcut olup, yapılan EDX analizinde de bu taneciklerin manganca zengin olduğu ve bu bağlamda işlem sırasında çökelen MnO_2 çökelekleri olduğu söylenebilir. Öte yandan, manganın büyük çoğunluğu jeopolimer yapısı içerisine nüfus etmiş olup, özellikle Şekil 9.45 (b)'de görüldüğü gibi atom ağırlığına bağlı bir tanecik kontrastı olmaması, manganın yapıda iyonik formda olduğunu göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 9.45. MnO_2 kaplı jeopolimerin elektron (a) ve geri yansıyan elektron görüntüleri (b)

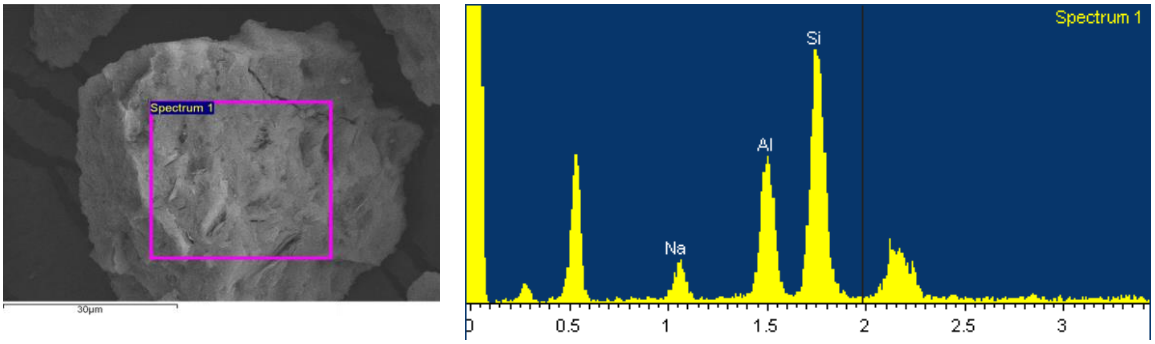
Boyarmadde adsorpsiyonu işlemi sonrası partikül yüzeyinin ikincil elektron ve geri yansıyan elektron görüntüleri sırasıyla Şekil 9.46 (a) ve Şekil 9.46 (b)'de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrası yüzey morfolojilerinde dikkate değer bir değişim olmamış olup, jeopolimer çökeltileri MnO_2 kaplı jeopolimer ile benzer karakterdedir.



(a) (b)

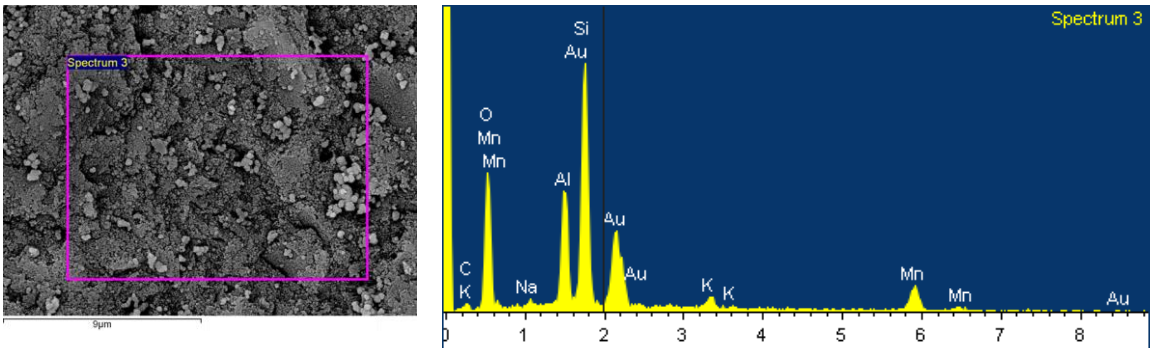
Şekil 9.46. MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY adsorpsiyonu işlemi sonrası partikül yüzeyinin ikincil elektron (a) ve geri yansıyan elektron (b) görüntüleri

Orijinal MKEJ yapısında Na_2O %12,86, Al_2O_3 %30,23 ve SiO_2 %56,91 şeklindedir. Yıkama işlemi sonrası EDX ile elde edilen yarı kantitatif analiz sonuçlarına göre MKEJ numunesinin içeriği Na_2O %4,35, Al_2O_3 %24,52 ve SiO_2 %71,13 (atomik yüzdeler açısından Na %7,78, Al %26,68 ve Si %65,54) olarak değişmiştir (Şekil 9.47). Suyla yıkayarak yapılan nötralizasyon işlemi sonrası önemli miktarda Na iyonu sistemden uzaklaştırılmıştır. Na iyonlarının önemli bir kısmının H iyonları ile yer değiştirdiği olasılık dahilinde değerlendirilmiştir.



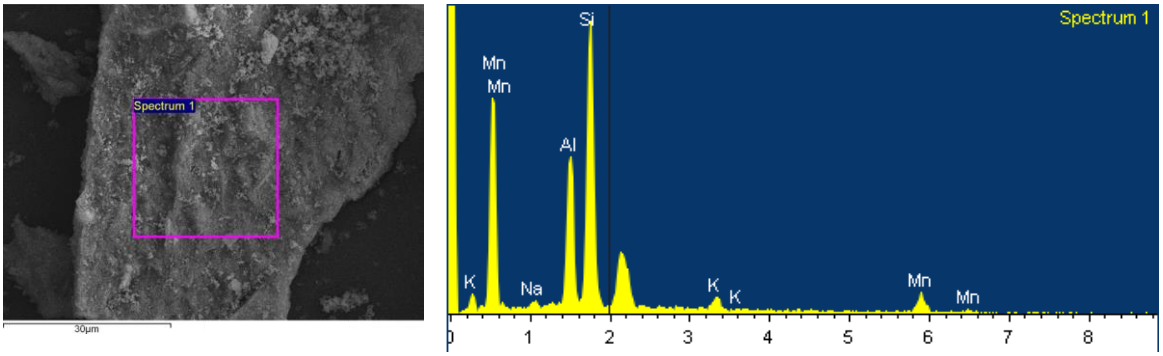
Şekil 9.47. Jeopolimere ait EDX elektron görüntüsü ve spektrumu

