



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**Krom (VI) ve Metilen Mavisi Gideriminde
Adsorban Olarak Volkanik Tuf Kullanımı**

SEUD ALI HARUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

SEUD ALI HARUN tarafından hazırlanan “**Krom (VI) ve Metilen Mavisi Gideriminde Adsorban Olarak Volkanik Tüf Kullanımı**” adlı tez çalışması **11/12/2025** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği /~~oy çokluğu~~ ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Üye

Doç. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından **251016011** nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

SEUD ALI HARUN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Krom (VI) ve Metilen Mavisi Gideriminde
Adsorban Olarak Volkanik Tüf Kullanımı**

SEUD ALI HARUN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. HÜSEYİN DEVECİ

2025, 120 Sayfa

Jüri

Danışman Prof. Dr. HÜSEYİN DEVECİ

Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF

Doç. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA

Heksavalent krom (Cr (VI)) ve metilen mavisi (MB) gibi toksik kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması, çevre ve sağlık üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, doğal olarak bulunan ve uygun fiyatlı bir malzeme olan volkanik tüfün, sulu çözeltilerden Cr (VI) ve MB'nin giderilmesi için bir adsorban olarak potansiyeli araştırılmıştır. pH, zaman, adsorban miktarı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık gibi proses parametrelerini optimize etmek amacıyla modifiye edilmemiş (Normal), asitle modifiye edilmiş (AT) ve bazla modifiye edilmiş (BT) tüf kullanılarak kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) giderimi için pH=2, 20 ppm Cr (VI) konsantrasyonu, 0,1 g adsorban, 25 °C ve 60 dakika'lık optimum koşullarda, asitle modifiye edilmiş tüf en yüksek verimliliği (%25,01) göstermiştir. Optimum koşuldaki Cr (VI) giderimi için denge verileri Temkin izoterm modeline ($R^2=0,985$) uymuş ve proses kinetiği, hız sınırlayıcı adımın kemisorpsiyon olduğunu gösteren sözde-ikinci-derece model ($R^2=0,994$) ile uyumlu bulunmuştur. MB giderimi için 10 ppm MB konsantrasyonu, pH=5, 0,2 g adsorban, 25 °C ve 60 dakika'lık optimum koşulda, bazla modifiye edilmiş tüf maksimum verimlilik ve neredeyse tam giderim (%100) sergilemiştir. MB adsorpsiyon kinetiği de sözde-ikinci-derece modeli ($R^2=0,9989$) desteklemiş ve denge, tek tabakalı adsorpsiyonu işaret eden Langmuir izotermi ($R^2=0,992$) ile en iyi şekilde tanımlanmıştır. Taguchi optimizasyonu, Cr (VI) giderimi için pH ve başlangıç konsantrasyonunun (sırasıyla %47,18 ve %27,27 katkı) en önemli faktörler olduğunu, buna karşın MB gideriminde sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun (%47,74 ve %33,46 katkı) baskın olduğunu doğrulamıştır. SEM, XRD ve FTIR analizleri, kimyasal modifikasyonun alüminosilikat yapısını değiştirerek yüzey reaktivitesini artırdığını doğrulamıştır. Bu çalışma, volkanik tüfün katyonik boyalar ve anyonik ağır metalleri içeren atık su arıtma uygulamaları için umut verici ve düşük maliyetli bir adsorban olduğunu öne sürmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Heksavalent Krom, Kinetik, Metilen Mavisi, Taguchi, Volkanik Tüf*

ABSTRACT

MS THESIS

Removal of Hexavalent Chromium and Methylene Blue using Volcanic Tuff as An Adsorbent

SEUD ALI HARUN

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. HÜSEYİN DEVECİ

2025, 120 Pages

Jury
Advisor Prof. Dr. HÜSEYİN DEVECİ

Prof. Dr. Ahmet Özgür SAF

Doç. Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA

The removal of toxic pollutants such as hexavalent chromium (Cr (VI)) and methylene blue (MB) from aqueous solutions is of significant concern due to their harmful environmental and health effects. This study examined the potential of volcanic tuff, a naturally occurring and reasonably priced material, as an adsorbent for the removal of MB and Cr (VI) from aqueous solutions. To optimize process parameters such as pH, contact time, adsorbent dosage, initial adsorbate concentration, and temperature, batch adsorption experiments were carried out using unmodified (Normal), acid-modified (AT), and base-modified (BT) tuff. At optimum conditions (pH=2, 20 ppm Cr (VI), 0.1g adsorbent, 25 °C, 60 min), the acid-modified tuff demonstrated the highest efficiency (%25.01) for Cr (VI) removal. The equilibrium data fit the Temkin isotherm model ($R^2=0.985$), and the process kinetics were in accordance with the pseudo-second-order model ($R^2=0.994$), suggesting chemisorption as the rate-limiting step. At 10 ppm MB concentration, pH=5, 0.2 g adsorbent, 25 °C, and 60 min, the base-modified tuff demonstrated nearly total removal (%100) and maximum efficiency for MB adsorption. The pseudo-second-order model ($R^2=0.9989$) was also supported by the MB adsorption kinetics, and the Langmuir isotherm ($R^2=0.992$) best described the equilibrium, indicating monolayer adsorption. Taguchi optimization verified that pH and initial concentration were the most important factors for Cr (VI) removal (%47.18 and %27.27 contribution, respectively), whereas temperature and initial concentration dominated MB removal (%47.74 and %33.46). SEM, XRD and FTIR analyses verified that chemical modification increased surface reactivity by changing the aluminosilicate structure. Volcanic tuff is a reliable and promising low-cost adsorbent for wastewater treatment applications involving both cationic dyes and anionic heavy metals.

Keywords: Adsorption, Adsorption Isotherms, Hexavalent Chromium, Kinetics, Methylene Blue, Taguchi, Volcanic Tuff

ÖNSÖZ

Bana bu kıymetli akademik çalışmayı tamamlama azim ve gücünü bahşeden Yüce Allah'a sonsuz hamd ve şükürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgi ve birikimlerinden faydalanmaktan onur duyduğum, tez çalışmamın her aşamasında değerli görüşleri, rehberliği, engin hoşgörüsü ve sabrıyla bana yol gösteren kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye en derin saygı ve teşekkürlerimi arz ederim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında içten samimiyeti ve her türlü desteğiyle yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Gülcihan Güzel Kaya'ya en içten şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, daima yanımda olan ve bana tüm koşulları sağlayarak güç veren çok değerli anneme, babama, kardeşlerime ve bu süreçte moral ve motivasyon kaynakları olan tüm arkadaşlarıma sonsuz minnet ve teşekkürlerimi ifade ederim.

SEUD ALI HARUN
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Atık Suların Arıtma Yöntemleri	2
1.1.1 Kimyasal çöktürme	2
1.1.2 Koagülasyon	2
1.1.3 İyon değişimi	3
1.1.4 Membran ayırma.....	3
1.1.5 Elektrodializ (ED).....	4
1.1.6 Adsorpsiyon	5
1.2 Adsorban Malzemeler	6
1.2.1 Aktif karbon	6
1.2.2 Endüstriyel yan ürün	7
1.2.3 Doğal malzemeler	8
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1 Malzemeler	18
3.1.1 Kimyasallar	18
3.1.2 Çözeltiler.....	18
3.2 Yapılan Analizler	19
3.2.1 UV analizi	19
3.2.2 XRD Analizi	19
3.2.3 SEM Analizi	20
3.2.4 FTIR analizi	20
3.3 Yöntem.....	20
3.3.1 Tüf modifikasyonu.....	20
3.3.2 Cr (VI) ve MB giderim deneyleri	21
3.3.3 İzotermilerin çıkarılması ve sabitlerin belirlenmesi	24
3.3.4 Kinetik analiz.....	25
3.3.5 Taguchi optimizasyonu.....	26

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1 Cr (VI) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	30
4.1.1 Normal tüfle yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneyleri	30
4.1.2 Asitle modifiye edilmiş tüfle yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneyleri	39
4.1.3 Baz ile modifiye edilmiş tüfle yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneyleri.....	47
4.1.4 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH etkisinin karşılaştırılması	56
4.1.5 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zaman etkisinin karşılaştırılması.....	56
4.1.6 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tuf miktarının etkisinin karşılaştırılması	57
4.1.7 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisinin karşılaştırılması	58
4.1.8 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin karşılaştırılması.....	58
4.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları	59
4.2.1 Normal tüfle yapılan MB adsorpsiyon deneyleri.....	59
4.2.2 Asit ile modifiye edilmiş tüfle yapılan MB adsorpsiyon deneyleri	67
4.2.3 Baz ile modifiye edilmiş tüfle yapılan MB adsorpsiyon deneyleri	75
4.2.4 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine pH etkisinin karşılaştırılması	83
4.2.5 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine zaman etkisinin karşılaştırılması	84
4.2.6 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine tuf miktarının etkisinin karşılaştırılması	85
4.2.7 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonun etkisinin karşılaştırılması	85
4.2.8 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin karşılaştırılması.....	86
4.3 Cr (VI) Adsorpsiyonun İzoterm Çalışması	87
4.4 Cr (VI) Adsorpsiyon Kinetik Model Değerlendirmesi	91
4.5 MB Adsorpsiyonu için İzoterm Modelleri.....	93
4.6 MB Adsorpsiyonunun Kinetik Modelleri	95
4.7 Cr (VI) Adsorpsiyonu için Taguchi Optimizasyon Analizi.....	97
4.8 MB Adsorpsiyonu için Taguchi Optimizasyon Analizi	100
4.9 XRD Analizi	104
4.10 FTIR Analizi	107
4.11 SEM Analizi	110
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	112
5.1 Sonuçlar	112
5.2 Öneriler	114
KAYNAKLAR	115

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1. pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)	30
Şekil 4.2. Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)	32
Şekil 4.3. Tüf miktarın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)	34
Şekil 4.4. Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)	36
Şekil 4.5. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)	38
Şekil 4.6. pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)	39
Şekil 4.7. Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)	41
Şekil 4.8. Tüf miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)	43
Şekil 4.9. Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)	45
Şekil 4.10. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)	46
Şekil 4.11. pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT).....	48
Şekil 4.12. Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)	50
Şekil 4.13. Tüf miktarın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)	51
Şekil 4.14. Cr (VI) konsantrasyonu Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT).....	53
Şekil 4.15. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)	55
Şekil 4.16. pH'nın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT).....	60
Şekil 4.17. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT).....	62
Şekil 4.18. Tüf miktarın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT).....	63
Şekil 4.19. MB konsantrasyonu MB adsorpsiyonuna etkisi (NT).....	65
Şekil 4.20. Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT).....	66
Şekil 4.21. pH'nın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT).....	68
Şekil 4.22. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT).....	69
Şekil 4.23. Tüf miktarın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT).....	71
Şekil 4.24. MB konsantrasyonu MB adsorpsiyonuna etkisi (AT).....	72
Şekil 4.25. Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT).....	74
Şekil 4.26. pH'nın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT).....	75
Şekil 4.27. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)	77
Şekil 4.28. Tüf miktarın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT).....	79
Şekil 4.29. MB konsantrasyonu MB adsorpsiyonuna etkisi (BT).....	80
Şekil 4.30. Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)	82
Şekil 4.31. Optimum şartlardaki Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği. 88	
Şekil 4.32. Optimum şartlardaki Cr (VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği 88	
Şekil 4.33. Optimum şartlardaki Cr (VI) adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği 88	
Şekil 4.34. Cr (VI) adsorpsiyonu için sözde-birinci dereceden kinetik grafik (log(qe - qt) - t).....	91
Şekil 4.35. Cr (VI) adsorpsiyonu için sözde-ikinci dereceden kinetik grafik (t/qt - t) ... 92	
Şekil 4.36. Optimum şartlardaki MB adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği..... 93	
Şekil 4.37. Optimum şartlardaki MB adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği 94	
Şekil 4.38. MB adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden kinetik grafik 95	
Şekil 4.39. MB adsorpsiyonu için sözde ikinci dereceden kinetik grafik (t/qt-t)..... 96	
Şekil 4.40. Normal tüfün XRD desenleri	104
Şekil 4.41. Asidik tüfün XRD desenleri	105
Şekil 4.42. Basık tüfün XRD desenleri.....	106
Şekil 4.43. (a)Normal (b) Asidik (c) Basık tüfün FTIR spektrumu	107
Şekil 4.44. (a) Asidik tüfün Cr (VI) adsorpsiyonu sonrası (b) Basık tüfün MB adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumu	108
Şekil 4.45. (a) Normal (b) Asidik (c) Basık tüfün SEM görüntüleri	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Cr (VI) giderimi için seçilen kontrol edilebilir faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri.....	27
Çizelge 3.2. MB giderimi için seçilen kontrol edilebilir faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri.....	27
Çizelge 3.3. Cr (VI) adsorpsiyonu için L ₁₆ dizilimine göre belirlenen koşullar	27
Çizelge 3.4. MB adsorpsiyonu için L ₁₆ dizilimine göre belirlenen koşullar	28
Çizelge 4.1. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (NT)	30
Çizelge 4.2. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (NT)	32
Çizelge 4.3. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tuf miktarının etkisi (NT)	34
Çizelge 4.4. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine Cr (VI) konsantrasyonunun etkisi (NT)	35
Çizelge 4.5. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (NT)	37
Çizelge 4.6. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (AT)	39
Çizelge 4.7. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (AT)	41
Çizelge 4.8. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tuf miktarın etkisi (AT)	43
Çizelge 4.9. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine Cr (VI) konsantrasyonun etkisi (AT)	44
Çizelge 4.10. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (AT)	46
Çizelge 4.11. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (BT)	48
Çizelge 4.12. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (BT)	50
Çizelge 4.13. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tuf miktarın etkisi (BT)	51
Çizelge 4.14. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine Cr (VI) konsantrasyonun etkisi (BT)	53
Çizelge 4.15. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (BT)	54
Çizelge 4.16. MB adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (NT)	60
Çizelge 4.17. MB adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (NT)	61
Çizelge 4.18. MB adsorpsiyonu üzerine tuf miktarın etkisi (NT)	63
Çizelge 4.19. MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonu etkisi (NT)	64
Çizelge 4.20. MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (NT)	66
Çizelge 4.21. MB adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (AT)	67
Çizelge 4.22. MB adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (AT)	69
Çizelge 4.23. MB adsorpsiyonu üzerine tuf miktarın etkisi (AT)	71
Çizelge 4.24. MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonu etkisi (AT)	72
Çizelge 4.25. MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (AT)	73
Çizelge 4.26. MB adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (BT)	75
Çizelge 4.27. MB adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (BT)	77
Çizelge 4.28. MB adsorpsiyonu üzerine tuf miktarının etkisi (BT)	79
Çizelge 4.29. MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonu etkisi (BT)	80
Çizelge 4.30. MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (BT)	82
Çizelge 4.31. Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin sabitleri ve R ² değerleri	89
Çizelge 4.32. Cr (VI) adsorpsiyonu için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik parametreleri	91
Çizelge 4.33. MB Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermlerinin sabitleri ve R ² değerleri	94
Çizelge 4.34. MB adsorpsiyonu için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik parametreleri	96
Çizelge 4.35. Cr (VI) adsorpsiyonu için L ₁₆ dizilimine göre belirlenen koşullarda elde edilen %Ads ve S/N değerleri	98

Çizelge 4.36. Cr (VI) adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullarda elde edilen (M) Faktör/Seviye değerleri	98
Çizelge 4.37. Cr (VI) adsorpsiyonun Taguchi optimizasyonu göre elde edilen optimum parametreler	99
Çizelge 4.38. Cr (VI) giderme verimliliğine her bir parametrenin katkı yüzdesi	99
Çizelge 4.39. MB adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre elde edilen %Ads ve S/N değerleri	101
Çizelge 4.40. MB adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre elde edilen (M) Faktör/Seviye değerleri	101
Çizelge 4.41. MB adsorpsiyonun Taguchi optimizasyonu göre elde edilen optimum parametreler	102
Çizelge 4.42. MB giderme verimliliğine her bir parametrenin katkı yüzdesi	102



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%Ads: Adsorpsiyon Yüzdesi

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C₀: Başlangıç Adsorbent konsantrasyon (mg/L)

k₁: sözde birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (dk⁻¹)

k₂: sözde ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g mg⁻¹dk⁻¹)

η :S/N Oranı

ρ_F : Faktörlerin Yüzdelik Katkisi

Kısaltmalar

AC: Aktif Karbon

AT: Asitle Modifiye Edilmiş Tüf

BT: Bazla Modifiye Edilmiş Tüf

Cp: klinoptilolit

CPC: Setilpiridinyum Klorür

Cr (VI): Hexavalent Krom

DR: Dubinin-Radushkevich

ED: Elektrodializ

FTIR: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi

HDTMA: Hekzadesiltrimetil Amonyum Bromür

IARC: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı

MB: Metilen Mavisi

NT: Normal Tüf

ODTMA: Okta Desiltrimetil Amonyum

RO: Ters Ozmoz

SEM: Taramalı Elektron Mikroskop

S/N: Sinyal-gürültü

UF: Ultrafiltrasyon

UV: Ultraviyole

XRD: X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atık su kirliliği organik (boyalar, fenoller, pestisitler vb.) veya inorganik kirleticilerin (ağır metaller, nitratlar, fosfatlar vb.) çevreye atılmasından kaynaklanmaktadır. Endüstrilerden arıtılmadan ve/veya ön işleme tabi tutulmadan atık suyun salınması çevre kirliliği/sağlığı açısından önemli bir sorun oluşturmaktadır. Çeşitli çevre kirleticileri arasında ağır metaller ve boya içeren atık sular, biyolojik olarak parçalanmamaları, güçlü oksidasyon kabiliyetleri ve yüksek toksisiteleri nedeniyle insan sağlığına, fauna ve flora ve su ekosistemine zarar vermektedir (Pattarith ve ark., 2023).