MnO_2 ile kaplanması sonrasında kompozisyon Na_2O %0,83, Al_2O_3 %18,17, SiO_2 %55,62, K_2O %2,57 ve MnO_2 %22,81 (atomik yüzeyler açısından Na %1,65, Al %21,95, Si %56,88, K %3,36 ve Mn %16,16) şeklinde hesaplanmıştır (Şekil 9.48). Buradan da görülmektedir ki yüklü miktarda mangan iyonları jeopolimer yapısına girmiştir. Şekil 9.45 (b)'de de görüldüğü üzere jeopolimer tanesi içinde MnO_2 çökeltilerin olmaması, manganın iyon formunda jeopolimer yapısı içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 9.48. MnO_2 kaplı jeopolimere ait EDX elektron görüntüsü ve spektrumu

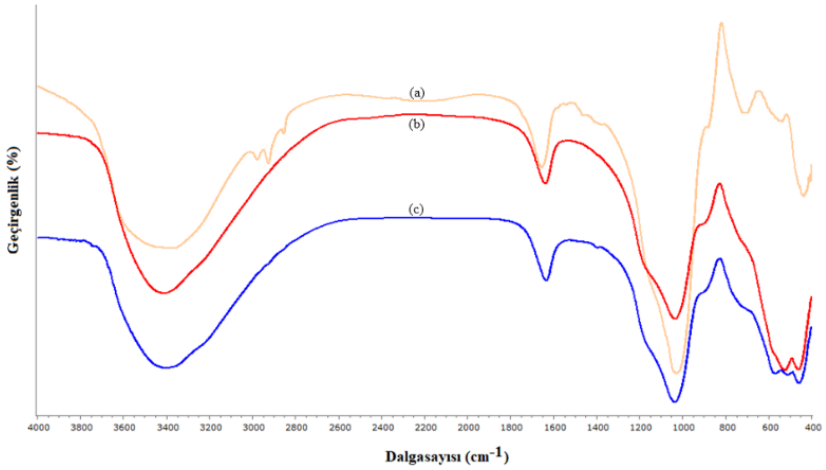
Boyarmadde adsorpsiyonu sonrası jeopolimer tanesinin kompozisyonu, yapılan EDX analizi ile Na_2O %0,98, Al_2O_3 %21,06, SiO_2 %60,63, K_2O %3,01 ve MnO_2 %14,33 (atomik yüzdeler açısından Na %1,88, Al %24,58, Si %59,94, K %3,79 ve Mn %9,80) olarak belirlenmiştir. (Şekil 9.49) Bu analizde görüldüğü üzere boyarmaddenin sorban yapısına katılmasıyla adsorpsiyon sonrası mangan miktarı bağıl olarak azalmıştır.



Şekil 9.49. MnO_2 kaplı jeopolimer ile BKY boyarmaddesine ait EDX elektron görüntüsü ve spektrumu

9.7.5. FTIR analizi

Geliştirilen adsorbanın fonksiyonel gruplarının boyarmadde adsorpsiyonundaki rolünü anlamak için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 9.50'de jeopolimer, MnO_2 kaplı jeopolimer ve BKY boyarmaddesi yüklenmiş MnO_2 ile kaplı jeopolimerin spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 9.50. (a) Jeopolimer, (b) MnO_2 ile kaplanmış jeopolimer ve (c) BKY yüklü MnO_2 ile kaplı jeopolimere ait FTIR spektrumları

Spektrumlar incelendiğinde, 3200-3600 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bantları, hidroksil (–OH) gruplarının ve adsorplanmış suyun varlığı ile, 1650 cm^{-1} civarındaki pikleri H–O–H eğilme titreşimleri ile, 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki pikleri Si–O–Si gerilme titreşimleri ile ilişkilendirmek mümkündür. Jeopolimerin spektrumunda; 500–720 cm^{-1} aralığında gözlenen pikleri Al–O–Si eğilme titreşimleri ile, 435 cm^{-1} de gözlenen piki ise

Si–O ve Al–O eğime titreşimleri ile açıklamak mümkündür (Akar vd., 2022; López vd., 2014).

Yüzeyinin MnO_2 ile kaplanmasından sonra jeopolimerin spektrumundaki bazı piklerde değişiklikler göze çarpmaktadır. Örneğin 3440 cm^{-1} civarındaki pikin 3410 cm^{-1} civarına, 1020 cm^{-1} civarındaki pikin 1035 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. Ayrıca yaklaşık 450–530 cm^{-1}'de Mn–O gerilme titreşimleri ile ilgili baskın bir pik de dikkat çekmektedir. Bu sonuçlar, mangan dioksit kaplama sürecinin sorban materyal yüzeyini değiştirdiğini göstermektedir. MnO_2 ile kaplamanın sorban materyal yüzeyinde neden olduğu benzer değişiklikler literatürde de bildirilmektedir (Akar vd., 2018; Luo vd., 2013; Wang vd., 2014).

Renk giderim sürecinden sonra da kaplama materyalin spektrumunda bazı değişiklikler gözlenmiştir. Bunlar; 3410 cm^{-1} civarındaki pikin 3400 cm^{-1} civarına kayması ve Mn–O ile ilişkilendirilen piklerde şiddet azalması şeklindedir. Bu bulgular da modifiye sorban ile hedef boyarmaddenin etkileşimini doğrulamaktadır.

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi, Türkiye ve dünya genelinde önemli bir sektördür. Ancak bu endüstri, çevresel kirlilik açısından değerlendirildiğinde, kullanılan hammaddeler, işlemler, teknolojiler ve kimyasallar nedeniyle karmaşık ve değişken bir yapıya sahiptir. Özellikle boyama işlemlerinden kaynaklanan atıksular, önemli miktarda kirletici madde içermektedir.

Bu çalışmada geliştirilen, MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY boyarmadde adsorpsiyon performansı BKY hedef boyarmaddesine yönelik incelenmiştir. Box-Behnken deney tasarımına göre yürütülen çalışmalarda pH, adsorban miktarı, temas süresi, akış hızı ve adsorban hacmi gibi parametreler optimize edilmiştir. Deneysel veriler, renk giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi açısından analiz edilmiştir. Hem kesikli hem de sürekli sistemde yüksek adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Deneyler pH'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerine belirgin bir etkisi olmadığını göstermiştir. Bu nedenle çalışma pH'ı olarak boyarmadde çözeltisinin orijinal pH değeri olan 6,0 seçilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kesikli sistemde belirlenen optimum koşullarda, en yüksek adsorpsiyon verimi ve kapasitesi sırasıyla %96,71 ve 40,28 mg/g olarak kaydedilmiştir. Sürekli sistemde ise bu değerler sırasıyla %96,14 ve 34,07 mg/g olarak tespit edilmiştir. Kesikli sistem, yüksek verim ve kapasite sunarak süreç optimizasyonunu kolaylaştırırken, sürekli sistem güvenilir performans ve endüstriyel uygulamalarda verimlilik sağlamaktadır. Bu çalışma, MnO_2 ile kaplı jeopolimerin endüstride kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla, gerçek atık su ortamında yüksek giderim verimi sağladığını ve bu nedenle alternatif bir adsorban potansiyeli taşıdığını göstermektedir. MnO_2 kaplı jeopolimerin Bismarck Kahverengi Y (BKY) boyarmaddesi için elde edilen desorpsiyon verileri, güçlü kimyasal etkileşimler nedeniyle beklenen verimin sağlanamadığını göstermektedir. Asitliği yüksek çözeltiler sorban yapısında modifikasyonlara ve boyarmadde yapısının bozulmasına neden olabilmekte ve bu durum desorpsiyon veriminin düşük olmasına yol açabilmektedir. Desorpsiyon verimini artırmak için kimyasal çözeltiler ve yenilikçi yöntemlerin araştırılması gerekmektedir.

MnO_2 ile kaplı jeopolimerin BKY boyarmaddesi giderim sürecine ilişkin yapılan çalışmalar, teorik ve deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin uyumlu olduğunu ortaya koymuştur. Kinetik modelleme çalışmaları, sürecin yalancı-ikinci-dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca, BKY'nin adsorpsiyon sürecinde en uygun izoterm modelinin D-R modeli olduğu Langmuir modelinin de sürece oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, adsorban ve adsorbat arasında güçlü kimyasal bağların oluştuğu ve yüksek enerji gerektiren bir süreç olduğu, adsorpsiyonun spesifik yüzey reaksiyonları ile karakterize edildiğini ve genellikle geri dönüşümsüz olduğunu ortaya koymaktadır. Adsorban yapısının detaylı karakterizasyon BET, TG-DTA, XRD, SEM-EDX ve FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, MnO_2 ile kaplı jeopolimerin atıksulardan BKY boyarmaddesini etkili bir şekilde adsorbe edebileceği belirlenmiştir. Önerilen materyalin yüksek adsorpsiyon verimiyle hedef boyarmaddeye yönelik etkili bir adsorban alternatifi olabileceğini ve farklı boyarmaddelerin giderimine yönelik kullanımı için de ışık tutan sonuçlar sunduğunu düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdulhafedh, A. (2024). Global Water Scarcity and Watershed Management Planning: A Case Study of Clear Lake, IOWA, USA. *Open Access Library Journal*, *11*(1), 1-14.

Ahamad, Z., Nasar, A. (2024). Polypyrrole-decorated bentonite magnetic nanocomposite: A green approach for adsorption of anionic methyl orange and cationic crystal violet dyes from contaminated water. *Environmental Research*, *247*, 118193.

Ajith, M. P., Aswathi, M., Priyadarshini, E., Rajamani, P. (2021). Recent innovations of nanotechnology in water treatment: A comprehensive review. *Bioresource technology*, *342*, 126000.

Akar, S. T., Çolo, H., Sayin, F., Kara, I., Akar, T. (2022). Parametric optimization of Cu (II) removal process by a metakaolin-based geopolymer: Batch and continuous process design. *Journal of Cleaner Production*, *366*, 132819.

Akar, S. T., Uysal, R. (2010). Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of CI Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *Chemical Engineering Journal*, *162*(2), 591-598.

Akar, S. T., Aslan, S., Akar, T. (2018). Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO_2 and its application potential for dye contaminated wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, *189*, 887-897.

Aktar, M. W., Paramasivam, M., Sengupta, D., Purkait, S., Ganguly, M., Banerjee, S. (2009). Impact assessment of pesticide residues in fish of Ganga river around Kolkata in West Bengal. *Environmental monitoring and assessment*, *157*, 97-104.

Alahmad, J., BiBi, A., Al-Ghouti, M. A. (2024). Application of TiO_2-loaded fly ash-based geopolymer in adsorption of methylene blue from water: Waste-to-value approach. *Groundwater for Sustainable Development*, *25*, 101138.

Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical reviews*, *112*(10), 5073-5091.

Ali, S. S., Elsamahy, T., Al-Tohamy, R., Sun, J. (2024). A critical review of microplastics in aquatic ecosystems: Degradation mechanisms and removing strategies. *Environmental Science and Ecotechnology*, 100427.

Al-Niaeem, H. S., Abdulwahid, A. A., Hanoosh, W. S. (2021, November). Removal of carcinogenic dyes congo red (CR) and Bismarck brown Y (BBY) by adsorption onto reusable hydrogels derived from acrylamide. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2063, No. 1, p. 012011). IOP Publishing.