Ağır metaller arasında krom ve bileşikleri metal kaplama, boyalar, pigmentler, mürekkepler, cam, seramik, krom tabaklama, tekstil boyama, ahşap koruma endüstrileri ve yapıştırıcılar gibi birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden çıkan atık sular, 10-1000 mg/L arasında değişen farklı konsantrasyonlarda krom Cr (VI) içerebilmektedir. Cr (VI) 1982 yılında IARC (Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı) tarafından önemli kromozomal sapmalara neden olan DNA transkripsiyon sürecini değiştiren güçlü bir kanserojen madde olarak kabul edilmiştir.

Günümüzde sıvı endüstriyel atıklarla ilgili mevzuat, özellikle gelişmiş ülkelerde daha ciddi şekilde uygulanmakta olup herhangi bir atık suyun çevreye salınmadan önce arıtılmasını gerektirmektedir (Yalçın ve ark., 2022). ABD Çevre Koruma Ajansı içme suyundaki Cr (VI) seviyelerinin 0,1 mg/L olması gerektiğini önermektedir. Sonuç olarak, endüstriyel atık sudan Cr (VI)'nın uzaklaştırılması büyük ilgi gören bir araştırma konusu haline gelmiştir (Gupta ve Babu, 2008).

Metilen mavisi (MB), moleküler formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olan ve moleküler ağırlığı 355,89 g/mol olan katyonik bir organik boyadır. Ayrıca metiltiyoninyum veya tetrametiltiyonin klorür olarak da adlandırılır. Metilen mavisi boyası tekstil, baskı, plastik, kağıt, ilaç ve tıbbi endüstrilerde kullanılır ve toksisitesi ve biyolojik olarak parçalanmaması nedeniyle tehlikeli olarak kabul edilmektedir (Chouchane ve ark., 2024).

Metilen mavisi çok tehlikeli olmasa da bazı zararlı etkilere neden olabilir. Metilen mavisine akut maruz kalma, insanlarda kalp atış hızının artmasına, kusmaya, şoka, Heinz cisimcik oluşumuna, siyanoza, sarılığa, quadriplejiye ve doku nekrozuna neden olmaktadır (Kumar ve ark., 2005).

1.1 Atık Suların Arıtma Yöntemleri

Atık sulardan Cr (VI)'yı ve metilen mavisini gidermek için kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, membran ayırma, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyaliz gibi çeşitli arıtma yöntemleri mevcuttur (Gupta ve Babu, 2010).

1.1.1 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, nispeten basit ve ucuz olduğu için etkilidir ve endüstride en yaygın kullanılan işlemlerden biridir (Ku ve Jung, 2001). Çöktürme proseslerinde kimyasallar ağır metal iyonlarıyla reaksiyona girerek çözünmeyen çökeltiler oluşturur. Oluşan çökeltiler sedimentasyon veya filtrasyon yoluyla sudan ayrılabilir. Arıtılan su daha sonra boşaltılır ve uygun şekilde deşarj edilir veya yeniden kullanılır. Geleneksel kimyasal çöktürme prosesleri hidroksit çöktürme ve sülfid çöktürmeyi içerir (Fu ve Wang, 2011).

Avantajlarına rağmen kimyasal çöktürme, metalleri deşarj için kabul edilebilir bir seviyeye indirmek için büyük miktarda kimyasal gerektirir (Jüttner ve ark., 2000). Diğer dezavantajları ise daha fazla arıtma gerektiren aşırı çamur üretimi, çamur bertarafının artan maliyeti, yavaş metal çökmesi, zayıf çökme, metal çökeltilerinin toplanması ve çamur bertarafının uzun vadeli çevresel etkileridir (Yang ve ark., 2001).

1.1.2 Koagülasyon

Koagülasyon, ağır metallerle yüklü atık suyu arıtmak için kullanılabilir. Esas olarak koagülasyon süreci bir koagülant ekleyerek koloidal parçacıkları dengeleştirir ve tortulaşmaya neden olur. Parçacık boyutunu artırmak için koagülasyonun ardından kararsız parçacıkların hacimli flokülere flokülasyonu devam eder. Bu teknik için genel yaklaşım pH ayarlamasını içerir ve parçacıklar arasındaki itici kuvvetleri yenmek için koagülant olarak ferrik/alum tuzlarının eklenmesini içerir (Shammas, 2004).

Flokülasyon, polimerlerin floklar arasında köprüler oluşturması ve partikülleri büyük aglomeralar veya kümeler halinde bağlamasıdır. Askıdaki partiküller daha büyük partiküller halinde floküle edildikten sonra genellikle filtrasyon, süzme veya yüzdürme yoluyla uzaklaştırılabilir veya ayrılabilir (Fu ve Wang, 2011).

Avantajlarına rağmen, koagülasyon-flokülasyonun kimyasal tüketimi nedeniyle yüksek işletme maliyeti gibi sınırlamaları vardır. Koagülasyon-flokülasyondan üretilen artan çamur hacmi, atık su arıtımı için küresel bir strateji olarak benimsenmesini engelleyebilir. Bu, ağır metallerin çevreye sızmasını önlemek için toksik çamurun stabilize bir ürüne dönüştürülmesi gerektiği gerçeğine bağlanabilir (Ayoub ve ark., 2001).

1.1.3 İyon değişimi

İyon değişimi, ağır metallerle yüklü atık sular için dünya çapında en sık uygulanan işlemlerden biridir. İyon değişiminde, katı ve sıvı fazlar arasında iyonların geri dönüşümlü bir değişimi meydana gelir; burada çözünmeyen bir madde (reçine) bir elektrolitik çözeltiden iyonları uzaklaştırır ve reçinenin herhangi bir yapısal değişimi olmadan kimyasal olarak eşdeğer miktarda benzer yüke sahip diğer iyonları serbest bırakır. İyon değişimi ayrıca inorganik atıklardan değerli ağır metalleri geri kazanmak için de kullanılabilir. Yüklenen reçine ayrıldıktan sonra, metal uygun reaktiflerle yıkama yoluyla daha konsantre bir formda geri kazanılır (Dąbrowski ve ark., 2004).

İyon değişim prosesleri, yüksek arıtma kapasitesi, yüksek giderim verimliliği ve hızlı kinetik gibi birçok avantajı nedeniyle atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

Bu avantajlara rağmen, iyon değişimi ağır metallerle yüklü atık suların arıtılmasında bazı sınırlamalara da sahiptir. İyon değişiminden önce, atık sudan askıda katıların uzaklaştırılması gibi ikincil atık sular için uygun ön arıtma sistemleri gereklidir. Ayrıca, tüm ağır metaller için uygun iyon değiştirici reçineler mevcut değildir ve işletme maliyeti yüksektir (Ahmed ve ark., 1998).

1.1.4 Membran ayırma

Membran ayırma, orta düzeyde çalışma koşullarında fiziksel bir ayırmayı temsil ettiği için düşük çevresel kirlenici emisyonları gibi önemli avantajlara sahiptir. Membran filtrasyonunun atık sudan hedef kirlenicileri uzaklaştırma yeteneğine rağmen, sınırlamaları büyük enerji tüketimi nedeniyle maliyetli arıtma maliyetlerine atfedilir. Ayrıca, 100 mg/L'nin üzerinde konsantrasyonlara sahip ağır metaller nedeniyle kirlenmiş atık suyu arıtmak için uygun maliyetli değildirler. Ultrafiltrasyon (UF) ve ters ozmoz, membran ayırma tekniklerinin türleridir.

Ultrafiltrasyon (UF), gözenek boyutu (5-20 nm) ve ayırıcı bileşiklerin moleküler ağırlığı (1.000-100.000 Dalton) temelinde ağır metalleri, makromolekülleri ve askıda katı maddeleri inorganik çözeltilerden ayırmak için geçirgen membran kullanır. Bu benzersiz özellikler, UF'nin, membranın gözenek boyutundan daha büyük bir boyuta sahip olan makromolekülleri tutarken, suyun ve düşük moleküler ağırlıklı çözünenlerin geçişine izin vermesini sağlar.

Ancak membran kirlenmesi nedeniyle UF performansındaki düşüş, atık su arıtımında daha geniş bir uygulama alanı bulmasını engellemiştir. Kirlenmenin membran sistemi üzerinde akı azalması, transmembran basıncında artış ve membran malzemelerinin biyolojik olarak parçalanması gibi birçok olumsuz etkisi vardır. Bu etkiler membran sistemi için yüksek işletme maliyetlerine neden olur (Sablani ve ark., 2001).

Ters ozmozda (RO), basınçla çalışan bir membran işlemi olarak, su membrandan geçebilirken ağır metal tutulur. Besleme solüsyonunun ozmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulanarak, katyonik bileşikler sudan (çözücü) ayrılabilir. RO'nun faydalarına rağmen bazı sınırlamaları vardır. Askıda katı maddeler veya klor oksitleri gibi oksitlenmiş bileşikler nedeniyle, membranın küçük gözenekleri kirlenmeye daha yatkın hale getirir. Daha sonra membranın değiştirilmesi gerekir ve bu da işletme maliyetlerini artırır. Membran performansı da zamanla azalır ve bunun sonucunda da geçirgen akış hızı azalır. Diğer önemli dezavantajlar ise yüksek enerji tüketimi, CaCO_3 veya CaSO_4 'ün ölçeklenmesi ve işlemi yürütmek için deneyimli personele ihtiyaç duyulmasıdır (Slater ve ark.,1983).

1.1.5 Elektrodializ (ED)

Elektrodializ, çözeltideki iyonize türlerin bir elektrik potansiyeli uygulanarak bir iyon değişim membranından geçirildiği bir membran ayırma işlemidir (Bruggen ve Vandecasteele, 2002). Membranlar, anyonik veya katyonik özelliklere sahip ince plastik malzeme tabakalarıdır. İyonik türler içeren bir çözelti hücre bölmelerinden geçtiğinde, anyonlar anoda doğru ve katyonlar katoda doğru göç eder ve anyon değişim ve katyon değişim membranlarını geçer (Chen ve ark., 2004).

ED, 1.000 mg/L'den yüksek metal konsantrasyonuna sahip inorganik atıkları etkili bir şekilde arıtamaz, bu da ED'nin 20 mg/L'den düşük metal konsantrasyonu için daha uygun olduğunu gösterir. Sınırlamalarına rağmen ED ağır metallerle yüklü atık suların

arıtılmasında, geri kazanım için yüksek konsantrasyonlu bir akış üretme ve istenmeyen safsızlıkların sudan atılması gibi avantajlar sunmaktadır. Ayrıca Cr ve Cu gibi değerli metaller geri kazanılabilir. ED bir membran işlemi olduğundan, bacaya herhangi bir zarar gelmesini önlemek için temiz besleme, dikkatli çalışma ve periyodik bakım gerektirir (Itoi ve ark., 1980).

Önerilen herhangi bir arıtma yöntemi düşük maliyetli kimyasallar, bol miktarda bulunan ve yerel olarak kullanılmayan kaynaklar, basit kurulum ve bakım tasarımı kullanmalıdır. Arıtma yöntemi ayrıca çamursuz çalışma, çevre dostu, güvenli, ekonomik olarak uygulanabilir, teknik olarak uygulanabilir, kolayca uygulanabilir, metal geri kazanımı potansiyeline sahip Cr giderimi için oldukça verimli, işlemlerin elleçlenmesi ve kontrolü açısından kolay ve en önemlisi yerel çevre düzenlemelerinin getirdiği giderek artan katı gereklilikleri karşılayabilecek arıtılmış atık sular üretebilmelidir.

Geleneksel yöntemlerin çoğu, özellikle en yoğun boyalara veya asitlere karşı verimsizdir ve çoğu yüksek maliyetler gerektirir ve ölçeklendirilmesi zordur. Bu nedenle, bu işlemler için düşük maliyetli yöntemleri ve alternatifleri keşfetme ihtiyacı hala zordur (Solisio ve Aliakbarian, 2017).

Hedef kirleticinin fiziksel-kimyasal etkileşimler yoluyla sıvı fazdan katı bir yüzeyin yüzeyine taşındığı kütle transferi yoluyla adsorpsiyon, inorganik kirleticilerle yüklü atık suların arıtımı için yeni bir strateji olarak yaygın olarak kabul edilmiştir (Kurniawan ve ark., 2023).

1.1.6 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon terimi, iki faz arasındaki arayüzde (sıvı-katı arayüzü veya gaz-katı arayüzü) bir maddenin birikmesini ifade eder. Arayüzde biriken maddeye adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorban denir. Adsorpsiyon iki türe ayrılabilir: kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon.

Son zamanlarda, adsorpsiyon alternatif işlemlerden biri haline gelmiştir. Temel olarak adsorpsiyon bir maddenin sıvı fazdan bir katının yüzeyine aktarıldığı ve fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimlerle bağlandığı bir kütle transfer sürecidir (Babel ve Kurniawan, 2003).

1.1.6.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorplanan madde, katının kristal örgüsü içine girmez, yüzeyinde tutulur. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon işlemi ekzotermik ve tersinirdir.

Adsorpsiyonu kontrol eden temel fiziksel kuvvetler van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol π - π etkileşimi vb.'dir. Bu proses, özellikle sorbent ucuzsa ve uygulanmadan önce ek bir ön arıtma adımı gerektirmiyorsa, kirli suların arıtımı için cazip bir alternatif sunar (Yagub ve ark., 2014).

1.1.6.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan meydana gelmektedir. Bu tip adsorpsiyon tersinir değildir ve reaksiyon ısısına denk bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon ısısının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monomoleküler) olmaktadır. Ayrıca birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış bazı merkezlerde kendini göstermektedir (Tchobanoglous ve ark., 1991).

1.2 Adsorban Malzemeler

Adsorpsiyon deneylerinde aktif karbon, zeolitler, kitin, uçucu kül, biyoadsorbanlar, cüruf, silikon jelleri, kil dahil olmak üzere çeşitli malzemeler kullanılabilmektedir (Salgado-Gómez ve ark., 2014).

1.2.1 Aktif karbon

Aktif karbon, hidrofobik karakterdedir ve çok geniş kullanım alanına sahiptir. Aktif karbon, önerilen tüm sorbent malzemeler arasında atık sulardan kirleticilerin

uzaklaştırılması için en yaygın olanıdır. Özellikle atık sulardan çok çeşitli boyaların uzaklaştırılması için aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonun etkinliği, onu diğer pahalı arıtma seçeneklerine ideal bir alternatif haline getirmiştir.

Aktif karbon (AC) adsorbanları ağır metal kirleticilerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılır. Faydası esas olarak büyük mikro gözenek ve mezo gözenek hacimlerinden ve ortaya çıkan yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Geniş yüzey alanı nedeniyle, AC kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi ile metaller ve diğer refrakter kirleticiler gibi inorganik kirleticileri ortadan kaldırabilir (Fu ve Wang, 2011).

Ancak aktif karbonun oldukça pahalı olması, rejenerasyonda sorun yaşaması, seçici olmaması ve dispers boyalarına karşı etkisiz olması gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Nispeten pahalı başlangıç malzemelerine dayalı karbonların kullanımı da çoğu kirlilik kontrol uygulaması için gerekçesizdir (Yagub ve ark., 2014).

Adsorpsiyondan sonra aktif karbon daha toksik bir formda ortaya çıkacak ve bunun sonucunda bertaraf maliyeti artacaktır. Ayrıca gelişmekte olan ülkelerde iyi kalitede aktif karbon üretme teknolojisi gelişmemiştir (Salleh ve ark., 2011).

1.2.2 Endüstriyel yan ürün

Uçucu kül ve cürufu gibi endüstriyel yan ürünler düşük maliyetli ve yerel olarak temin edilebilir malzemeler olarak sınıflandırılır ve boya giderimi için adsorban olarak kullanılabilir. Endüstriyel atıklardan elde edilen düşük maliyetli adsorbanların uygulanabilmesi durumunda maliyeti yüksek olan geleneksel adsorbanların yerini alabilmektedir (Yagub ve ark., 2014).

Uçucu kül: Yanma süreçlerinde büyük miktarlarda oluşan bir atık malzemedir. Şu anda birçok ülkede kömürle çalışan çok sayıda termik santral faaliyet göstermektedir. Modern kömür yakıtlı santrallerde toz kömür kullanılır ve büyük miktarlarda atık ürün olarak uçucu kül elde edilir. Çöktürücülerde toplanan uçucu kül genellikle santral sahasındaki lagünlere veya izole alanlarda bulunan çöplüklere atılır. Sonuç olarak, termik santrallerde büyük miktarda uçucu kül üretilir ve bu da bertarafı ilgili çeşitli sorunlara neden olur. Küresel olarak, dünyada üretilen toplam yıllık uçucu külün %25'inden azı kullanılmaktadır (Iyer ve Scott, 2001). 2010 yılında küresel olarak uçucu kül üretiminin yılda 67,5 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Mohan ve ark., 2002).

Uçucu külün arazi doldurma yoluyla bertaraf edilmesi rutin olarak uygulanıyor olsa da, artan bertaraf maliyetleri ve küldeki gizli toksik maddenin toprağa, yüzey suyuna

ve yeraltı sularına sızmasına ilişkin ciddi çevresel kaygılar, uçucu kül kullanımını doğrudan bertaraf (arazi doldurma) kıyasla daha cazip bir alternatif haline getirmektedir. Uçucu kül tuğla ve kiremit üretiminde ve diğer inşaat operasyonlarında etkili bir şekilde kullanılsa da, bu şekilde üretilen tüm uçucu külü kullanması pek olası değildir (Rastogi ve ark., 2008).

Uçucu küller termik santrallerin çalışmaları sonucunda oluşan ve metal adsorpsiyonundan sonra bunların katılaşma özelliğini gösteren maddelerdir. Özellikle atık sulardan ağır metal gideriminde yüksek kapasitelere ulaşılabilirdiğinden dolayı tercih edilmektedir.

Uçucu kül ağır metaller gibi bazı tehlikeli maddeler içerebilir. Ancak şeker endüstrisinde üretilen bagas uçucu külü büyük miktarda toksik metal içermez ve yaygın olarak boyaların adsorpsiyonu için kullanılır. Uçucu külün özellikleri çok farklıdır ve kökenine bağlıdır (Janoš ve ark., 2003).

Çelik cürufu (slag): Çelik endüstrisinde çelik üretimi sırasında ortaya çıkan bir yan üründür. Çelik cürufu, avantajlı teknik özellikleri nedeniyle Avrupa ülkelerinde yol yapım malzemesi olarak kullanılmaktadır (Baalamurugan ve ark., 2018).

Çelik cürufu, çelik üretiminin bir yan ürünüdür ve bu özelliği onu aktif karbon gibi ticari adsorbanlara göre daha ucuz bir alternatif madde haline getirir.

Çelik cürufunun kimyasal bileşimi, kaynağına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir ve bu da adsorpsiyon özelliklerini etkileyebilir. Çelik cürufundan gelen bazı ağır metaller suya sızabilir ve bu da ikincil kirliliğe neden olabilir.

Çelik cürufu esas olarak kalsiyum (CaO), demir (Fe), magnezyum (MgO), silisyum (SiO₂) ve alüminyum (Al₂O₃) oksitlerinden oluşan karmaşık bir malzemedir. Çelik cürufunun yüzey alanı, gözenekli yapısı ve alkali yapısı gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri, onu çok çeşitli kirleticileri adsorbe etmek için uygun bir aday haline getirir. Çelik cürufu, çok sayıda gözenekli yüksek bir yüzey alanına sahiptir ve bu da kirleticileri adsorbe etmek için kullanılabilir yüzeyi artırır. Çelik cürufu atık sulardan hegzavalent krom (Cr (VI)) ve metilen mavisi (MB) gibi kirleticilerin giderilmesinde bir adsorban olarak kullanımı giderek daha fazla araştırılmaktadır.

1.2.3 Doğal malzemeler

Endüstriyel yan ürün gibi, belirli bir bölgede yerel olarak bulunan doğal malzemeler düşük maliyetli adsorbanlar olarak kullanılabilir. Metal bağlama kapasitesi

nedeniyle, zeolit ve kil gibi doğal malzemeler metalle kirlenmiş atık suların arıtılması için araştırılmıştır.

Zeolitler: $(Si,Al)O_4$ tetrahedral yapısının oksijen atomlarını bitişik tetrahedral yapı ile paylaşması sonucunda ortaya çıkan 3 boyutlu iskelet yapılarıdır. Atık su arıtımı işlemlerinde; öncelikle düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilen doğal zeolitler, atık suların içerisinde barındırdığı inorganik veya organik kirleticileri adsorplama kapasitelerinin yüksek olması sebebiyle de büyük önem taşımaktadır. Zeolitler, farklı yüzey kimyaları ve kristal yapıları sayesinde adsorpsiyon proseslerinde sıklıkla kullanılırlar. Belirli boyutlardaki ticari zeolitlerin, adsorpsiyon proseslerinin yanı sıra iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanımı da söz konusudur (Barrer, 1978).

Zeolitler farklı boşluk yapılarına sahiptir, bu da oldukça gözenekli oldukları anlamına gelir. Yapıları üç boyutlu bir çerçeveden oluşur ve negatif yüke sahiptir. Negatif yük, çözeltilerdeki belirli katyonlarla değişebilen katyonlar tarafından dengelenir. Nispeten yüksek spesifik yüzey alanları, yüksek iyon değiştirme kapasiteleri ve daha da önemlisi nispeten düşük maliyetleri zeolitleri cazip adsorbanlar haline getirmektedir.

Zeolitler, ağır metal iyonları, fenoller ve boyalar gibi eser miktardaki kirleticilerin giderilmesinde uygulanabilirlikleri nedeniyle son zamanlarda kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri temel olarak iyon değiştirme yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitlerin boyalar için giderim verimliliği kil malzemelerinki kadar iyi olmasa da, kolay bulunabilirlikleri ve düşük maliyetleri ilgili dezavantajları telafi edebilir (Babel ve Kurniawan, 2003).

Doğal zeolitlerin heulandit grubunun yüksek silika üyesi olan klinoptilolit, doğada bol miktarda bulunur. Doğal kaynaklardan elde edilen kristal bir alüminosilikat olan zeolit, çözeltideki belirli metal iyonlarıyla yüksek katyon değişim kapasitelerine sahiptir. Klinoptilolitin değişim özellikleri, ağır metallerle değiştirilebilir olan negatif yüklü kafesinin varlığına atfedilir (Kurniawan ve ark., 2023).

Kil mineralleri: Killer genellikle toprak, tortu, kaya ve suyun kolloid fraksiyonunu ($< 2 \mu m$) oluşturan mineraller olarak tanımlanır. Killer yüzeylerinde her zaman değiştirilebilir iyonlar içerir ve iyon değişimi veya adsorpsiyon yoluyla katyonları veya anyonları alarak kirleticilerin doğal bir temizleyicisi olarak hareket ederek çevrede önemli bir rol oynar.

Doğal kil mineralleri doğada bol miktarda bulunan, yüksek tutunma ve iyon değişimi potansiyeline sahip bazı özelliklere sahiptir. Kil malzemeleri etkili adsorbanlar olup düşük maliyetlidirler. Katmanlı bir yapıya sahiptirler, adsorbatlar ve karşı iyonlar

için konakçı malzemeler olarak kabul edilirler. Katmanlı yapılarındaki farklılıklara göre sınıflandırılırlar. Bazı kil sınıfları smektitler (montmorillonit, saponit), mika (illit), kaolinit, serpantin, pirofillit (talk), vermikülit ve sepiyolittir. Son yıllarda inorganik iyonları ve organik molekülleri emme kapasiteleri nedeniyle kaolinit, bentonit, diatomit ve fuller toprağı gibi ham kil malzemelerinin kullanılmasına olan ilgi artmaktadır. Kil mineralleri hem katyonik hem de anyonik boyalara karşı güçlü bir afinite gösterir ve birçok araştırmacı tarafından killerin boyaları emmek için iyi bir uzaklaştırma kabiliyeti gösterilmiştir. Bununla birlikte, kil mineralleri üzerindeki boyaların adsorpsiyonu esas olarak iyon değişimi süreçleri tarafından domine edilir. Bu sorpsiyon kapasitesinin pH'a göre büyük ölçüde değişebileceği anlamına gelir (Babel ve Kurniawan, 2003).

Montmorillonit en yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir ve piyasa fiyatı aktif karbondan çok daha ucuzdur. Montmorillonit kullanılarak metal giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Akpomie ve Dawodu, 2016).

Kil mineralinden metali adsorbe eden bir diğer malzeme ise kil, silt ve kumdan oluşan bentonittir. Bu malzeme ara katman bölgesinde suyu emme eğilimi nedeniyle değerlidir (Kaya ve Ören, 2005).

Kaolinit, tetrahedral (Si merkezi) ve oktahedral (Al merkezi) yapısıyla katmanlı bir alümino-silikat mineralini temsil eden diğer kildir. Kaolinit, simüle edilmiş çözeltiden Cu(II), Ni(II), Mn(II) ve Co(II) uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Yavuz ve ark., 2003).

Volkanik Tüf

Volkanik bir patlama sırasında bir menfezden püsküren volkanik külden oluşan bir kaya türüdür. Fırlatma ve biriktirmenin ardından kül, katı bir kayaya dönüşür (Schmincke,2003). Bu patlamalarda, volkanik malzeme parçaları volkandan püskürtülerek havaya savrulur ve daha sonra sıkıştırılıp çimentolaşarak kaya haline geldikleri çevreye çöker, malzeme hala sıcaksa bu durum anlık olabilir. Tüfler esas olarak volkanik külden oluşur, ancak lapilli (2-64 mm volkanik parçalar) ve volkanik bombalar (yere ulaşmadan önce soğuyarak katı parçalara dönüşen >64 mm lav topakları) içerebilirler. Eğer tüfü volkanik menfeze yakınsa, bir tüfün kül matrisi içinde volkandan fırlatılan daha büyük malzeme blokları içermesi muhtemeldir. Menfezden daha uzakta ise tüf birikintilerinin yalnızca rüzgarla taşınan ince volkanik kül parçacıklarından oluşması daha olasıdır (Asinar ve ark., 2019).

Tüfler esas olarak cam, kristal parçaları veya önceden var olan kayaların kalıntılarından oluştuğunda vitrik, kristal veya litik olarak gruplandırılabilir. Dünyanın en

büyük vitrik tuf yataklarından bazıları, volkanik konilerden ziyade çok sayıda dar çatlaktan püskürmelerle üretilir (Britannica, 2008).

%75'ten fazla kül içeren kaya tuf olarak kabul edilirken, %25 ila %75 oranında kül içeren kaya tüfü (örneğin tüflü kumtaşı) olarak tanımlanır (Schmid, 1981).

Volkanik tuf, volkanik külün yoğunlaşmasıyla oluşan doğal, gözenekli bir malzemedir ve bu malzemenin, hem metal iyonları hem de organik boyaları adsorplama kapasitesinin özgün olabileceği düşünülmektedir.

Volkanik tuf, birçok bölgede bol miktarda bulunan bir malzeme olup, sentetik adsorbanlara kıyasla daha düşük maliyetlidir. Bu nedenle düşük maliyetli ve sürdürülebilir atık su arıtma yöntemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

Volkanik tuf gibi doğal bir malzeme kullanmak, çevre dostu ve sürdürülebilir bir atık su arıtma teknolojisinin geliştirilmesine katkı sağlar. Çoğu mevcut çalışma, sentetik veya yenilenebilir olmayan malzemelere dayanırken, volkanik tuf kullanımı daha doğa dostu bir alternatif sunar.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Cr (VI)'nın yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş zeolitler tarafından adsorpsiyonu üzerindeki ön işlem etkileri Song ve ark., (2015) tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada dört farklı ön işlem den geçirilmiş zeolit hazırlanmıştır. Birinci zeolit sadece asit (2 M HCl) ile ikincisi sadece baz (2 M NaOH) ile üçüncüsü asit ve ardından baz ile dördüncüsü ise baz ve ardından asit ile muamele edilmiştir. Ön işlem den geçirilen zeolitlerin yüzeyi heksadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA) ve setilpiridinyum klorür (CPC) olan yüzey aktif madde ile modifiye edilmiştir. Sonuçlar, alkalizasyondan sonra asitlendirmenin en etkili ön işlem yöntemi olduğunu ve sadece alkalizasyonun adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltacağını göstermiştir. Bu davranış FTIR spektrumlarıyla doğrulanan, zeolit yüzeyinde alkalizasyondan sonra oluşan CaCO_3 ve MgCO_3 gibi çökeltilerin, Cr (VI)'yı sorbe etmek için aktif alanlar sağlayan CPC çift tabakasının oluşumunu engellemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modeli ile hesaplanmış olup, 6,31 mg/g'dır. Çalışmadaki pratik maksimum adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç pH değeri 3 , 0,5 g baz ve ardından asitle muamele edilmiş modifiye zeolit dozu, 400 mg/L'lik başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, 24 saatlik temas süresi ve 25°C'lik sıcaklık koşulları altında 5,80 mg/g'dır (Song ve ark., 2015).

Yalçın ve ark., (2022) tarafından yapılan çalışmada esas olarak kuaterner amin grubundan oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMA-Br) ve heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA-Br) bileşikleri ile modifiye edilmiş Bigadiç klinoptilolitin Cr (VI) giderim etkinliği araştırılmıştır. Modifiye edilmiş klinoptilolitler, doğal mineral malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmek ve elde edilen son ürünlerin sulu çözeltilerden anyonik Cr (VI)'yı adsorbe etmesini sağlamak için üretilmiştir. Doğal zeolit mineralinin yapısında Na, K, Ca ve Mg gibi değiştirilebilir katyonlar bulunmaktadır. Bu nedenle, çalışmanın ilk adımı olarak klinoptilolit NaCl ile muamele edilerek homoiyonik forma dönüştürülmüş ve ardından ODTMA-Br ve HDTMA-Br ile modifiye edilmiştir. Deneyler temas süresi, pH, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve adsorban dozajı gibi adsorpsiyon parametrelerinin Cr (VI) giderim verimi üzerindeki etkisine dayanan kesikli testler ile gerçekleştirilmiştir. ODTMA-Br ve HDTMA-Br ile muamele edilmiş klinoptilolit (Cp) Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi pH'a oldukça bağımlıydı ve pH 2,0 ve 3,0'da, 0,25 g/50 mL sorbent dozajında, 3 saatlik denge süresinde ve 25°C'de sırasıyla 3,65 mg/g ve 2,85 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon

izotermelerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) modelleri uygulanmıştır. Langmuir'in modeli Freundlich izoterminden denge verilerine daha iyi uymuştur. DR izoterm modelinden, ODTMA-Cp ve HDTMA-Cp sorbentleri için 15,075 ve 14,744 kJ/mol olarak hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), krom adsorpsiyonunun kemisorpsiyonla gerçekleştiğini göstermiştir. Kinetik veriler, Cr (VI) modifiye edilmiş Cp üzerine sorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği iyi bir şekilde takip ettiğini göstermiştir (Yalçın ve ark., 2022).

Du ve ark., (2012) tarafından yapılan çalışmada, zeolit agregaları Fe(III) ile modifiye edilmiştir. Mevcut Fe(III)'ün zeolit tarafından Cr (VI) tutulması ve zeolit boyunca taşınması üzerindeki etkisi kesikli ve kolon deneyleri altında incelenmiştir. Sonuçlar, zeolit bütünlüğünün modifikasyondan sonra da korunduğunu göstermiştir. SEM görüntüsü, ayrı kristaller içeren özşekli klinoptilolit kristallerini göstermiştir. Ham zeolit Cr (VI) oksianyonu için afinitesi yoktu. Ancak, Cr (VI)'nın Fe(III)-zeolit üzerindeki adsorpsiyonu, denge Cr (VI) konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Eklenen Fe(III), zeolit tarafından 82 mg/kg kapasiteyle artırılmış bir Cr (VI) tutulmasıyla sonuçlanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin hem Freundlich hem de Langmuir izotermine uydurulması, regresyon katsayılarının sırasıyla 0,94 ve 0,71 olmasıyla sonuçlanmış ve Freundlich modelinin verileri daha iyi tanımladığını göstermiştir. Veriler, kemisorpsiyonu tanımlamak için kullanılan ve son yıllarda sulu çözeltilerden kirleticilerin sorpsiyonuna yaygın olarak uygulanan yalancı ikinci dereceden kinetik model ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır (Du ve ark., 2012).

Salgado-Gómez ve ark., (2014) tarafından yapılan araştırmada, zeolitçe zengin olan tuf sodyum klorür (NaCl) çözeltisi ile muamele edilmiştir. NaCl ile muamele edilen doğal zeolit daha sonra bir HDTMA-Br çözeltisi ile modifiye edilmiş, Na₂CrO₄ ve K₂Cr₂O₇'den hazırlanan sulu sistemlerden Cr (VI)'nın uzaklaştırılmasını değerlendirmek için kullanılmıştır. İşlem görmemiş zeolitik tufün SEM görüntüsü monoklinik simetriye sahip klinoptilolit kristalleri ve mordenit lifleri göstermiştir. NaCl ile muamele edilen doğal zeolit aynı morfolojiyi göstermiştir, bu da muamelenin sodik formdaki zeolitik malzemede morfolojik değişikliklere neden olmadığını göstermektedir. Ayrıca NaCl ve HDTMA-Br ile muamele edilen doğal zeolit, orijinaliyle aynı kristal morfolojisini ve Si:Al oranını göstermiştir. Modifiye edilmiş zeolit için Cr (VI)'nın adsorpsiyon verimliliği pH 3'te en yüksekti ve pH arttıkça adsorpsiyon azalmıştır. Na⁺ ve Ca²⁺ katyonları [HDTMA]⁺ iyon değişim sürecinde yer almıştır. Zeolitçe zengin olan tufün yüzeyindeki HDTMA, özgül alanın 2,2 kat azalmasına ve hidrofilik özelliklerin de

değişmesine neden olmuştur. Bu yüzey aktif madde, tek tabaka veya hemisel oluşturmak için dış katyon değişim bölgelerinin çoğunu kaplamıştır. pH, modifiye edilmiş zeolit tarafından $\text{Cr(VI)-Na}_2\text{CrO}_4$ ve $\text{Cr(VI)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sulu sistemlerinden Cr(VI) 'nın adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemiştir. Cr(VI) 'nın maksimum adsorpsiyonu asidik pH'ta (2 ile 3 arasında) meydana gelmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin kinetiği Cr(VI) sulu sistemine bağlıdır ve psödo-ikinci derece modeli adsorpsiyon kinetiği davranışını açıklamıştır. Sabit k_2 , $\text{Cr(VI)-Na}_2\text{CrO}_4$ için en yüksek bulunmuştur. Modifiye zeolit ile sulu çözeltiden HCrO_4^- uzaklaştırma verimliliği, 1,8'lik son pH değerinde %52,5 olmuştur. $\text{Cr(VI)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ durumunda, aynı modifiye zeolit kullanılarak %69,72'lik bir verimlilik elde edilmiştir. Bu sonuçlar, modifiye zeolit Cr'yi bir $\text{Cr(VI)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sulu sisteminden bir $\text{Cr(VI)-Na}_2\text{CrO}_4$ sulu sistemine göre daha verimli bir şekilde uzaklaştırdığını göstermiştir. İzoterm deneysel verileri, her iki Cr(VI) sulu sistemi ($\text{Cr(VI)-Na}_2\text{CrO}_4$ ve $\text{Cr(VI)-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) için Langmuir modeline iyi uyum sağlamıştır. Modifiye edilmiş zeolit tarafından adsorbe edilen maksimum Cr(VI) miktarı, sulu ortamda bulunan spesifik kimyasal türlere (Q_0 yaklaşık 1 mg $\text{Cr(VI)}/\text{g}$) bağlı olmadığı belirlenmiştir (Salgado-Gómez ve ark., 2014).