Alrefaee, S. H., Aljohani, M. M., Alatawi, I. S., Sari, A. A., Alrashdi, K. S., Mogharbel, A. T., ... El-Metwaly, N. M. (2024). Tailoring magnetic La-MOF for efficient Brilliant blue FCF dye removal using Box-Behnken design optimization. *Journal of Molecular Liquids*, *401*, 124648.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., ... Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *231*, 113160.

Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Zularisam, A. W., Nasrullah, M. (2022). Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent–a review. *Cleaner Waste Systems*, *3*, 100051.

Amin, M. S., Ramadan, M., Mohsen, A., Sayed, M. A., Abu-Dief, A. M., Ahmed, H. A., Abdel-Aziz, A. M. (2024). Synthesis of multifunctional mesoporous geopolymer under hydrothermal curing: High mechanical resistance and efficient removal of methylene blue from aqueous medium. *Developments in the Built Environment*, *18*, 100460.

Andrade-Guel, M., Cabello-Alvarado, C. J., Cadenas-Pliego, G., Bartolo-Perez, P., Ávila-Orta, C. A. (2024). Amine-modified multi-walled carbon nanotubes/graphene nanoplatelets for adsorptive removal of rhodamine B. *Materials Chemistry and Physics*, *317*, 129157.

Angaru, G. K. R., Pal, C. A., Lingamdinne, L. P., Husain, Z. M., Kulkarni, R., Choi, Y. L., ... Chang, Y. Y. (2024). High-performance MnO_2 embedded fly ash zeolite applied for effective mineralization of bisphenol-A and sorption of congo red: Mechanism, real water application, and toxicity assessment. *Chemical Engineering Science*, *286*, 119700.

Anjaneya, O., Santoshkumar, M., Anand, S. N., Karegoudar, T. B. (2009). Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of Penicillium sp. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *63*(6), 782-787.

Aragaw, T. A., Bogale, F. M. (2021). Biomass-based adsorbents for removal of dyes from wastewater: a review. *Frontiers in Environmental Science*, *9*, 764958.

Asaithambi, P., Yesuf, M. B., Dagmiaw, S. M., Desta, W. M., Hussen, M., Beyene, D., ... Hariharan, N. M. (2024). Ozone assisted alternating current-electrocoagulation technique for color and COD removal with determination of electrical energy from industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, *350*, 127958.

Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Karthikeyan, D., Lee, Y. R. (2017). Effective photocatalytic degradation of anthropogenic dyes using graphene oxide grafting titanium dioxide nanoparticles under UV-light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *333*, 92-104.

Au, V. K. M. (2020). Recent advances in the use of metal-organic frameworks for dye adsorption. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 708.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, *97*(1-3), 219-243.

Badran, A. M., Utra, U., Yussof, N. S., Bashir, M. J. (2023). Advancements in Adsorption Techniques for Sustainable Water Purification: A Focus on Lead Removal. *Separations*, *10*(11), 565.

Bae, J. S., Freeman, H. S. (2007). Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the Daphnia magna. *Dyes and Pigments*, *73*(1), 81-85.

Bai, C., Colombo, P. (2018). Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics International*, *44*(14), 16103-16118.

Barbosa, T. R., Foletto, E. L., Dotto, G. L., Jahn, S. L. (2018). Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. *Ceramics International*, *44*(1), 416-423.

Bassam, A., Bassam, R., El Alouani, M., Rachdi, Y., Saufi, H., Belaaouad, S. (2024). Synthesis of geopolymer powder and beads based on red clay waste for the adsorption of methyl orange dye from aqueous solutions: Characterization, application of response surface methodology, and cost analysis. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *39*, 101575.

Batool, F., Kanwal, S., Kanwal, H., Noreen, S., Hodhod, M. S., Mustaqeem, M., ... Gaafar, A. R. Z. (2023). Ecofriendly Synthesis of Magnetic Composites Loaded on Rice Husks for Acid Blue 25 Decontamination: Adsorption Kinetics, Thermodynamics, and Isotherms. *Molecules*, *28*(20), 7124.

Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.

Bellaj, M., Aziz, K., El Achaby, M., El Haddad, M., Gebrati, L., Kurniawan, T. A., ... Aziz, F. (2024). Cationic and anionic dyes adsorption from wastewater by clay-chitosan composite: An integrated experimental and modeling study. *Chemical Engineering Science*, *285*, 119615.

Bhapkar, A. R., Bhame, S. (2024). A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 112553.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical engineering journal*, *157*(2-3), 277-296.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, *219*, 499-511.

Boyd, G. E., Myers Jr, L. S., Adamson, A. W. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. III. Performance of deep adsorbent beds under non-equilibrium conditions1. *Journal of the American Chemical Society*, *69*(11), 2849-2859.

Brahmi, A., Ziani, S., AitAli, S., Benkhaoula, B. N., Yu, Y., Ahouari, H., ... Luukkonen, T. (2024). Porous metakaolin geopolymer as a reactive binder for hydroxyapatite adsorbent granules in dye removal. *Hybrid Advances*, *5*, 100134.

Bulin, C., Xiong, Q., Zheng, R., Li, C., Ma, Y., Guo, T. (2024). High efficiency removal of methyl blue using phytic acid modified graphene oxide and adsorption mechanism. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *307*, 123645.

Candamano, S., Mazza, A., De Luca, P., Macario, A., Crea, F. (2021, June). Effective Removal of Industrial Textile Dye Using a Geopolymer-Based Adsorbent. In *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration* (pp. 111-113). Cham: Springer Nature Switzerland.

Cerna, K. D., Janairo, J. I., Promentilla, M. A. (2019). Development of nanosilver-coated geopolymer beads (AgGP) from fly ash and baluko shells for antimicrobial applications. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 268, p. 05003). EDP Sciences.