Solisio ve Aliakbarian, (2017) tarafından yapılan çalışmada, deneyler doğal zeolit olan şabazit kullanılarak hem normal formunda (ham şabazit) hem de hidroklorik asitle işlemden geçirildikten sonra (işlenmiş şabazit) yürütülmüştür. Şabazit, gözenekleri tıkayan safsızlıkları gidermek ve katyonları uzaklaştırmak ve H formuna dönüştürmek için asitle işlem görmüştür. Zeolit asidik işleminin, katyon değişim kapasitesinin azalmasıyla delüminasyona (Al-O-Si bağlarının hidrolizi) yol açtığı, aynı zamanda Si/Al oranını iyileştirerek polar olmayan moleküllerin daha iyi adsorpsiyonunu/ayrılmasını sağladığı bildirilmiştir. Ham şabazitle (pH 6'dan büyük) ilgili ilk testler, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun artırılmasıyla (25 mg/L ile %98,2'den 50 mg/L ile %62,5'e) giderme verimliliğinin azaldığını göstermiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunu değiştirerek 7'den daha yüksek pH'da işlenmiş şabazit ile yapılan müteakip testler, q'nun adsorpsiyon kapasitesi bakımından ham şabazitte bulunana benzer bir eğilim göstermiş, ancak giderim yüzdesinde bir düşüş olmuştur. Şabazit kullanılarak optimum adsorpsiyon pH'ı 8'dir. MB gibi katyonik bir boyanın adsorpsiyon yoluyla giderimi artan pH ile artar. Bu davranış, daha yüksek pH'ta adsorbanın yüzeyinin negatif yükünün artması ve dolayısıyla şabazit ile adsorbat arasındaki kovalent olmayan etkileşimin artırılabilmesinden kaynaklanıyor olabilir. FTIR analizi, asidik işlemin şabazitin yapısını değiştirdiğini göstermiştir: bu değişiklik muhtemelen asidik işlemden

kaynaklanan H^+ iyonlarının zeolit kafesine eklenmesinden ve buna bağlı olarak kullanılabilir yerlerin azalmasından kaynaklanmaktadır. Model, adsorpsiyon mekanizmasının, elektron paylaşımı veya değişimi yoluyla değerlik kuvvetlerini içeren adsorbent ve adsorbata bağlı olduğunu gösteren sözde ikinci dereceden modele daha iyi uyum sağlamıştır. Langmuir izotermine, Freundlich ve Temkin modelleriyle karşılaştırıldığında adsorpsiyon mekanizmasının tanımı için daha uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir modeline göre, ham şabazit kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesinin maksimum değeri 15,7 (mg/g) olmuştur (Solisio ve Aliakbarian, 2017).

Kumar ve ark., (2005) tarafından yapılan çalışmada, metilen mavisini sulu çözeltilerinden uzaklaştırmak için adsorban olarak uçucu kül kullanılarak kesikli sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışılan değişkenler başlangıç boya konsantrasyonu, uçucu kül miktarı, pH ve temas süresidir. Maksimum renk giderimi bazik pH 8'de gözlenmiştir. Renk giderim yüzdesinin değişen adsorban miktarı ile değiştiği ve adsorban miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir. Denge verileri, 5,718 mg/g'lık bir tek tabaka sorpsiyon kapasitesine sahip bir Langmuir izoterm denkleminde iyi bir şekilde temsil edilmiştir. Sorpsiyon verileri hem yalancı birinci dereceden hem de yalancı-ikinci dereceden kinetik modellerine uygulanmıştır ve verilerin yalancı-ikinci dereceden kinetiği takip ettiği bulunmuş ve metilen mavisinin uçucu kül parçacıkları üzerine kemisorpsiyonunu doğrulamıştır (Kumar ve ark., 2005).

Kaya ve ark., (2019) tarafından yapılan çalışmada, volkanik tüf kullanılarak ortam basıncında kurutma ile silika xerojel sentezlenmiştir. Benzersiz yapısal ve dokusal özelliklere sahip mezogözenekli silika xerojel, sulu çözeltilerden metilen mavisi (MB) giderimi için bir adsorban olarak değerlendirilmiştir. MB giderimi için kontrol edilebilir faktörleri (temas süresi, başlangıç MB konsantrasyonu, silika xerojel miktarı, sıcaklık ve pH) optimize etmek için Taguchi yöntemi uygulanmıştır. Sıcaklık, %54,50'lik yüzdelik katkı ile en önemli faktör olarak belirlenmiştir. MB giderim verimliliği optimum koşullarda (temas süresi: 60 dk, başlangıç MB konsantrasyonu: 20 ppm, silika xerojel miktarı: 0,0016 g mL⁻¹, sıcaklık: 40°C, pH: 5) %96,18 olarak gerçekleşmiştir. Deneysel veriler Langmuir izotermine uygun olarak hesaplanmış ve 51,967 mg g⁻¹ maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Kaya ve ark., 2019).

Taguchi tasarımı Amara-Rekkab ve Didi, (2023) tarafından potasyum hidroksit (K^+) ile emdirilmiş bentonit üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum deneysel koşulları elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmada dikkate alınan kontrol edilebilir faktörler bentonit (K^+) miktarı ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonudur.

Deneyisel matrisi elde etmek için Taguchi yöntemi ile bir L_9 dizisi kullanılmıştır. Bentonit (K^+) miktarının ve çözeltideki başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun etkisi göz önünde bulundurularak adsorpsiyonun optimum koşulu sırasıyla 0,4 g ve 10^{-4} M olarak bulunmuştur. Optimum koşulda %89,79'luk bir giderim elde edilmiştir. Pseudo-ikinci dereceden model, yüksek korelasyon katsayısıyla adsorpsiyon kinetiğini daha iyi açıklamış ve bentonit (K^+) ile Cr (VI) geri kazanımının kemisorpsiyonu takip ettiğini göstermiştir. Freundlich modeline kıyasla Langmuir için daha yüksek R^2 değeri elde edilmiş ve bu da homojen adsorban yüzeyini göstermiştir (Amara-Rekkab ve Didi, 2023).

Aziri ve Meziane, (2017) tarafından yapılan çalışmada, dikenli incir (*Opuntia ficus-indica* L.) meyvelerinin tohum tozunu yeni bir düşük maliyetli adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonlarının giderimi için işlem parametrelerini optimize etmek amacıyla Taguchi deneyisel yöntemi uygulanmıştır. Her biri üç seviyede olmak üzere seçilen beş kontrol edilebilir parametre çözeltinin başlangıç pH'ı (pH_0), adsorban miktarı (m), başlangıç metal konsantrasyonu (C_0), temas süresi (t) ve sıcaklık (T) olarak belirlemiştir. Optimum giderim koşullarını belirlemek için L_{18} ortogonal dizi deneyisel tasarımı ve "daha yüksek daha iyidir" kriteri seçilmiştir. Tüm deneylerden elde edilen veriler sinyal-gürültü (S/N) oranı ve varyans analizi kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çözeltinin başlangıç pH'ının giderim verimine (%82,48) katkıda bulunan en önemli parametre olduğunu, ardından adsorban dozunun (%10,21) ve temas süresinin (%5,56) geldiğini ortaya koymuştur. Cr (VI) giderimi için optimum koşullar, başlangıç pH'ının 1, adsorban dozunun 6,0 g/L, başlangıç metal konsantrasyonunun 30 mg/L, sıcaklığın 55°C ve temas süresinin 80 dakika olduğu ve Cr (VI) giderim yüzdesinin %98,24 olduğu belirlenmiştir (Aziri ve Meziane, 2017).

Aziri ve ark., (2024) tarafından yapılan çalışmada, portakal kabukları, zeytin keki ve zeytin yaprakları gibi biyosorbentler tarafından sulu çözeltiden Cr (VI)'nın kesikli adsorpsiyonu için optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla Taguchi optimizasyon yöntemi uygulanmıştır. Çözeltinin başlangıç pH'ı, adsorban dozu, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, temas süresi ve adsorban tipi değişkenler olarak seçilmiş ve belirlenen yanıt için Cr (VI)'nın giderim verimliliği seçilmiştir. $L_{18}(3^5)$ ortogonal dizi, S/N oranı ve varyans analizi istatistiksel prosedürleri, her bir çalışma parametresinin sulu çözeltiden Cr (VI)'nın giderimine olan etkisini belirlemek amacıyla uygulanmıştır. S/N oranı sonuçları, Cr (VI) giderimi için optimum kombinasyonun pH 1,0, adsorban dozu 3,6 g/l, Cr (VI) konsantrasyonu 30 mg/l, temas süresi 95 dakika ve adsorban türü olarak zeytin yaprakları olduğunu göstermiştir. Bu optimum koşullarda %95,09'luk bir giderim

elde edilmiştir. Verilerin varyans analizi, çözeltinin başlangıç pH'ının Cr (VI) giderim verimini etkileyen en baskın parametre olduğunu, ardından adsorban tipi, adsorban dozu, temas süresi ve başlangıç metal konsantrasyonunun geldiğini ortaya koymuştur (Aziri ve ark., 2024).

Kaynak araştırmalarından da görülebileceği üzere, Cr (VI) ve metilen mavisi (MB) gibi kirleticilerin giderimi üzerine birçok çalışma yapılmış olsa da, bu araştırmalarda genellikle aktif karbon, zeolit veya biyolojik malzemeler gibi adsorbanlar kullanılmıştır. Ancak, doğal, gözenekli ve düşük maliyetli bir malzeme olan volkanik tüfün bu amaçla kullanımı oldukça sınırlıdır. Volkanik tüfün hem inorganik (Cr (VI)) hem de organik (MB) kirleticilerin adsorpsiyonunda potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmesi, çevre dostu ve sürdürülebilir atık su arıtma yöntemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir. Ayrıca, çoklu kirleticilerin giderimi için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesinde güçlü bir optimizasyon aracı olan Taguchi metodunun uygulanması, araştırmaya önemli bir yenilik ve özgünlük kazandırmaktadır. Dolayısıyla, literatürde Cr (VI) ve MB giderimine yönelik çalışmalar bulunmakla birlikte, volkanik tüf kullanımı ve Taguchi yönteminin bu alandaki uygulaması araştırmaya ayrıcalık katmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

3.1.1 Kimyasallar

- Çalışmada ülkemizin İç Anadolu Bölgesi Kayseri yöresinden temin edilen, bol miktarda bulunan ve oldukça ucuz bir malzeme olan volkanik tüf kullanılmıştır. Volkanik tüfün kimyasal bileşimi; SiO₂ %71,5, Al₂O₃ %14,0, Na₂O %4,8, K₂O %4,2, Fe₂O₃ %2,8, CaO %1,3, TiO₂ %0,5, MgO %0,5, P₂O₅ %0,3 ve MnO %0,1 şeklindedir (Kaya ve ark., 2019).
- Potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇)
- Hidroklorik asit (HCl)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Fosforik asit (H₃PO₄)
- Sülfürik asit (H₂SO₄)
- Difenilkarbazit (C₁₃H₁₄N₄O)
- Metilen mavisi (C₁₆H₁₈ClN₃S)

3.1.2 Çözeltiler

1000 ppm konsantrasyonundaki Cr (VI) stok çözeltisi potasyum dikromatın (K₂Cr₂O₇) saf su ile çözülmesi ile hazırlanmıştır. Çalışmada farklı konsantrasyonlardaki Cr (VI) çözeltileri bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir.

500 ppm konsantrasyonunda metilen mavisinin stok çözeltisi saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm çalışma çözeltileri stok çözeltinin saf su ile istenilen konsantrasyona seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Farklı pH'lardaki adsorbat çözeltilerini ayarlamak için 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Difenilkarbazid'in Hazırlanması: UV ölçümlerinde renk verici madde olarak kullanılmış olan difenilkarbazid çözeltisi 0,250 g difenilkarbazidin 50 mL asetonda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

3.2 Yapılan Analizler

3.2.1 UV analizi

Sulu çözeltilerdeki Cr (VI) iyonlarının konsantrasyonu belirlemek amacıyla, 1 mL örnek 25 mL'lik bir balon jojeye aktarılmıştır. Ardından, sırasıyla 0,2 mL sülfürik asit ve 0,2 mL fosforik asit ilave edilmiş, bunu takiben 0,1 mL difenilkarbazit çözeltisi eklenmiştir. Çözelti saf su ile çizgiye kadar tamamlanmış ve homojen bir karışım elde edilmesi için iyice karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda mor-menekşe bir renk oluşmuş ve Cr (VI) konsantrasyonu, 540 nm dalga boyunda UV-1800 Shimadzu UV-vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür (Du ve ark., 2012). Bu yöntem genellikle Cr (VI) tayini için çeşitli çalışmalarda kullanılır ve raporlanır (Gupta ve Babu, 2010).

MB çözeltisinin konsantrasyonu belirlemek için 5 mL örnek 25 mL'lik bir balon jojeye aktarılmıştır. Çözelti, saf su ile çizgiye kadar tamamlanmış ve homojen bir karışım elde edilmesi için iyice karıştırılmıştır. Sonra MB çözeltisinin konsantrasyonu 664 nm dalga boyunda UV-1800 Shimadzu spektrometresi ile ölçülmüştür (Kaya ve ark., 2019).

3.2.2 XRD Analizi

Tüfte bulunan kristal fazları belirlemek için XRD analizi kullanılmıştır. Volkanik tüfteki farklı minerallerin Cr (VI) ve MB'nin adsorpsiyonuna nasıl katkıda bulunabileceğini anlamaya yardımcı olur.

XRD atık sulardan Cr (VI) veya MB gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasının volkanik tüfün yapısal bir dönüşümünü mü yoksa yeni kristal fazların oluşumunu mu içerdiğini belirlemeye yardımcı olur.

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, faz bileşimi, kristalit boyutu, kafes gerginliği ve kristalografik yönelim gibi kristalin, polikristalin ve amorf malzemelerin birçok özelliği hakkında bilgi sağlar. Bu çalışmada, XRD analizi X-ışını kırınımı ölçeri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Kaya ve ark., 2019).

Volkanik tüfün asit ve baz ile modifiye edilmesinden önce ve sonraki kristal yapıları XRD analizi kullanılarak malzemelerin kristalografik yapısı incelenmiştir.

3.2.3 SEM Analizi

Bu araştırmada kullanılan adsorbanların yüzey morfolojisi tarayıcı elektron mikroskop (SEM) analizi ile incelenmiştir.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), malzemelerin morfolojik özelliklerini, yüzey karakteristiklerini ve mikro yapısal özelliklerini yüksek çözünürlükte gözlemlemek için kullanılan oldukça etkili bir görüntüleme tekniğidir.

SEM volkanik tüfün yüzey morfolojisinin modifikasyonu öncesi ve sonrası ayrıntılı olarak gözlemlenmesine olanak tanımaktadır.

3.2.4 FTIR analizi

Her malzemenin yapısına bağlı olarak $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında kendine özgü bir spektrumu bulunmaktadır. Malzeme tarafından absorplanan parçacıklar moleküllerde titreşimlerin oluşmasına neden olur ve bu titreşimler moleküllerin atomik bağlarına göre farklılığı gösterir. FT-IR spektrometresi kullanılarak elde edilen spektrumlar incelenerek organik ve inorganik bağlar incelenmiştir (Song ve ark., 2015).

Volkanik tüfün asit ve baz ile modifiye edilmesinden sonra, yapısal ve yüzey kimyası değişimleri FTIR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, tüfü Cr (VI) ve MB adsorpsiyonu sonrasında spektrum yapıları FTIR analizi ile incelenmiştir.

3.3 Yöntem

3.3.1 Tüf modifikasyonu

Asidik modifikasyon işlemi 1M HCl çözeltisi ile yapılmıştır. Asidik modifikasyon işleminde ilk önce doğal adsorban üzerine 1M HCl çözeltisi eklenmiş ve numune karıştırılmıştır. İşlem görmüş adsorban daha sonra filtrasyonla ayrılmış ve pH değeri 7'ye ulaşana kadar birkaç kez saf suyla yıkanmış ve kurutulmuştur (Solisio ve Aliakbarian, 2017).

Bazik modifikasyon işlemi 1M NaOH çözeltisi ile yapılmıştır. Bazik modifikasyon işleminde ilk önce doğal adsorban üzerine 1M NaOH çözeltisi eklenmiştir ve numune karıştırılmıştır. İşlem görmüş adsorban daha sonra filtrasyonla ayrılmış ve pH

değeri 7'ye ulaşana kadar birkaç kez saf suyla yıkanmış ve kurutulmuştur (Kurniawan ve ark., 2023).