Chaker, H., Ameur, N., Saidi-Bendahou, K., Djennas, M., Fourmentin, S. (2021). Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO2. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(1), 104584.

Chen, K. H., Lai, Y. R., Hanh, N. T. D., Wang, S. S. S., Chang, Y. K. (2023). Breakthrough curve modeling and analysis for lysozyme adsorption by tris (hydroxymethyl) aminomethane affinity nanofiber membrane. *Membranes*, *13*(9), 761.

Chang, Y., Lai, J. Y., Lee, D. J. (2016). Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters: Research updated. *Bioresource technology*, *222*, 513-516.

Chao, L., Wang, Z., He, J. (2024). Photocatalytic Oxidation of Printing and Dyeing Wastewater by Foam Ceramics Loaded with Cu and N–TiO_2. *Catalysis Letters*, 1-10.

Chaudhary, R. G., Juneja, H. D., Pagadala, R., Gandhare, N. V., Gharpure, M. P. (2015). Synthesis, characterisation and thermal degradation behaviour of some coordination

KAYNAKLAR DİZİNİ

polymers by using TG–DTG and DTA techniques. *Journal of Saudi Chemical Society*, *19*(4), 442-453.

Chen, Y., Tang, J., Wang, S., Zhang, L., Sun, W. (2021). Bimetallic coordination polymer for highly selective removal of Pb (II): Activation energy, isosteric heat of adsorption and adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, *425*, 131474.

Chopra, L., Sharma, A., Chohan, J. S., Upadhyay, V. V., Singh, R., Sharma, S., ... Tag-Eldin, E. M. (2024). Synthesis and characterizations of super adsorbent hydrogel based on biopolymer, Guar Gum-grafted-Poly (hydroxyethyl methacrylate)(Gg-g-Poly (HEMA)) for the removal of Bismarck brown Y dye from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, *256*, 128518.

Cong, P., Cheng, Y. (2021). Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, *8*(3), 283-314.

Constapel, M., Schellenträger, M., Marzinkowski, J. M., Gäb, S. (2009). Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Water Research*, *43*(3), 733-743.

Cooper, P.F., 2007, Decentralised Sanitation Reuse: Concepts, System and Implementation, IWA Publishing, London, 661 p.

Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, *97*(9), 1061-1085.

Dai, X., Rao, J., Bao, Z., Li, K., Feng, L., Song, D., ... Zhang, Y. (2022). Magnetic double-core@ shell MnO_2@ NiFe@ DE as a multifunctional scavenger for efficient removal of tetracycline, anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, *628*, 769-783.

Davidovits, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, *37*(8), 1633-1656.

De Rossi, A., Simão, L., Ribeiro, M. J., Novais, R. M., Labrincha, J. A., Hotza, D., Moreira, R. F. P. M. (2019). In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin. *Materials Letters*, *236*, 644-648.

Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials*, *167*(1-3), 1-9.

Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A. W., Swiatkowski, A., Buczek, B. (2017). Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. *Chemical Engineering Journal*, *308*, 408-418.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Dhankhar, N., Kumar, J. (2023). Impact of increasing pesticides and fertilizers on human health: A review. *Materials Today: Proceedings*.

Dimbo, D., Abewaa, M., Adino, E., Mengistu, A., Takele, T., Oro, A., Rangaraju, M. (2024). Methylene blue adsorption from aqueous solution using activated carbon of spathodea campanulata. *Results in Engineering*, *21*, 101910.

Ding, Z., Li, W., Chen, Z., Wang, L., Huang, S., Evrendilek, F., ..., Liu, J. (2024). Microplastics as emerging contaminants in textile dyeing sludge: Their impacts on co-combustion/pyrolysis products, residual metals, and temperature dependency of emissions. *Journal of Hazardous Materials*, *466*, 133465.

Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. (Vol. 55, pp. 327-329).

Dursun, Ö. (2022). *Reactive Blue 3R ve Reactive Red P4BN tekstil boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden gideriminde balkabağı atıklarının adsorban olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi* (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Duxson, P., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. (2005). The effect of alkali metal type and silicate concentration on the thermal stability of geopolymers. *Joseph Davidovits. Geopolymers Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World. sl: Geopolymer Institute*, 189-194.

Duxson, P., Lukey, G. C., van Deventer, J. S. (2006). Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1–Physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *352*(52-54), 5541-5555.

Eshghabadi, F., Javanbakht, V. (2024). Preparation of porous metakaolin-based geopolymer foam as an efficient adsorbent for dye removal from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, *1295*, 136639.

Esmaeeli, A., Sarrafzadeh, M. H., Zeighami, S., Kalantar, M., Bariki, S. G., Fallahi, A., ... Ghaffari, S. B. (2023). A comprehensive review on pulp and paper industries wastewater treatment advances. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *62*(21), 8119-8145.

Espantaleon, A. G., Nieto, J. A., Fernandez, M., Marsal, A. (2003). Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, *24*(1-2), 105-110.

Ezzati, R. (2020). Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption. *Chemical Engineering Journal*, *392*, 123705.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, *57*(1), 385-470.

Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, *156*(1), 2-10.

Garg, U., Kaur, M. P., Jawa, G. K., Sud, D., Garg, V. K. (2008). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, *154*(1-3), 1149-1157.

Gómez, X., Cuetos, M. J., García, A. I., Morán, A. (2007). An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. *Journal of hazardous materials*, *149*(1), 97-105.

Graham, E. R., Thompson, J. T. (2009). Deposit-and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. *Journal of experimental marine biology and ecology*, *368*(1), 22-29.

Greluk, M., Hubicki, Z. (2011). Comparison of the gel anion exchangers for removal of Acid Orange 7 from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, *170*(1), 184-193.

Gulrajani, M. L. (2011). Disperse dyes. In *Handbook of textile and industrial dyeing* (pp. 365-394). Woodhead Publishing.

Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review. *Journal of environmental management*, *90*(8), 2313-2342.

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., ... , Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. *Dyes and pigments*, 13-29.

Hameed, B. H., Rahman, A. A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of hazardous materials*, *160*(2-3), 576-581.

Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of hazardous materials*, *158*(1), 65-72.

Han, L., Shan, C., Shuang, C., Xu, S., Zhou, Q., Ji, R., Pan, Y. (2024). Resistance of biological magnetic ion exchange resin to norfloxacin on the advanced treatment of wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *486*, 150881.

Han, Q., Zhang, P., Wu, J., Jing, Y., Zhang, D., Zhang, T. (2022). Comprehensive review of the properties of fly ash-based geopolymer with additive of nano-SiO_2. *Nanotechnology Reviews*, *11*(1), 1478-1498.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Handayani, T., Ramadhani, P., Zein, R. (2024). Modelling studies of methylene blue dye removal using activated corn husk waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic evaluation. *South African Journal of Chemical Engineering*, *47*, 15-27.

Hira, N. E., Lock, S. S. M., Shoparwe, N. F., Lock, I. S. M., Lim, L. G., Yiin, C. L., . .. Hassam, M. (2023). Review of adsorption studies for contaminant removal from wastewater using molecular simulation. *Sustainability*, *15*(2), 1510.

Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, *70*(2), 115-124.

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

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, *182*, 351-366.

Jamal, R., Zhang, L., Wang, M., Zhao, Q., Abdiryim, T. (2016). Synthesis of poly (3, 4-propylenedioxythiophene)/MnO_2 composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue. *Progress In Natural Science: Materials International*, *26*(1), 32-40.

Janik, M. J., Davis, R. J., Neurock, M. (2005). The relationship between adsorption and solid acidity of heteropolyacids. *Catalysis today*, *105*(1), 134-143.

Jiang, C., Wang, A., Bao, X., Ni, T., Ling, J. (2020). A review on geopolymer in potential coating application: Materials, preparation and basic properties. *Journal of Building Engineering*, *32*, 101734.

Jin, H., Zhang, Y., Wang, Q., Chang, Q., Li, C. (2021). Rapid removal of methylene blue and nickel ions and adsorption/desorption mechanism based on geopolymer adsorbent. *Colloid and Interface Science Communications*, *45*, 100551.

Johnson, P., Trybala, A., Starov, V., Pinfield, V. J. (2021). Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. *Advances in colloid and interface science*, *288*, 102340.

Kadıoğlu, E. N., Öztürk, H., Eroğlu, H. A., Akbal, F., Kuleyin, A., Özkaraova, E. B. (2024). Artificial neural network modeling of Fenton-based advanced oxidation processes for recycling of textile wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. J Nat Sci 4 (1): 22–26.

Kara, I., Tunc, D., Sayin, F., Akar, S. T. (2018). Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn (II) and Co (II) removal. *Applied clay science*, *161*, 184-193. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.027

KAYNAKLAR DİZİNİ

Kara, İ., Yilmazer, D., Akar, S. T. (2017). Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, *139*, 54-63.

Karagöz, R., Akar, S. T., Turkyilmaz, S., Celik, S., Akar, T. (2018). Process design and potential use of a regenerable biomagsorbent for effective decolorization process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *93*, 554-565.

Karimi, S., Yaraki, M. T., Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *107*, 535-553.

Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, *6*(4), 4676-4697.

Khan, K. A., Shah, A., Nisar, J., Haleem, A., Shah, I. (2023). Photocatalytic degradation of food and juices dyes via photocatalytic nanomaterials synthesized through green synthetic route: a systematic review. *Molecules*, *28*(12), 4600.

Khattab, T. A., Abdelrahman, M. S., Rehan, M. (2020). Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(4), 3803-3818.

Khulbe, K. C., Matsuura, T. (2018). Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied water science*, *8*, 1-30.

Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. (2004). Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environment international*, *30*(2), 235-248.

Koul, B., Yadav, D., Singh, S., Kumar, M., Song, M. (2022). Insights into the domestic wastewater treatment (DWWT) regimes: a review. *Water*, *14*(21), 3542.

Kumar, A., Jain, A. K. (2013). Adsorption of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Environmental Management, 123, 11-18.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W. H., Babel, S. (2006). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the total environment*, *366*(2-3), 409-426.

Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sagenannten adsorption geliöster stoffe, Kunglika Suenska vetenskapsakademiens, Handlingar 24, 1-39.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, *40*(9), 1361-1403.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Liang, J., Ning, X. A., Sun, J., Song, J., Lu, J., Cai, H., Hong, Y. (2018). Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *166*, 56-62.

Liang, L., Wang, Z., Li, J. (2019). The effect of urbanization on environmental pollution in rapidly developing urban agglomerations. *Journal of cleaner production*, *237*, 117649.

Lim, S., Kim, J. H., Park, H., Kwak, C., Yang, J., Kim, J., …. Lee, J. (2021). Role of electrostatic interactions in the adsorption of dye molecules by Ti_3C_2-MXenes. *RSC advances*, *11*(11), 6201-6211.

López, F. J., Sugita, S., Tagaya, M., Kobayashi, T. (2014). Metakaolin-based geopolymers for targeted adsorbents to heavy metal ion separation. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2(07), 16.

Lucas, M. S., Peres, J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. Journal of hazardous materials, 168(2-3), 1253-1259.

Luo, C., Wei, R., Guo, D., Zhang, S., Yan, S. (2013). Adsorption behavior of MnO_2 functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 225, 406-415.

Luukkonen, T., Heponiemi, A., Runtti, H., Pesonen, J., Yliniemi, J., Lassi, U. (2019). Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *18*(2), 271–297.

Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Tang, J., Crittenden, J. C. (2018). Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, *335*, 110-119.