3.3.2 Cr (VI) ve MB giderim deneyleri

Sulu çözeltilerden Cr (VI) ve MB giderimi üzerine çalışmalar için kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerle sıcaklık, pH, zaman, adsorban (Tüf) miktarı ve başlangıç Cr (VI) veya MB konsantrasyonu gibi parametrelerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

Kesikli (Batch) adsorpsiyon deneyleri, modifiye edilmiş adsorbanın önceden tartılmış bir miktarının, adsorpsiyon süreci üzerindeki etkiyi görmek için parametreleri değiştirerek sulu Cr (VI) çözeltileriyle karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süre sonucunda deney ortamından alınan numunelerin konsantrasyonu UV-visible spektrofotometre ile ölçülmüştür. Metilen mavisi için aynı yöntem kullanılmıştır.

Yüzde adsorpsiyon Denklem (3.1) ile hesaplanmıştır:

$$\text{Adsorpsiyon}(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (3.1)$$

C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerin adsorbat konsantrasyonu arasındaki farkın kuru modifiye adsorbanın ağırlığına bölünmesiyle hesaplanır. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, Denklem (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/L)

V : Adsorbat miktarı (mL)

m : Adsorban miktarı (g) (Gupta ve Babu, 2010)

3.3.2.1 pH etkisinin belirlenmesi

pH sulu bir çözeltinin asitliği ($\text{pH} < 7$) veya bazlılığının ($\text{pH} > 7$) bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon süreci üzerinde pH'ın etkisi sabit adsorban miktarı ve adsorbat konsantrasyonu ile ancak NaOH veya HCl çözeltileri eklenerek farklı pH'larda çözelti hazırlanarak ve ardından dengeye gelene kadar çalkalanarak incelenmiştir (Salleh ve ark., 2011).

Cr (VI) çözeltisinin pH'ı, 1,2,3 ve 4 pH değerlerini elde etmek için NaOH veya HCl eklenerek ayarlanmıştır. 25 mL'lik erlenler içerisinde farklı pH değerlerindeki Cr (VI) çözeltiler belirlenen miktarda adsorban ile karıştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrasında çözeltilerdeki Cr (VI) konsantrasyonu UV-vis spektrometresi ile belirlenmiştir (Salgado-Gómez ve ark., 2014).

MB adsorpsiyon deneyleri için adsorban ve MB içeren pH'ı 5,7,9 ve 11 olan çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerlerinin istenen değerlere ayarlanması için HCl veya NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Numunelerin pH değerlerinin ölçümleri OHAUS STARTER 2100 pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Solisio ve Aliakbarian, 2017).

pH adsorpsiyon sürecinde çok önemlidir. Bir ortamın pH'ı iyonize boya molekülleri tarafından verilen elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol eder. Adsorpsiyon verimi ortamın pH'ına göre değişir.

3.3.2.2 Sıcaklık etkisinin belirlenmesi

Sıcaklık adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik bir süreç olup olmadığının bir göstergesidir. Sıcaklığa bağlı optimizasyon çalışmaları 20, 25, 30 ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artarsa adsorpsiyon endotermik bir süreçtir. Bunun nedeni adsorban moleküllerinin hareketliliğinin artması ve artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon için aktif bölgelerin sayısındaki artış olabilir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması ise adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu gösterir (Nandi ve ark., 2009).

3.3.2.3 Zaman etkisinin belirlenmesi

Zamana bağlı adsorpsiyon çalışmalarında ölçümler 30, 60, 90 ve 120 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Zaman, kirletici madde giderim hızı, denge adsorpsiyon kapasitesi ve ilgili mekanizmalar dahil olmak üzere adsorpsiyon sürecinin birçok önemli yönünü etkiler.

Birçok adsorpsiyon işleminde volkanik tüf yüzeyindeki çok sayıda mevcut adsorpsiyon bölgesi nedeniyle kirletici konsantrasyonunun hızla azaldığı hızlı bir başlangıç aşaması vardır. Zamanın etkisi inceleyerek bu aşamanın ne kadar sürdüğünü ve bu süre zarfında adsorpsiyon oranının nasıl değiştiği belirlenmektedir.

Zamanın incelenmesi, sistemin adsorpsiyon dengesine ne zaman ulaştığını belirlemeye yardımcı olur; bu nokta, daha fazla önemli adsorpsiyonun meydana gelmediği ve çözeltideki Cr (VI) veya MB konsantrasyonunun sabitlendiği noktadır (Gupta ve Babu, 2010).

3.3.2.4 Cr (VI) ve MB konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi

Başlangıç adsorban konsantrasyonunun etkisi sabit adsorban miktarı ve farklı başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile farklı zaman aralıklarında adsorban-adsorbat çözeltisi hazırlanıp dengeye gelinceye kadar çalkalanarak elde edilmiştir.

Cr (VI) adsorpsiyonu için en iyi koşulu değerlendirmek amacıyla, pH sabit tutularak farklı Cr (VI) konsantrasyonlarında belirtilen adsorban miktarla testler gerçekleştirilmiştir (Solisio ve Aliakbarian, 2017). Adsorbat konsantrasyonuna bağlı optimizasyon çalışmaları 10, 20, 40 ve 80 ppm'de gerçekleştirilmiştir. MB'nin adsorpsiyonu için aynı yöntem kullanılmıştır.

Adsorbatın yüzde olarak uzaklaştırılması büyük ölçüde başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu miktarına bağlıdır. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu etkisi, adsorbat konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki mevcut bağlanma bölgeleri arasındaki doğrudan ilişkiye bağlıdır. Genel olarak adsorbat giderim yüzdesi, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğundan kaynaklanabilecek başlangıç adsorbat konsantrasyonundaki bir artışla azalır. Düşük konsantrasyonda adsorban yüzeyinde boş aktif bölgeler olacaktır ve başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttığında, adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonu için gerekli aktif bölgeler eksik olacaktır. Öte yandan, başlangıç adsorbat konsantrasyonundaki artış adsorbanın yükleme kapasitesinde bir artışa neden olacaktır ve bunun nedeni yüksek bir başlangıç adsorbat konsantrasyonunda kütle transferi için yüksek itici güç olabilir (Nandi ve ark., 2009).

3.3.2.5 Adsorban miktarı etkisinin belirlenmesi

Adsorban (Tüf) miktarının adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisi sabit başlangıç adsorbat konsantrasyonuna farklı miktarlarda adsorban eklenerek ve denge zamanına kadar birlikte çalkalanarak gerçekleştirilebilir.

Adsorban miktarına bağlı optimizasyon çalışmaları 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,5 g madde miktarları ile gerçekleştirilmiştir.

Adsorban miktarının etkisinin incelenmesi, bir adsorbanın etkinliği ve bir adsorbatın minimum miktarla adsorbe olma yeteneği hakkında fikir verir, böylece bir adsorbanın ekonomik açıdan yeteneği belirlenir (Salleh ve ark., 2011).

3.3.3 İzotermelerin çıkarılması ve sabitlerin belirlenmesi

Adsorpsiyon izoterm çalışması, modifiye edilmiş adsorban miktarı sabit tutularak farklı başlangıç adsorbat konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. pH uygun değere ayarlanmıştır ve daha sonra karışımlar oda sıcaklığında belirli zamanda karıştırılmıştır (adsorpsiyon dengesine ulaşmak için yeterli olduğu gösterilen bir süre). Karışımlar daha sonra filtrelenmiş ve daha sonra filtrat Cr (VI) ve metilen mavisi konsantrasyonu açısından analiz edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, deneysel grafiklerin adsorpsiyon izoterm modellerine uydurulmasıyla hesaplanmıştır. Bu çalışmada, Langmuir, Freundlich ve Tempkin modelleri deneysel olarak elde edilen denge verileri ile test edilmiştir.

Langmuir izotermi ağır metallerin, boyaların, organik kirleticilerin vb. adsorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Langmuir izoterm denkleminin doğrusal biçimi Denklem (3.3)'te gösterilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e \quad (3.3)$$

Burada Q_m (mg/g) ve b (L/mg) sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve Langmuir denklemi sabitini sembolize eder.

Ce'ye karşı (Ce/qe) grafiği düz bir çizgi çizildiğinde bu çizginin eğimi ve kesişimi sırasıyla Q_m ve b sabitlerinin değerlerini vermektedir.

Boyutsuz ayırım faktörü (R_L), Denklem (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R_L = \frac{1}{(1 + bCo)} \quad (3.4)$$

R_L değeri adsorpsiyonun nasıl gerçekleştiğini göstermektedir: geri dönüşümsüz ($R_L = 0$), uygun ($0 < R_L < 1$), doğrusal ($R_L = 1$) veya olumsuz ($R_L > 1$).

Çözültiden çözünen maddenin adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin doğrusal biçimi Denklem (3.5)'de ifade edilmiştir:

$$\log q_e = \log k_f + n_f \log C_e \quad (3.5)$$

Burada K_f (mg/g) adsorpsiyon kapasitesi sabiti ve n adsorpsiyonun uygunluğunu gösteren bir sabittir. Freundlich sabitleri K_f ve n , $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre grafiğinden hesaplanabilir.

Tempkin denkleminin doğrusal biçimi Denklem (3.6)'te verilmiştir:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (3.6)$$

Burada $B_T = (RT)/b_T$. Sabit sıcaklıkta q_e 'ye karşı $\ln C_e$ 'nin bir çizimi, Tempkin izoterm sabitleri A_T ve b_T 'yi değerlendirmek için kullanılır (Gupta ve Babu, 2010).

3.3.4 Kinetik analiz

Adsorpsiyon kinetiği modelleri, adsorpsiyon sürecinin hızını ve bu hızı kontrol eden mekanizmaları anlamak için kullanılır. Modifiye volkanik tüf ile Cr (VI) ve MB adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için kesikli sistemler kullanılmıştır. Optimum pH'da adsorban ve Cr (VI) veya MB çözeltisi karışımları içeren deney kapları optimum sıcaklığında farklı zamanlarda karıştırılmıştır. Sıvı numuneler boşaltılmış ve her bir çözeltinin adsorbat konsantrasyonu daha önce açıklandığı gibi spektrometre ile uygun dalga boylarında belirlenmiştir (Salgado-Gómez ve ark., 2014).

Modifiye edilmiş volkanik tüf kullanılarak Cr (VI) ve MB gideriminin kinetiğini anlamak için, kinetikle ilgili deneysel veriler, sözde birinci derece ve ikinci derece gibi farklı kinetik modellerle test edilmiştir. Sözde birinci dereceden kinetik model, genellikle adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ile kontrol edildiğini varsayar. Sözde ikinci dereceden kinetik model, genellikle adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ile kontrol edildiğini varsayar.

Sözde birinci dereceden denklemin doğrusal biçimi Denklem (3.7)'de verilmiştir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1 t}{2.303} \right) \quad (3.7)$$

Burada k_1 (dk^{-1}) sözde birinci derecenin hız sabitidir, q_t ve q_e (mg/g) sırasıyla t (dk) zamanında ve denge anında adsorbe edilen Cr (VI) miktarlarıdır.

$\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye göre çizimi, adsorpsiyon oranı sabiti k_{ad} 'nin hesaplandığı düz bir çizgi verir. İlk Cr (VI) konsantrasyonları için birinci dereceden oran sabitleri k_{ad} ve q_e değerleri hesaplanır.

Sözde ikinci derece kinetik Denklem (3.8)'de gösterilmiştir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (3.8)$$

Burada $h = k_2 q_e^2$, $t \rightarrow 0$ olduğunda başlangıç sorpsiyon oranı olarak elde edilebilir. Bu gibi koşullar altında, t/q_t 'nin t 'ye göre çizimi düz bir çizgi verir ve bu da q_e ve k_2 'nin hesaplanmasına olanak tanır (Gupta ve Babu, 2010).

3.3.5 Taguchi optimizasyonu

Taguchi yöntemi bir sistemin (sürecin) optimizasyon faktörlerini iki kategoriye ayırır: kontrol edilebilir faktörler ve kontrol edilemeyen faktörler (genellikle “gürültü” faktörleri olarak adlandırılır). Taguchi yönteminin temel amacı ilgili sürecin gürültü faktörlerindeki (yani bir süreçte olası değişimlerin kontrol edilemediği ancak bir sistemin performans özelliklerinde istikrarsızlığa neden olabilecek faktörler) değişimlere karşı hassasiyetini en aza indirecek şekilde ayarlanabilen kontrol edilebilir faktörleri belirlemektir. Bu çalışmada beş kontrol edilebilir faktör dikkate alınmaktadır ve her faktörün dört seviyesi vardır. Bu nedenle, $L_{16} (4^5)$ ortogonal dizi seçilmiştir. Cr (VI) ve MB giderimi için seçilen kontrol edilebilir faktörler ve bu faktörlerin seviyelerin değerleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Cr (VI) giderimi için seçilen kontrol edilebilir faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri

Faktör	Parametre	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
A	Zaman (dk)	30	60	90	120
B	Konsantrasyonu (ppm)	10	20	40	80
C	Adsorban miktarı (g)	0,05	0,1	0,2	0,5
D	Sıcaklık (°C)	20	25	30	40
E	pH	1	2	3	4

Çizelge 3.2. MB giderimi için seçilen kontrol edilebilir faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri

Faktör	Parametre	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
A	Zaman (dk)	30	60	90	120
B	Konsantrasyonu (ppm)	10	20	40	80
C	Adsorban miktarı (g)	0,05	0,1	0,2	0,5
D	Sıcaklık (°C)	20	25	30	40
E	pH	5	7	9	11

L Latin karesi anlamına gelir ve 16 matrisin deney numarasını belirtir. Bu adsorpsiyon çalışması için seçilen beş parametre, çözeltinin başlangıç pH'ı, adsorban miktarı (g), adsorbat başlangıç konsantrasyonu (C_0), zaman (dk) ve sıcaklık (°C)'dir. Bu parametrelerin seviyeleri 5 sütun ve 16 satırdan oluşan L_{16} ortogonal dizisi oluşturulmuştur ve Cr (VI) ve MB için sırasıyla Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de gösterilmiştir (Zolfaghari ve ark., 2011).

Çizelge 3.3. Cr (VI) adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullar

Deney No	A dk	B ppm	C g	D °C	E pH
1	30	10	0,05	20	1
2	30	20	0,1	25	2
3	30	40	0,2	30	3
4	30	80	0,5	40	4
5	60	10	0,1	30	4
6	60	20	0,05	40	3
7	60	40	0,5	20	2
8	60	80	0,2	25	1
9	90	10	0,2	40	2
10	90	20	0,5	30	1
11	90	40	0,05	25	4
12	90	80	0,1	20	3
13	120	10	0,5	25	3
14	120	20	0,2	20	4
15	120	40	0,1	40	1
16	120	80	0,05	30	2

Çizelge 3.4. MB adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullar

Deney No	A dk	B ppm	C g	D °C	E pH
1	30	10	0,05	20	5
2	30	20	0,1	25	7
3	30	40	0,2	30	9
4	30	80	0,5	40	11
5	60	10	0,1	30	11
6	60	20	0,05	40	9
7	60	40	0,5	20	7
8	60	80	0,2	25	5
9	90	10	0,2	40	7
10	90	20	0,5	30	5
11	90	40	0,05	25	11
12	90	80	0,1	20	9
13	120	10	0,5	25	9
14	120	20	0,2	20	11
15	120	40	0,1	40	5
16	120	80	0,05	30	7

Taguchi yöntemine göre sinyal-gürültü (S/N) oranı işlemin performansını ölçmek için kullanılabilir. Bu çalışmanın amacı Cr (VI) giderimini maksimize etmek olduğundan, S/N oranının hesaplanmasında daha büyük olan daha iyidir yöntemi kullanılır. (η) ile sembolize edilen S/N oranı, Denklem (3.9)'den hesaplanabilir:

$$\eta = -10 * \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i^2} \right) \quad (3.9)$$

Burada R_i , i'inci deney için Cr (VI) giderim yüzdesini (%) ve r, deneyin tekrar sayısını ifade eder.

Burada, en uygun koşulları geliştirmek için ortalamaların analizi (ANOM) istatistiksel yaklaşımı benimsenmiştir. Başlangıçta, her faktörün belirli bir düzeydeki S/N oranının ortalaması hesaplanmalıdır.

η 'nin ortalama değeri Denklem (3.10) ile hesaplanır:

$$\bar{\eta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i \quad (3.10)$$

Burada η_i , i'inci deney için (S/N) oranını, n ise toplam deney sayısını ifade etmektedir.

Her parametrenin adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini belirlemek için varyans analizi kullanılmıştır. ANOVA'da kullanılan parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (\eta_i)^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n (\eta_i))^2 \quad (3.11)$$

$$SS_F = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k (S(\eta_j))^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n (\eta_i))^2 \quad (3.12)$$

Burada SS_T varyansın karelerinin toplamı, SS_F test edilen faktörlerin karelerinin toplamı, F test edilen faktörlerden biri, $S(\eta_j)$ faktör ve j seviyesini içeren (S/N) oranının toplamı ve k faktörün her seviyesinin tekrarıdır (Aziri ve ark., 2024).

Her faktörün yüzdelik katkısı (ρ_F) Denklem (3.13) ile hesaplanmıştır:

$$\rho_F(\%) = \frac{SS_F}{SS_T} * 100 \quad (3.13)$$



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Cr (VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

Volkanik tüfü adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden krom (VI) giderim çalışmaları Batch deneyleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları modifiye edilmemiş normal tüf (NT), HCl ile muamele edilmiş tüf (asidik tüf (AT)) ve NaOH ile muamele edilmiş tüf (bazik tüf (BT)) adsorbanları olmak üzere üç farklı tüf numuneleriyle ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

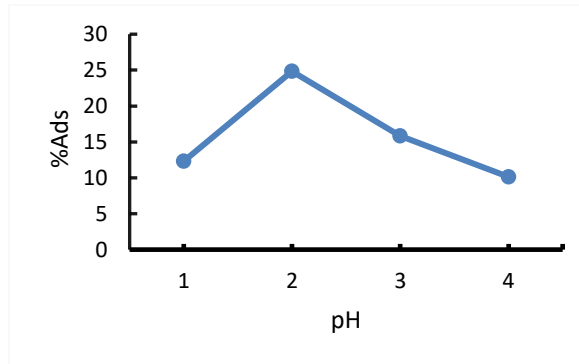
4.1.1 Normal tüfle yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneyleri

4.1.1.1 pH'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

İlk adsorpsiyon çalışmaları normal tüf (NT) kullanılarak yapılmıştır ve 1, 2, 3 ve 4'lük farklı pH seviyelerinde, sıcaklığın 25 °C'de, krom konsantrasyonunun 20 ppm'de, tüf miktarının 0,1 g'da ve zamanın 1 saat sabit tutulduğu diğer parametreler kullanılarak pH'ın etkisi araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan ilk çözeltinin (C_0) ve adsorpsiyon tamamlandıktan sonra ise numunenin son konsantrasyonunu (C_1) belirlemek için UV cihazı ile 540 nm'de ölçümler yapılmıştır. Ardından, adsorpsiyon yüzdesi (%Ads), Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (NT)

pH	%Ads
1	12,671
2	24,830
3	15,813
4	10,130



Şekil 4.1. pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)

Çözeltinin pH'ı, Cr (VI)'nın NT üzerine adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, pH 2'de en yüksek adsorpsiyon oranı % 24,83 olarak belirlenmiştir. Ardından pH 3'te (%15,81) ve pH 4'te (%10,13) önemli bir azalma kaydedilmiştir. pH 1'de ise %12,67 oranda daha düşük bir adsorpsiyon değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, çalışmada incelenen koşullar için en yüksek giderim yüzdesinin pH 2'de olması, volkanik tüf ile Cr (VI) giderimi için asidik koşulları daha iyi olduğunu göstermektedir.

Bu pH bağımlılığı, önceki çalışmalarda çözeltinin pH'ının adsorpsiyon süreçlerinde oynadığı önemli rolü vurgulayan bulgularla benzerdir. Çünkü pH, hem doğal zeolitlerin yüzey yükünü hem de Cr (VI)'nın sulu çözeltilerdeki türleşmesini kontrol eder (Velarde ve ark., 2023). H^+ iyonlarının fazlalığı düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyini protonlar. Bu, pozitif yüklü yüzey bölgeleri ile yaygın Cr (VI) anyonik türleri olan $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ arasında elektrostatik çekimi artırır (Yusof ve Malek, 2009; Salgado-Gómez ve ark., 2014). Bu durum, çalışmamızın pH 2'de gösterdiği yüksek adsorpsiyon kapasitesini açıklamakta ve maksimum Cr (VI) gideriminin asidik koşullarda gerçekleştiğini bildiren diğer çalışmalarla da uyumludur (Koby ve ark., 2005; Dubey ve Gopal, 2007; Tytlak ve ark., 2015).

pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesindeki azalma (pH 2'de %24,83'den pH 4'te %10,13'ye düşüş), yüzey protonlanmasının azalmasına ve buna bağlı olarak adsorban yüzeyi ile Cr (VI) anyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlerin zayıflamasına bağlanabilir (Uzun, 2013; Pattarith ve ark., 2023). pH 3'ün üzerinde ise OH^- iyonlarının varlığı kromat türlerinin aktif bölgelere ulaşmasını engeller, bu da adsorpsiyonu daha da baskılar (Du ve ark., 2012; Salgado-Gómez ve ark., 2014). Artan bazik ortamlar yüzey deprotonasyonu ve OH^- iyonları ile rekabet nedeniyle adsorpsiyon etkinliğini azaltmaktadır. Bu davranış, Cr (VI) gideriminin pH nötr koşullara yaklaştıkça önemli ölçüde azaldığını gösteren çok sayıda doğal ve modifiye adsorbanlara ilişkin araştırmada da gözlemlenmiştir (Jinhua ve ark., 2010; Liu ve ark., 2018).

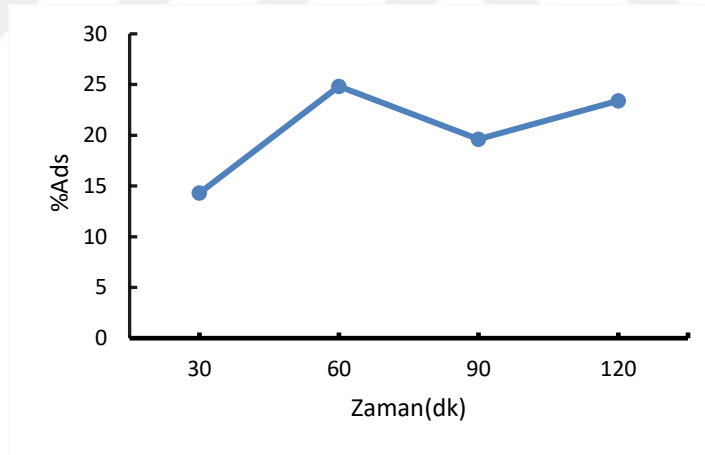
pH 1'de pH 2'ye göre daha düşük adsorpsiyon gözlemlenmesi, aşırı protonlanmanın yüzey bölgelerinde ters etkileşimlere veya aktif bölgelerin erişilebilirliğinde sınırlamalara neden olabileceği görüşleri desteklemektedir. Zeolit ve biyoçar ile ilgili araştırmalar da bu durumu göstermiştir (Enniya ve ark., 2018; Rajapaksha ve ark., 2018). Benzer şekilde, klinoptilolit esaslı adsorbanlarla yürütülen araştırmalarda, Cr (VI) adsorpsiyonunun pH 2–3 aralığında en yüksek seviyeye ulaştığı bulunmuştur (Yalçın ve ark., 2022; Velarde ve ark., 2023).

4.1.1.2 Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına zamanın etkisini incelemek için yapılan çalışmada, ilk aşamada belirlenen en yüksek giderim pH değeri olan pH 2, sıcaklığın 25 °C, krom (VI) konsantrasyonunun 20 ppm, adsorban miktarının 0,1 g numune alınarak zamanın etkisini incelemek için farklı zamanlarda 30, 60, 90 ve 120 dakika deney sürelerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ise Çizelge 4.2.'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (NT)

Zaman (dk)	%Ads
30	14,300
60	24,830
90	19,630
120	23,410



Şekil 4.2. Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)

Cr (VI)'nın NT üzerine adsorpsiyonu farklı zamanlarda (30, 60, 90 ve 120 dk) izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 30. dakikada adsorpsiyon yüzdesi %14,3 iken 60. dakikada maksimum değerine olan %24,83 ulaşmış ve bu durum başlangıçta hızlı bir tutulum olduğunu göstermiştir. Ancak adsorpsiyon yüzdesi 90. dakikada %19,63'ye düşmüş, ardından 120. dakikada tekrar artarak %23,41'ye ulaşmıştır. Bu değişimler, iki aşamalı bir süreç olduğunu işaret etmektedir: ilk olarak hızlı bir adsorpsiyon fazı, sonra daha yavaş bir adsorpsiyon ile birlikte olası desorpsiyon–re-adsorpsiyon olayları.

Başlangıçtaki hızlı tutulum, adsorban yüzeyinde bol miktarda aktif bölgenin bulunmasına bağlanabilir. Bu erken aşamada difüzyon direnci minimum düzeyde olup, Cr (VI) anyonları ile protonlanmış adsorpsiyon bölgeleri arasındaki bağlanma olasılığı yüksektir; bu da hızlı bir adsorpsiyonla sonuçlanmaktadır (Yalçın ve ark., 2022; Amara-Rekkab ve Didi, 2023). Benzer gözlemler, modifiye zeolitler ve biyobazlı adsorbanların yüzeyindeki aktif bölgelerin mevcudiyeti 60 dakika içinde yüksek adsorpsiyon oranlarına neden olduğunu rapor edilmiştir (Pattarith ve ark., 2023).

Zaman arttıkça, adsorpsiyon yüzdesi 90. dakikada azalmıştır. Bu azalma, adsorpsiyon dengesi yaklaşırken Cr (VI)'nın yüzeyden kısmen desorbe olmasıyla açıklanabilir. Salgado-Gómez ve ark. (2014) ile Almezgagi (2019) tarafından yapılan çalışmalarda da, maksimum adsorpsiyon noktasından sonra desorpsiyon süreçlerinin gerçekleşebileceği ve bu durumun dengeye ulaşmadan önce tutulum değerlerinde dalgalanmalara yol açabileceği belirtilmiştir. Adsorpsiyon bölgelerinin kademeli olarak dolması, bunların erişilebilirliğini azaltmakta ve sonraki adsorpsiyon süreci, Cr (VI) iyonlarının adsorbanın gözenekli yapısına daha yavaş intrapartiküler difüzyonuyla kontrol edilmektedir (Pattarith ve ark., 2023).

120. dakikada gözlemlenen yeniden artış, adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında yeni bir dengenin sağlanmasını işaretmiştir. Bu durum, çözeltideki Cr (VI) iyonlarının ve adsorbanın erişilebilir gözenekli bölgeleri arasındaki yeniden dağılımından kaynaklanabilir (Almezgagi, 2019). Doğal zeolitler ve mineral esaslı adsorbanlar için benzer davranış rapor edilmiş, ancak dengenin uzun bir sürenin ardından sağlandığı ve bu süreçten önce küçük desorpsiyon olaylarının yaşanabildiği belirtilmiştir (Salgado-Gómez ve ark., 2014).

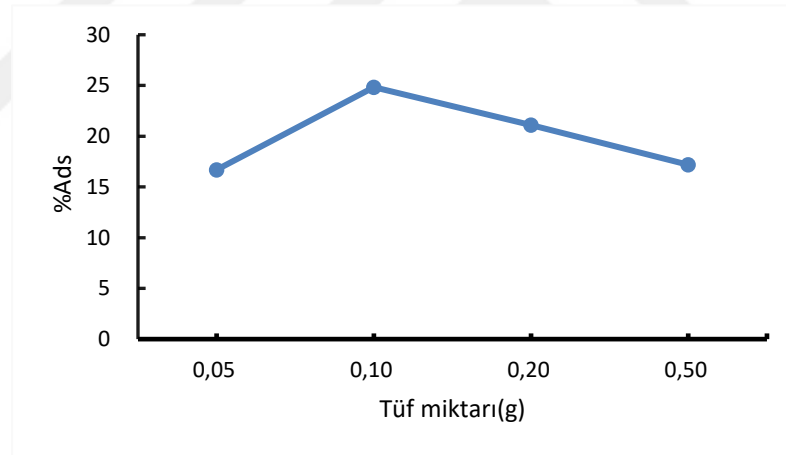
Cr (VI)'nin NT üzerine adsorpsiyonu; yüzeydeki aktif bölgelerin etkisiyle gerçekleşen hızlı bir ilk tutulum fazı (0–60 dk) ile başlamakta, ardından denge koşullarına yaklaşıırken kısmi desorpsiyon ile birlikte daha yavaş bir adsorpsiyon süreci (60–120 dk) izlenmektedir. Elde edilen veriler, incelenen koşullar altında maksimum adsorpsiyonun 60. dakikada gerçekleştiğini gösteriyor ve bu durum doğal ve modifiye zeolitler üzerine yapılan ve genellikle dengenin ilk 1–2 saat içinde sağlandığını belirten önceki çalışmalarla da uyumludur.

4.1.1.3 Tüf miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına tüf miktarının etkisini incelemek için, sıcaklığın 25°C'de, Cr (VI) konsantrasyonunun 20 ppm'de olduğu ve önceki deneyden en yüksek adsorpsiyon yüzdesine sahip olan zaman ve pH değeri yani 60 dakika ve pH 2 deney şartlarında 0,05; 0,1; 0,2 ve 0,5 g'lık farklı miktarlardaki adsorban maddenin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.3.'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tüf miktarının etkisi (NT)

Tüf miktarı (g)	%Ads
0,05	16,690
0,1	24,830
0,2	21,100
0,5	17,170



Şekil 4.3. Tüf miktarın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)

0,05; 0,1; 0,2 ve 0,5 g'lık tüf miktarlarında Cr (VI) giderimine tüf miktarının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, 0,05 g'da adsorpsiyon yüzdesinin %16,69 olduğunu ve 0,1 g'da maksimum %24,83'ye yükseldiğini göstermiştir. Daha sonra, 0,2 g'da %21,1 ve 0,5 g'da %17,17'ye düşmüştür.

Adsorpsiyon yüzdesinin 0,05 g'dan 0,1 g'a yükselmesi, daha büyük adsorban yüzey alanının sağladığı daha fazla aktif bağlanma bölgesi ile ilişkilendirilebilir (Yalçın ve ark., 2022). Daha fazla yüzey alanının açığa çıkması, Cr (VI) iyonlarının tüf

üzerindeki protonlanmış adsorpsiyon merkezleri ile etkileşim kurma olasılığını artırmıştır. Bu, adsorpsiyon performansını iyileştirdi. Önceki araştırmalar, adsorban miktarının artmasının bağlanma bölgeleri ve erişilebilir yüzey alanı ile orantılı olarak artması nedeniyle adsorpsiyon verimini artırdığını göstermektedir (Behnajady ve Bimeghdar, 2014; Lan ve ark., 2019).

Ancak optimum tüf miktarın (0,1 g) üzerinde adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonla ilgili araştırmalar, bu davranışı sıklıkla bildirmiştir. Gözenek örtüşmesi, partikül agregasyonu ve difüzyon direnci bu davranışı açıklar. Partiküllerin bir araya gelmesi, yüksek adsorban yüklemelerinde etkin yüzey alanının azalmasına ve aktif alanların erişilebilirliğinin kısıtlanmasına neden olur. Çözeltideki sabit Cr (VI) konsantrasyonuna kıyasla fazla adsorban kullanımı, doymamış bağlanma bölgelerine neden olabilir. Bu, adsorbanın birim kütlesi başına adsorpsiyon kapasitesini azaltabilir (Almezgagi, 2019).

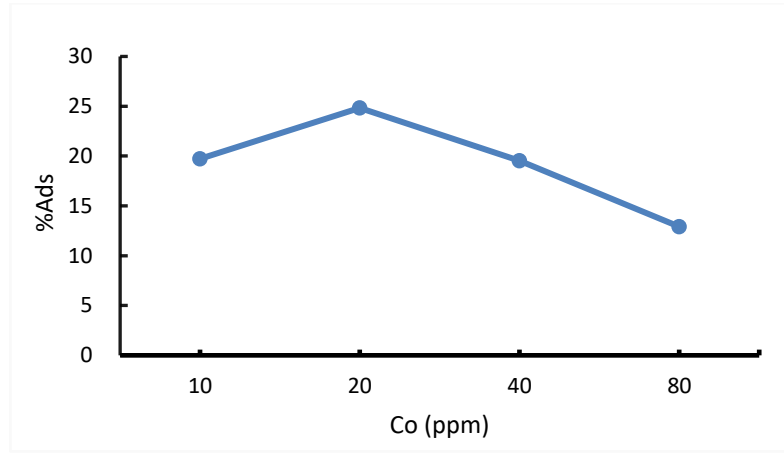
Bu sonuçlar, en iyi adsorpsiyon performansını sağlamak için ideal miktarı göstermektedir. Bu çalışma 0,1 g tüf miktarının Cr (VI) giderimi için en iyi miktar olduğunu ve en yüksek adsorpsiyon yüzdesini sağladığını göstermiştir. Bu eğilim, yüzey alanı ve aktif alan kullanımı arasındaki denge ile optimum adsorban miktarının belirlendiği diğer doğal ve modifiye adsorbanlara ilişkin literatürle uyumludur.

4.1.1.4 Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına Cr (VI) konsantrasyonunun etkisini incelemek için, 10, 20, 40 ve 80 ppm'lik farklı ppm'lerdeki başlangıç Cr (VI) çözeltisi konsantrasyonunu, sıcaklığın 25°C'de tutulduğu ve önceki deneylerden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zamanın 60 dk, tüf miktarının 0,1 g ve pH'ın 2 seçildiği diğer parametreler sabit tutularak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine Cr (VI) konsantrasyonunun etkisi (NT)

Cr (VI) ppm	%Ads
10	19,729
20	24,830
40	19,520
80	12,910



Şekil 4.4. Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)

Cr (VI)'nın NT ile adsorpsiyonu, çeşitli başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarında (10, 20, 40 ve 80 ppm) test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon yüzdesinin 10 ppm'de %19,73 iken 20 ppm'de maksimum %24,83 değerine ulaştığını; ancak 40 ppm'de %19,52 'ye ve 80 ppm'de ise %12,91'ye düştüğünü göstermiştir. Bu bulgular, düşük ve yüksek konsantrasyonlarda tutulum kapasitesinin azaldığını, ancak orta düzeydeki konsantrasyonların (20 ppm) daha iyi adsorpsiyon performansı gösterdiğini göstermektedir.