MacKenzie, K. J. D. (2011, October). Inorganic polymers for environmental protection applications. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 18, No. 17, p. 172001). IOP Publishing.

Madhav, S., Ahamad, A., Singh, P., Mishra, P. K. (2018). A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. *Environmental Quality Management*, *27*(3), 31-41.

Mahbub, M. A., Mahmud, M. H., Ahona, M. J., Ahmed, T., Ashraf, S. M., Sultana, J. A., ... Islam, M. T. (2024). Chitosan as a cationizing agent in pigment dyeing of cotton fabric. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *7*, 100502.

Maleki, A., Mohammad, M., Emdadi, Z., Asim, N., Azizi, M., Safaei, J. (2020). Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, *13*(1), 3017-3025.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Mehta, A., Siddique, R. (2016). An overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials*, *127*, 183-198.

Mejbar, F., Miyah, Y., Benjelloun, M., Ssouni, S., Saka, K., Lahrichi, A., Zerrouq, F. (2024). High-performance of Cu@ eggshells for toxic dyes catalytic wet peroxide oxidation: Kinetics, design of experiments, regeneration, and cost analysis. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, *9*, 100572.

Merzouk, B., Gourich, B., Madani, K., Vial, C., Sekki, A. (2011). Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. *Desalination*, *272*(1-3), 246-253.

Mohamad, N., M. Salleh, N., Mahmud, H. N. M. E. (2024). Synthesis, characterization and analysis of conducting polymer composites toward dye adsorption. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, *29*(2), 127-145.

Mohanty, S. S., Kumar, A. (2021). Enhanced degradation of anthraquinone dyes by microbial monoculture and developed consortium through the production of specific enzymes. *Scientific reports*, *11*(1), 7678.

Muhammad, M. A., Balogun, E. O., Sallau, A. B., Chia, M. A., Shuaibu, M. N. (2024). Identification of novel laccase from cyanobacterium Microcystis flos-aquae and enhanced azo dye bioremediation potential. *Bioresource Technology*, *399*, 130587.

Najwa, I. N. A., Guerrero, P., de La Caba, K., Hanani, Z. N. (2020). Physical and antioxidant properties of starch/gelatin films incorporated with Garcinia atroviridis leaves. *Food Packaging and Shelf Life*, *26*, 100583.

Nguyen, D. V., Park, J., Lee, H., Han, T., Wu, D. (2024). Assessing industrial wastewater effluent toxicity using boosting algorithms in machine learning: A case study on ecotoxicity prediction and control strategy development. *Environmental Pollution*, *341*, 123017.

Ofomaja, A. E., Ho, Y. S. (2008). Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by Mansonia wood sawdust. *Bioresource technology*, *99*(13), 5411-5417.

Oktem, Y. A., Yuzer, B., Aydin, M. I., Okten, H. E., Meric, S., Selcuk, H. (2019). Chloride or sulfate? Consequences for ozonation of textile wastewater. *Journal of environmental management*, *247*, 749-755.

Olas, B., Białecki, J., Urbańska, K., Bryś, M. (2021). The effects of natural and synthetic blue dyes on human health: A review of current knowledge and therapeutic perspectives. *Advances in Nutrition*, *12*(6), 2301-2311.

Onyango, J., van Bruggen, J. J. A., Kitaka, N., Simaika, J., Irvine, K. (2024). Effects of combined nutrient and pesticide exposure on algal biomass, and Daphnia magna abundance. *Environmental Systems Research*, *13*(1), 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Oral, R., Meriç, S., De Nicola, E., Petruzzelli, D., Della Rocca, C., Pagano, G. (2007). Multi-species toxicity evaluation of a chromium-based leather tannery wastewater. *Desalination, 211*(1-3), 48-57.

Öden, M. K. (2015). Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi.

Özcan, A. S., Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science, 276*(1), 39-46.

Özdemir, İ. (2018). Yeni Geliştirilen Manyetik Montmorillonit Adsorbanı Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kadmiyum ve Bismark Kahverengisi Y Boyarmaddesinin Uzaklaştırılması [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=hcgrYffRbz0Z44UJEuLtwZZPy3pDf9quYrthklKTgIio3jTOVXdM_vcegLsNeHwl

Panda, L., Jena, S. K., Rath, S. S., Misra, P. K. (2020). Heavy metal removal from water by adsorption using a low-cost geopolymer. *Environmental Science and Pollution Research, 27*, 24284-24298. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08482-0

Pang, Y. L., Abdullah, A. Z. (2013). Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review. *Clean–Soil, Air, Water, 41*(8), 751-764.

Pouralinazar, F., Yunus, M. A. C., Zahedi, G. (2012). Pressurized liquid extraction of Orthosiphon stamineus oil: experimental and modeling studies. *The Journal of Supercritical Fluids, 62*, 88-95.

Purbasari, A., Ariyanti, D., Fitriani, E. (2023). Adsorption of methyl orange dye by modified fly ash-based geopolymer–characterization, performance, kinetics and isotherm studies. *Journal of Ecological Engineering, 24*(3).

Qu, X., Alvarez, P. J., Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research, 47*(12), 3931-3946.

Rápó, E., Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules, 26*(17), 5419.

Rekhate, C. V., Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review. *Chemical Engineering Journal Advances, 3*, 100031.

Ren, Z., Wang, L., Li, Y., Zha, J., Tian, G., Wang, F., ...Liang, J. (2022). Synthesis of zeolites by in-situ conversion of geopolymers and their performance of heavy metal ion removal in wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production, 349*, 131441.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of hazardous materials*, *187*(1-3), 1-23.

Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P. (2002). Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresource technology*, *84*(3), 299-301.

Russo, V., Hmoudah, M., Broccoli, F., Iesce, M. R., Jung, O. S., Di Serio, M. (2020). Applications of metal organic frameworks in wastewater treatment: a review on adsorption and photodegradation. *Frontiers in Chemical Engineering*, *2*, 581487.