Düşük başlangıç konsantrasyonlarında (10–20 ppm) yüksek adsorpsiyon performansı Cr (VI) iyonlarının sayısına kıyasla çok sayıda boş adsorpsiyon bölgesinin mevcut olmasıyla açıklanabilir. Bu durum, etkili bir adsorpsiyonu ve güçlü elektrostatik etkileşimleri mümkün kılmaktadır (Pattarith ve ark., 2023). 20 ppm'ye kadar gözlemlenen artış orta düzeydeki bir konsantrasyon gradyanının, kütle transfer direncini aşmak için yeterli bir itici güç sağlayarak Cr (VI) iyonlarının çözeltiden adsorban yüzeyine taşınmasını kolaylaştırdığı fikriyle uyumludur (Tamang ve Paul, 2023).

Bununla birlikte, daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında (40-80 ppm) adsorpsiyon kapasitesi oldukça azalmıştır. Bu durum, tüf yüzeyindeki mevcut aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir. Cr (VI) iyonlarının sayısının artması sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi için rekabetin artmasına neden olur. Sonuçta, adsorbanın birim kütlesi başına düşen tutulum miktarı azalır (Matouq ve ark., 2015). Düşük konsantrasyonlarda kapasite artar, yüksek konsantrasyonlarda bölge doygunluğu ve muhtemel difüzyon sınırlamaları nedeniyle kapasite azalır. Benzer sonuçlar diğer adsorpsiyon çalışmalarında da bulunmuştur (Enniya ve ark., 2018; Almezgagi, 2019).

80 ppm'de meydana gelen düşüş, yüzey doygunluğuna ulaşıldıktan sonra ek Cr (VI) iyonlarının iç gözenekli bölgelere girememesi ve adsorplanmış anyonlar arasında meydana gelebilecek zorlayıcı etkileşimlerle açıklanabilir. Pattarith ve ark. (2023) ve Almezgagi (2019), yüksek başlangıç konsantrasyonlarında çözeltideki toplam Cr (VI) miktarı daha yüksek olmasına rağmen, adsorban yüzeyinin fazla iyonları tutamaması nedeniyle giderim verimliliğinin azaldığını belirtmişlerdir.

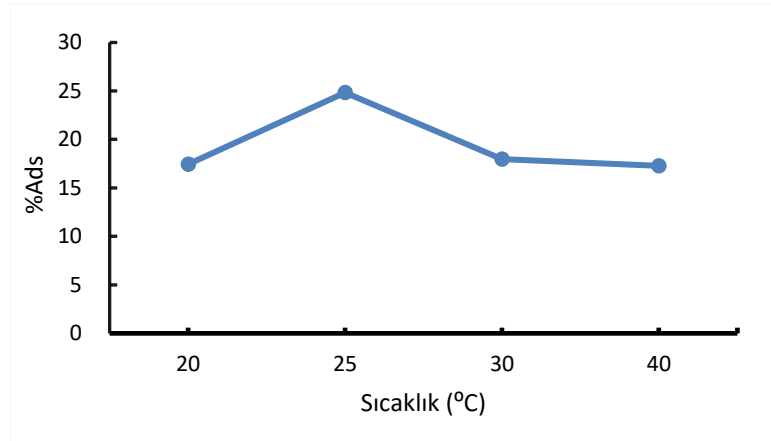
Sonuç olarak, elde edilen sonuçlar, Cr (VI)'nın NT ile adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna oldukça duyarlı olduğunu ve en yüksek kapasitenin 20 ppm'de elde edildiğini göstermektedir. Bu değer üzerindeki konsantrasyonlarda yüzey doygunluğu ve rekabet etkileri nedeniyle adsorpsiyon verimliliği düşer. Elde edilen bulgular, modifiye ve doğal adsorbanlar üzerine yapılan daha önceki araştırmalarla uyumludur ve en iyi adsorpsiyon performansının orta düzeydeki konsantrasyon aralıklarında gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.1.5 Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına sıcaklığın etkisini incelemek için, 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'lik farklı sıcaklık değerlerinde, önceki deneylerden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zaman, tüf miktarı, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve pH değeri (60 dk; 0,1 g; 20 ppm ve pH 2) sabit tutularak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.5. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (NT)

Sıcaklık (°C)	%Ads
20	17,425
25	24,830
30	17,964
40	17,274



Şekil 4.5. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (NT)

Cr (VI)'nın NT üzerine adsorpsiyonu, daha önce optimize edilmiş koşullar altında 20°C ile 40°C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir. Elde edilen bulgular, 20°C'de adsorpsiyon yüzdesinin %17,43 olduğunu, 25°C'de maksimum %24,83 değerine ulaştığını ve ardından 30°C'de %17,96'ye ve 40°C'de %17,27'ye düştüğünü göstermiştir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon işleminin en iyi şekilde 25°C'de gerçekleştiğini göstermekte olup; daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

Bu eğilim NT ile Cr (VI) adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon teorisine göre sıcaklık, bir olayın ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirlemede çok önemlidir (Uzun, 2013). Ekzotermik adsorpsiyonlarda artan sıcaklıklar, adsorpsiyon kapasitesini artırırken moleküler hareketlilik ve difüzyon hızlarını artırır. Bununla birlikte, ekzotermik adsorpsiyonlarda artan sıcaklıklar, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimleri zayıflatır, bu da adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olur (Seow ve Lim, 2016). Bu çalışmada 25°C üzerindeki kapasite düşüşü bu nedenle ekzotermik davranışla tutarlıdır.

20°C'den 25°C'ye kadar olan sıcaklık artışı, çözeltinin viskozitesinin azalmasıyla açıklanabilir. Cr (VI) iyonlarının sınır tabakayı geçerek adsorbanın gözeneklerine daha hızlı difüze etmesi bu durumda mümkündür (Almezgagi, 2019). Gheju ve ark. (2016) ve Parlayıcı ve ark. (2019) ılımlı sıcaklık artışlarının adsorpsiyon kinetiğini öncelikle iyileştirdiğini ancak daha yüksek sıcaklıklarda desorpsiyon etkisi nedeniyle kapasitenin azaldığını göstermiştir.

25°C'de Cr (VI) iyonlarının aktif bölgelerden desorbe edilmesi, adsorpsiyon yüzdesindeki azalmaya neden olabilir. Sıcaklık arttıkça, adsorplanmış iyonların kinetik enerjisi yükselir. Bu, tüf yüzeyine bağlı elektrostatik ve yüzeysel bağlanma kuvvetlerinin

azalmasına neden olur ve tutulum miktarı düşer (Almezgagi, 2019). Bu davranış, Cr (VI) adsorpsiyonu için doğal ve modifiye adsorbanlarla yapılan çalışmalarda da bildirilmiştir ve sürecin ekzotermik doğasını desteklemektedir.

İncelenen koşullar için 25°C, Cr (VI)'nin normal tuf ile adsorpsiyonunda en uygun sıcaklık olduğunu göstermektedir. Ekzotermik doğası nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi düşer ve artan termal hareket nedeniyle tutulum yerine desorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir.

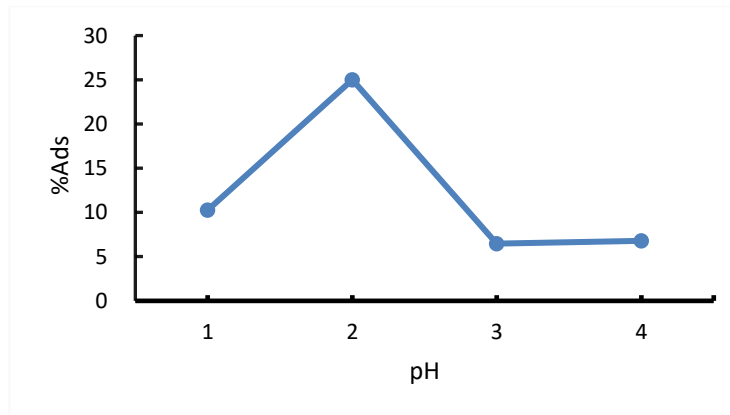
4.1.2 Asitle modifiye edilmiş tufle yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneyleri

4.1.2.1 pH'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Normal tuf kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri, asidik tuf (AT) için de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları asidik tuf kullanılarak ve 1, 2, 3 ve 4'lük farklı pH seviyelerinde, sıcaklığın 25°C'de, Cr (VI) konsantrasyonunun 20 ppm'de, tuf miktarının 0,1 g'da ve zamanın 1 saat sabit tutulduğu diğer parametreler kullanılarak pH'ın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ardından, adsorpsiyon yüzdesi (%Ads), Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (AT)

pH	%Ads
1	10,257
2	25,005
3	6,475
4	6,800



Şekil 4.6. pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)

Sabit parametreler (25°C, 20 ppm, 0,1 g adsorban, 60 dakika) korunarak, asit ile modifiye edilmiş volkanik tüfün çeşitli pH değerlerinde (1–4) Cr (VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Bulgular (Çizelge 4.6), adsorpsiyon yüzdesinin pH 1'de (%10,26) başladıktan sonra pH 2'de (%25,01) zirveye ulaştığını ve daha yüksek pH değerlerinde hızla düştüğünü (pH 3'te %6,48 ve pH 4'te %6,80) göstermiştir. Bu sonuçlar, asit ile işlenmiş tüfün Cr (VI) adsorpsiyonu için en iyi koşulların asidik koşullar, özellikle pH 2 olduğunu göstermektedir.

Cr (VI) türlerinin oluşumu ve adsorbanın yüzey kimyası, pH 2'de performansın iyileşmesiyle doğrudan bağlantılıdır. Asitle muamele, yüzeydeki safsızlıkları gidererek Si/Al oranını artırır, yüzey alanı ve gözenekliliği geliştirir; böylece daha fazla aktif adsorpsiyon bölgesi oluşturur (Velarde ve ark., 2023). Düşük pH'da adsorban yüzeyi H^+ iyonlarıyla yoğun şekilde protonlanır; bu da pH 2–6 aralığında baskın olan negatif yüklü Cr (VI) türleri (özellikle $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$) ile güçlü elektrostatik çekim oluşturur (Yalçın ve ark., 2022; Salgado-Gómez ve ark., 2014; Pattarith ve ark., 2023).

pH 2'de maksimum giderimin elde edilmesi, elektrostatik etkileşimlerin güçlü olduğu asidik ortamlarda Cr (VI) adsorpsiyonunun en verimli şekilde gerçekleştiğini bildiren çeşitli literatür bulgularıyla uyumludur (Yalçın ve ark., 2022; Tytlak ve ark., 2015; Kobya ve ark., 2005; Dubey ve Gopal, 2007). Benzer şekilde, Du ve ark. (2012), Cr (VI)'nın esas olarak kromatin ikinci iyonlaşma sabitinin ($pK_{a2} \approx 6,5$) altında mono-anyonik formlarda ($HCrO_4^-$) bulunduğunu ve bu formların protonlanmış adsorban yüzeyleriyle etkili bir şekilde etkileşime girdiğini gözlemlemiştir.

pH 3'ten 4'e çıktıkça adsorpsiyon kapasitesi keskin bir şekilde azalmıştır. Bu düşüş, yüzeydeki protonlanmanın azalması ve çözeltide OH^- iyonlarının baskın hale gelmesiyle açıklanabilir. OH^- iyonları, Cr (VI) türleri ile aktif bölgeler için rekabet ederek elektrostatik çekimi zayıflatır (Uzun, 2013; Pattarith ve ark., 2023). Negatif yüklü adsorban yüzeyleri ile anyonik Cr (VI) türleri arasındaki itme nedeniyle, daha yüksek pH seviyelerinde alım verimliliği daha da azalır (Velarde ve ark., 2023). Hem yüzey yükü etkileri hem de rekabetçi etkileşimler nedeniyle, artan alkalinite bağlanma verimliliğini azaltır; bu davranış, çeşitli adsorbanlarda kapsamlı bir şekilde belgelenmiştir (Jinhua ve ark., 2010; Enniya ve ark., 2018).

Elde edilen veriler bulgular pH'nın AT tarafından Cr (VI) adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Protonlanmış yüzeyler ile anyonik Cr (VI) türleri arasındaki avantajlı elektrostatik çekim sonucunda, optimum performans pH 2'de gerçekleşmektedir. Bundan sonra OH^- rekabeti devreye girip protonasyon azaldıkça

adsorpsiyon önemli ölçüde azalır. Bu sonuçlar, asit modifikasyonunun yüzey reaktivitesini artırmasına rağmen adsorpsiyonun hala pH'a çok bağlı olduğunu gösteren önceki çalışmalarla uyumludur.

4.1.2.2 Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına zamanın etkisini incelemek için yapılan çalışmada ilk aşamada belirlenen en yüksek giderim pH değeri olan pH 2, sıcaklığın 25°C, krom (VI) konsantrasyonunun 20 ppm, adsorban miktarının 0,1 g numune alınarak zamanın etkisini incelemek için farklı zamanlarda 30, 60, 90 ve 120 dakika deney sürelerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ise Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (AT)

Zaman(dk)	%Ads
30	17,330
60	25,005
90	16,970
120	22,861



Şekil 4.7. Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)

Asitle modifiye edilmiş tuf ile Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonu farklı zamanlarda ve sabit koşullar altında (25 °C, 20 ppm başlangıç konsantrasyonu, 0,1 g adsorban miktarı ve pH 2) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon ilk başta hızlı bir şekilde

artmış, 30. dakikada %17,33'e ulaşmış ve 60. dakikada %25,01 ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Sonraki 90. dakikada verimlilik %16,97'ye düşmüş, 120 dakikada %22,86'ya yükselmiştir. Bu eğilim, adsorpsiyon sürecinin ilk başta çok sayıda aktif yüzey alanı nedeniyle hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ardından, bu alanlar giderek azaldığında, süreç yavaşlar.

Asitle modifikasyon nedeniyle artan yüzey alanı ve gözeneklilik, ilk bir saat içinde görülen hızlı adsorpsiyonun nedeni olabilir (Velarde ve ark., 2023). Düşük pH (pH 2) koşullarında, Cr (VI) türü olan HCrO_4^- ile protonlanmış yüzeyler arasındaki bağlanma olasılığı bu aşamada oldukça yüksektir. Bu da, güçlü elektrostatik etkileşimler ve hızlı adsorpsiyona neden olur (Yalçın ve ark., 2022). Benzer şekilde, Amara-Rekkab ve Didi (2023) çalışmasının erken safhalarında bağlanabilir bölge bolluğu nedeniyle Cr (VI) gideriminin çok hızlı gerçekleştiğini göstermiştir.

90. dakikada gözlemlenen adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş, yüzey bölgelerinin kısmen doymaya başlaması ve kontrol edici mekanizmanın yüzey bağlanmasından tütün gözenekli yapısı içerisine doğru daha yavaş difüzyona kaymasıyla açıklanabilir (Pattarith ve ark., 2023). Almezgagi (2019) yüzey bölgeleri dolduktan sonra adsorpsiyonun giderek daha fazla tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edildiğini belirtmiştir.

120. dakikada ilginç bir şekilde adsorpsiyon verimliliği %22,86'ya yükselmiştir. Bu sistemin yeniden dengelendiğini gösterebilir. Salgado-Gómez ve ark. (2014), Cr (VI) iyonlarının ilk saatte hızlı bir şekilde adsorbe edildiği, ancak denge sağlanmadan önce, desorpsiyon-yeniden adsorpsiyon dinamikleri nedeniyle dalgalanmalar yaşandığı göstermiştir. Özkan (2011) tarafından aktarılan Yazıcı (2007) tarafından yapılan bir çalışmada da Cr (VI) biyosorpsiyonunun yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaştığı görülmüştür. Ancak başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi dış koşullar adsorpsiyon süresini uzatabilir.

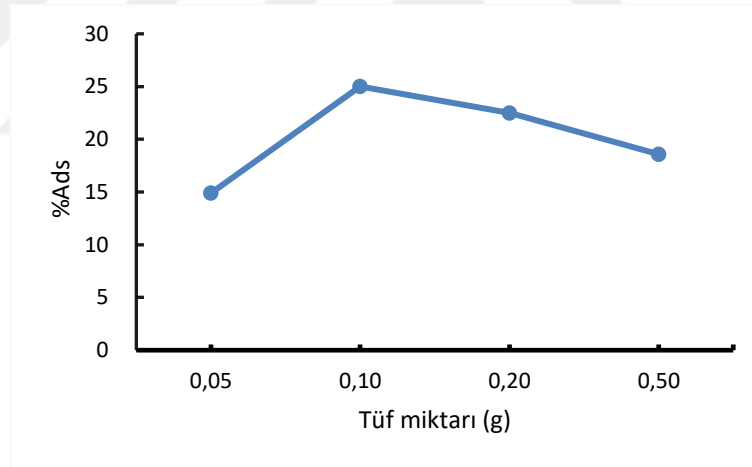
Asitle modifiye edilmiş tütün Cr (VI) gideriminde 60. dakikada en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı belirlenmiştir. Literatürde belirtilen hızlı başlangıç kinetikleri bu durumla uyumludur. 90. dakikadaki kısmi azalma ve 120. dakikadaki kısmi artış, sistemin daha yavaş bir şekilde dengeye yaklaştığını göstermektedir. Bu, adsorbanın gözenekli yapısı içindeki bölge heterojenliği ve difüzyon sınırlamalarıyla ilişkili olabilir.