Safarik, I., Horska, K., Svobodova, B., Safarikova, M. (2012). Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. *European Food Research and Technology*, *234*, 345-350.

Saha, P., Chowdhury, S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, *16*, 349-364.

Sarı, A., Tuzen, M., Soylak, M. (2007). Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials*, *144*(1-2), 41-46.

Saxena, S., Raja, A. S. M. (2014). Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues. In *Roadmap to sustainable textiles and clothing: eco-friendly raw materials, technologies, and processing methods* (pp. 37-80). Singapore: Springer Singapore.

Shaibur, M. R., Khatun, Y., Howlader, M., Islam, M. M., Rahman, M. W., Khan, A. S., Ambade, B. (2024). Determination of water quality and efficient removal of arsenic and iron from groundwater using mahogany fruit husk and banana peduncle charcoals. *Results in Engineering*, *22*, 102220.

Sharma, J., Sharma, S., Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, *45*, 101802.

Shu, D., Li, W., Han, B., An, F., Zhang, Y., Cao, S., Liu, R. (2024). Cleaner reactive dyeing with the recycled dyeing wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *12*(3), 113069.

Singh, B. J., Chakraborty, A., Sehgal, R. (2023). A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers. *Journal of Environmental Management*, *348*, 119230.

Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., ... Azizli, K. A. (2018). A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, *224*, 327-339.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Sylvain, T., Tamaguelon, H. D., Shikuku, V., Nana, A., Etoh, M. A., Rüscher, C., Etame, J. (2024). Elimination of malachite green from aqueous and saline water by laterite-derived Na-polyferrosialate and polyferrophosphosialate geopolymers: a comparative study. *Ceramics International*, *50*(4), 5982-5991.

Tahreen, A., Jami, M. S., Ali, F. (2020). Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, *37*, 101440.

Tao, J., Rappe, A. M. (2014). Physical Adsorption: Theory of van der Waals Interactions between particles and clean surfaces. *Physical Review Letters*, *112*(10), 106101.

Tian, Y., Wu, K., Lin, S., Shi, M., Liu, Y., Su, X., Islam, R. (2024). Biodegradation and decolorization of Crystal Violet dye by cocultivation with fungi and bacteria. *ACS omega*, *9*(7), 7668-7678.

Tkaczyk, A., Mitrowska, K., Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, *717*, 137222.

Ueno, R., Kuninori, M., Sumi, T., Sadeghian, R. B., Takata, Y., Iguchi, A., ... Yokokawa, R. (2023). Relationship between adsorption and toxicity of nephrotoxic drugs in microphysiological systems (MPS). *Micromachines*, *14*(4), 761.

Uğur, Ş. S., Karaboyacı, M., Boguniewicz-Zablocka, J. (2023). Influence of Cotton Bleaching Methods on the Parameters of Generated Textile Industrial Wastewater. *Sustainability*, *15*(21), 15592.

Ulutaş, Z. C., Koyuncu, D. D. E., Okur, M. (2024). Atık sulardan boyar madde giderimi için çeltik artıklarından karbon esaslı sorbentlerin hazırlanması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *39*(2), 1271-1284.

Umejuru, E. C., Street, R., Edokpayi, J. N. (2024). The application of synthesized geopolymer for the removal of cationic dye from industrial wastewater. *Results in Materials*, *22*, 100572.

Wang, J., Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment*, *704*, 135249.

Wang, Y., Zhang, X., He, X., Zhang, W., Zhang, X., Lu, C. (2014). In situ synthesis of MnO_2 coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue. *Carbohydrate polymers*, *110*, 302-308.

Wang, M., Shen, W., Yan, L., Wang, X. H., Xu, H. (2017). Stepwise impact of urban wastewater treatment on the bacterial community structure, antibiotic contents, and prevalence of antimicrobial resistance. *Environmental Pollution*, *231*, 1578-1585.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Xu, M., Dong, F., Zhang, Z., Shao, M., Wan, Y. (2024). A Novel Z-type 0D/2D BiOCl/NiAl-LDH heterojunction for photodegradation of multiple antibiotics in industrial wastewater: Degradation pathways and toxicity analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, *991*, 174543.

Xu, J., Li, M., Zhao, D., Zhong, G., Sun, Y., Hu, X., ... Sun, X. (2022). Research and application progress of geopolymers in adsorption: a review. *Nanomaterials*, *12*(17), 3002.

Yanardağ, D., Edebali, S. (2024). Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by ion exchange resins. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *14*(4), 5699-5710.

Yaseen, D. A., Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, *16*, 1193-1226.

Yousef, R., Qiblawey, H., El-Naas, M. H. (2020). Adsorption as a process for produced water treatment: A review. *Processes*, *8*(12), 1657.

Yusuf, M., Song, K., Geng, S., Fazhi, X. (2020). Adsorptive removal of anionic dyes by graphene impregnated with MnO_2 from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *595*, 124667.

Zhang, H., Xiong, C., Liu, F., Zheng, X., Jiang, J., Zheng, Q., Yao, C. (2014). Optimization of conditions for Cu (II) adsorption on D151 resin from aqueous solutions using response surface methodology and its mechanism study. *Water science and technology*, *69*(12), 2446-2451.

Zhang, M., Zhao, M., Zhang, G., Sietins, J. M., Granados-Focil, S., Pepi, M. S., ... Tao, M. (2018). Reaction kinetics of red mud-fly ash based geopolymers: Effects of curing temperature on chemical bonding, porosity, and mechanical strength. *Cement and Concrete Composites*, *93*, 175-185.

Zhang, W., Li, G., Yin, H., Zhao, K., Zhao, H., An, T. (2022). Adsorption and desorption mechanism of aromatic VOCs onto porous carbon adsorbents for emission control and resource recovery: recent progress and challenges. *Environmental Science: Nano*, *9*(1), 81-104. https://doi.org/10.1039/D1EN00929J