4.1.2.3 Tüf miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına tüf miktarının etkisini incelemek için, sıcaklığın 25°C'de, krom (VI) konsantrasyonunun 20 ppm'de olduğu ve önceki deneyden en yüksek adsorpsiyon yüzdesine sahip olan zaman ve pH değeri yani 60 dakika ve pH 2 deney şartlarında, 0,05g; 0,1g; 0,2g ve 0,5g'lık farklı miktarlardaki adsorban maddenin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tüf miktarın etkisi (AT)

Tüf miktarı (g)	%Ads
0,05	14,896
0,1	25,005
0,2	22,508
0,5	18,570



Şekil 4.8. Tüf miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)

Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyon verimliliği üzerindeki tüf miktarının etkisi, farklı miktarlarda asidik tüf kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, 0,05 g tüf ile %14,90'dan başlayarak 0,1 g'da %25,01 ile en yüksek düzeye ulaştığını, 0,2 g'da %22,51'e ve 0,5 g'da %18,57'ye düştüğünü göstermektedir.

Daha fazla tüf kullanımı, Cr (VI) iyonlarının bağlanabileceği daha fazla yüzey alanı ve aktif bölge sağlar, bu da giderim verimliliğini artırır. Bu, adsorpsiyon verimliliğindeki başlangıçtaki artışın beklenen bir sonucudur. Benzer şekilde, Behnajady

ve Bimeghdar (2014) ile Lan ve ark. (2019) da daha yüksek adsorban miktarlarının daha fazla fonksiyonel grup ve bağlanma bölgesi sağladığını ve bunun da adsorpsiyon performansını artırdığını göstermiştir.

Bununla birlikte, uygun adsorban miktarının (bu çalışmada 0,1 g) üzerine çıkıldığında adsorpsiyon verimi azalmıştır. Bu düşüş, daha yüksek adsorban miktarlarında aktif bölgelerin üst üste binmesi veya kümelenmesi nedeniyle Cr (VI) iyonlarının erişebileceği etkili yüzey alanının azalmasına bağlanabilir. Ayrıca, fazla miktarda adsorban kullanımı, partikül aglomerasiyonuna neden olarak sulu fazdan adsorban yüzeyine kütle transferine engel oluşturabilir (Theydan, 2018; Rane ve ark., 2019). Bu tür yüzey doygunluğu etkileri, yüksek adsorban miktarlarında birim kütle başına düşen adsorpsiyon kapasitesini azaltır (Almezgagi 2019).

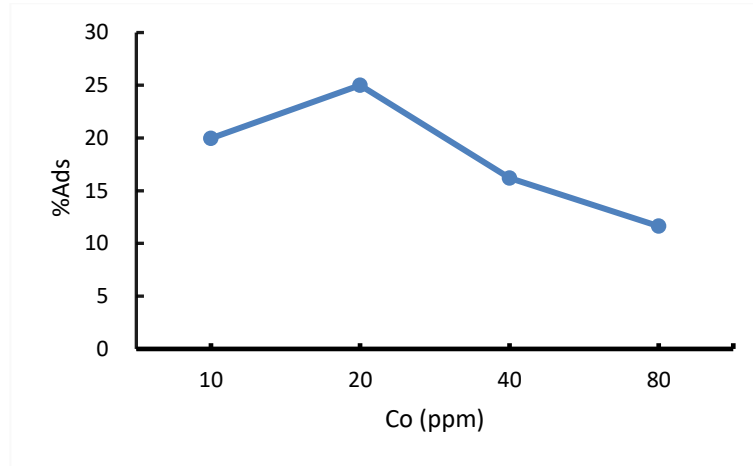
Elde edilen veriler, tüf miktarlarının artırılmasının Cr (VI) giderimini belirli bir seviyeye kadar artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, AT ile maksimum adsorpsiyon 0,1 g'da meydana gelmiş ve bu miktarın üzerinde artış, yüzey örtüşmesi ve kütle transferi sınırlamaları nedeniyle verimliliği azaltmıştır. Bu durum, adsorpsiyon süreçlerinde aktif bölge sayısı ile difüzyon verimliliği arasında denge kurmak için ideal adsorban miktarının önemini göstermektedir.

4.1.2.4 Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına Cr (VI) konsantrasyonunun etkisini incelemek için, 10, 20, 40 ve 80 ppm'lik farklı ppm'lerdeki başlangıç krom çözeltisi konsantrasyonunu, sıcaklığın 25°C'de tutulduğu ve önceki deneylerden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zamanın 60 dk, tüf miktarının 0,1g ve pH'ın, pH 2 seçildiği diğer parametreler sabit tutularak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.9'de verilmektedir.

Çizelge 4.9. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine Cr (VI) konsantrasyonun etkisi (AT)

Cr (VI) (ppm)	%Ads
10	19,980
20	25,005
40	16,219
80	11,639



Şekil 4.9. Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)

10 ppm, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm konsantrasyonlarında sabit deneysel koşullar altında başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar (Çizelge 4.9), adsorpsiyon verimliliğinin 10 ppm’de %19,98’den başlayarak 20 ppm’de %25,01 ile maksimuma ulaştığını, ardından 40 ppm’de %16,22’ye ve 80 ppm’de %11,64’e keskin bir şekilde düştüğünü göstermektedir.

Düşük konsantrasyon aralığında (10–20 ppm) görülen adsorpsiyon artışı, Cr (VI) iyonlarının sayısına kıyasla tüf yüzeyinde yaygın olarak bulunan aktif bağlanma bölgelerine bağlanabilir. Bu koşullar altında adsorpsiyon olasılığı yüksektir, bu da giderim verimliliğini artırır (Pattarith ve ark., 2023). Benzer şekilde, Enniya ve ark. (2018), düşük başlangıç konsantrasyonlarında serbest yüzey bölgesi/adsorbat iyon oranının yüksek olması nedeniyle giderim verimliliğinin arttığını göstermiştir.

Buna karşılık, yüksek konsantrasyonlarda (40-80 ppm) adsorpsiyon verimliliği, konsantrasyon gradyanından kaynaklanan daha güçlü itici güce rağmen azalmıştır. Başlangıç konsantrasyonundaki artış, daha güçlü difüzyon kuvvetleri nedeniyle birim adsorban başına düşen adsorpsiyon kapasitesini artırsada, adsorban yüzeyindeki sınırlı sayıda bağlanma bölgesi artan iyon derişimiyle doyunluğa ulaşır (Tamang ve Paul, 2023). Bu durumda, toplam giderim yüzdesi azalır çünkü çözeltide adsorplanamayan Cr (VI) iyonları kalır (Matouq ve ark., 2015; Gorzin ve Bahri Rasht Abadi, 2018).

Bu sonuçlar asidik tûfün en iyi giderim verimliliğini 20 ppm’lik konsantrasyonda göstermektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda bölge doyunluğu ve kütle transferi sınırlamaları nedeniyle adsorpsiyon verimliliğinin azaldığını göstermektedir. Ağır metal

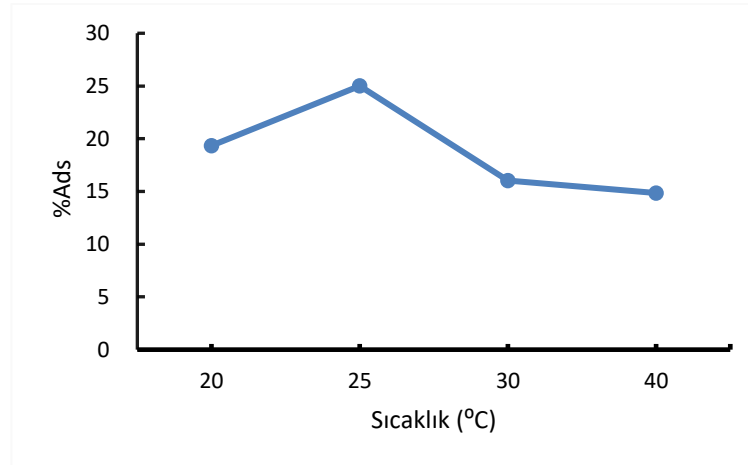
adsorpsiyonuna ilişkin daha önceki araştırmalar, bu eğilimi göstermiştir; düşük konsantrasyonlarda yüksek giderim ve yüksek başlangıç konsantrasyonlarında düşük performans görülmüştür (Almezgagi, 2019).

4.1.2.5 Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına sıcaklığın etkisini incelemek için, 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'lik sıcaklık değerlerinde, önceki deneylerden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zaman, tüf miktarı, başlangıç Cr (VI) çözeltisi konsantrasyonu ve pH değeri (60 dk, 0,1 g, 20 ppm ve pH 2) deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.10'de verilmektedir.

Çizelge 4.10. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (AT)

Sıcaklık (°C)	%Ads
20	19,347
25	25,005
30	16,026
40	14,852



Şekil 4.10. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (AT)

Diğer deneysel parametreler sabit tutularak, asidik tüfün farklı sıcaklıklardaki (20, 25, 30 ve 40 °C) Cr (VI) adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Elde edilen değerler, adsorpsiyon yüzdesinin 20°C'de %19,35'ten 25°C'de %25,01 ile maksimuma ulaştığını

göstermektedir. Ardından, 30°C'de %16,03'e ve 40°C'de %14,85'e kadar kademeli olarak düştüğünü göstermektedir.

20°C'den 25°C'ye kadar olan sıcaklık artışıyla adsorpsiyon artışı görülür. Bu, sıcaklığın Cr (VI) iyonlarının adsorban yüzeyine daha kolay difüzyonunu sağladığını göstermektedir. Sıcaklıktaki orta düzeyde bir artış, çözeltinin viskozitesini azaltarak Cr (VI) iyonlarının hareketliliğini artırır. Bu, iyonların adsorbanın dış sınır tabakasını aşarak mikrogözeneklere girmelerine izin verir (Gheju ve ark.,2016; Parlayıcı ve ark., 2019). Önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur. Sıcaklık artışının Cr (VI) giderimini belirli bir noktaya kadar artırdığı, ancak bu noktadan sonra azalmaya yol açtığı gösterilmiştir (Almezgagi, 2019).

25°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde azalması, sürecin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Moleküler hareketliliğin artması nedeniyle, daha yüksek sıcaklıklarda adsorbat türleri ile adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleri arasındaki etkileşimler zayıflar. Bu, adsorpsiyondan ziyade desorpsiyonu teşvik eder (Seow ve Lim, 2016). Bu durum, 30°C ve 40°C'de görülen düşük adsorpsiyon oranlarını açıklar. Uzun (2013), ekzotermik adsorpsiyon sistemlerinde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermiştir.

Asidik tuf ile Cr (VI) adsorpsiyonu için en iyi sıcaklık değeri 25 °C'dir; daha yüksek sıcaklıklar desorpsiyon etkilerine neden olur. Elde edilen veriler, Cr (VI) iyonlarının asidik tüfe adsorpsiyonunun ekzotermik bir yöntemle gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bulgular, önceki Cr (VI) adsorpsiyon araştırmalarında doğal ve modifiye adsorbanlarla yapılan bulgularla da uyumludur (Almezgagi, 2019).

4.1.3 Baz ile modifiye edilmiş tufle yapılan Cr (VI) adsorpsiyon deneyleri

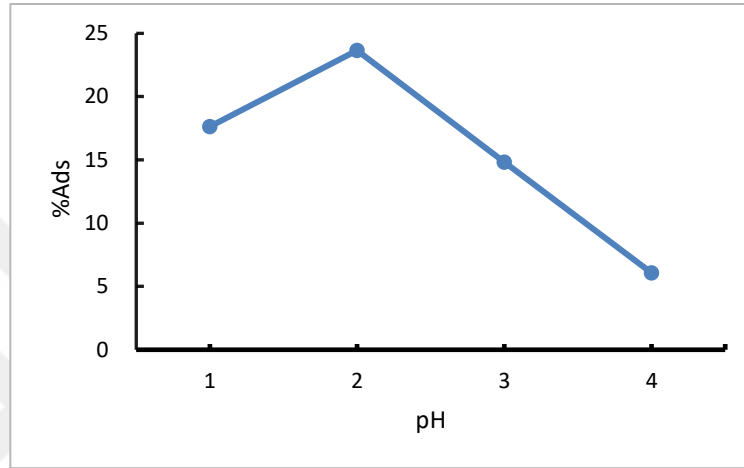
4.1.3.1 pH'ın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Normal tuf kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri bazik tuf (BT) için de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları bazik tuf kullanılarak ve 1, 2, 3 ve 4'lük farklı pH seviyelerinde, sıcaklığın 25°C'de, Cr (VI) konsantrasyonunun 20ppm'de, tuf miktarının 0,1 g'da ve zamanın 1 saat sabit tutulduğu diğer parametreler kullanılarak pH'ın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ardından, adsorpsiyon yüzdesi

(%Ads), Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH’nın etkisi (BT)

pH	%Ads
1	17,646
2	23,650
3	14,817
4	6,070



Şekil 4.11. pH değerinin Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)

Diğer tüm deneysel parametreleri sabit tutarak, NaOH ile yıkanmış tüfün Cr (VI) adsorpsiyonu pH 1-4 değerlerinde incelenmiştir. Bulgulara göre, adsorpsiyon kapasitesi pH 1’de %17,65’ten pH 2’de maksimum %23,65’e yükselmiş, ardından pH 3’te %14,82’ye ve pH 4’te %6,07’ye düşmüştür.

Bu model, çözeltinin pH değerinin, adsorbanın yüzey yükünü ve sulu çözeltide Cr (VI) türlerinin oluşumunu düzenlemede ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır. Adsorban yüzeyi düşük pH’da (1–2) yüksek oranda protonlanır ve negatif yüklü Cr (VI) oksianyonları, özellikle HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ile elektrostatik çekimi destekleyen pozitif bölgeler oluşturur (Tytlak ve ark., 2015; Yalçın ve ark., 2022). pH 2’de gözlemlenen maksimum adsorpsiyon, güçlü asidik ortamlarda Cr (VI) gideriminin en yüksek seviyelere ulaştığını bildiren önceki çalışmalarla da uyumludur (Dubey ve Gopal, 2007; Koby ve ark., 2005).

pH 2'den 4'e çıktıkça adsorpsiyon verimliliği önemli ölçüde düşmüştür. Bu düşüşün iki nedeni vardır: (i) OH^- iyonları arttıkça adsorbanın yüzey protonasyonu azalır, bu da Cr (VI) anyonları ile tuf yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimin zayıflamasına neden olur (Uzun, 2013; Pattarith ve ark., 2023); ve (ii) kromat türleri ve OH^- iyonları, daha yüksek pH seviyelerinde bağlanma bölgeleri için daha fazla rekabet eder (Salgado-Gómez ve ark., 2014). Sonuç olarak, adsorpsiyon süreci daha az elverişli hale gelir ve pH 3'ün üzerindeki koşullarda giderim verimliliği oldukça düşük seviyelere iner.

NaOH ile yapılan bazik yıkamanın Si'yi kısmen çözerek ve Si/Al oranını değiştirerek doğal zeolitın fizikokimyasal özelliklerini değiştirdiğini ve bunun da yüzey yük davranışında değişikliklere yol açabileceği unutulmamalıdır (Jovanovic ve ark., 2012; Velarde ve ark., 2023). Burada tespit edilen pH ile genel adsorpsiyon eğilimi, doğal ve modifiye zeolitler hakkındaki diğer raporlarla tutarlıdır. Bu raporlarda, bazik işlem bazen zeolit yapısına zarar verebilmesine rağmen, maksimum Cr (VI) giderimi yüksek asidik koşullarda gerçekleşir ve çözelti asitliği azaldıkça hızla azalır. (Enniya ve ark., 2018; Yusof ve Malek, 2009)

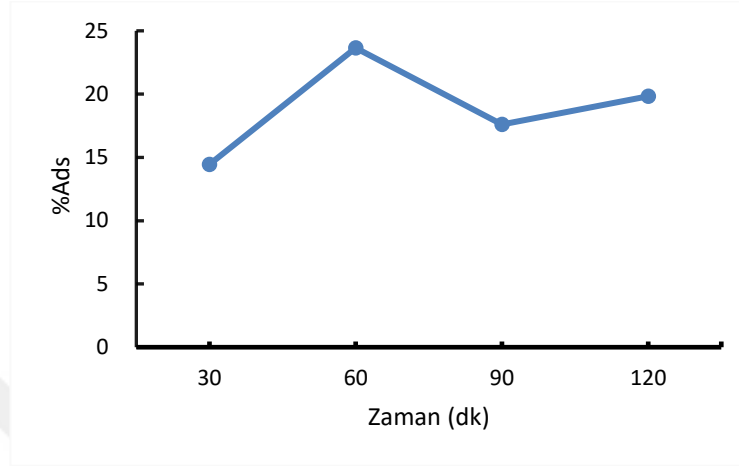
Elde edilen pH 2 değeri, BT tarafından Cr (VI) adsorpsiyonu için uygun pH değeridir ve bu, yüksek asidik ortamların protonlanmış adsorban yüzeyi ile anyonik Cr (VI) türleri arasındaki elektrostatik çekimi artırdığını göstermektedir. Bu noktadan sonra, yüzeyin deprotonasyonu ve OH^- iyon rekabetinin artması nedeniyle adsorpsiyon verimliliği düşer.

4.1.3.2 Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına zamanın etkisini incelemek için yapılan çalışmada, ilk aşamada belirlenen en yüksek giderim pH değeri olan pH 2, sıcaklığın 25°C, Cr (VI) konsantrasyonunun 20ppm, adsorban miktarının 0,1 g numune alınarak zamanın etkisini incelemek için farklı zamanlarda 30, 60, 90 ve 120 dakika deney sürelerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ise Çizelge 4.12'de verilmektedir.

Çizelge 4.12. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (BT)

Zaman(dk)	%Ads
30	14,448
60	23,650
90	17,594
120	19,838

**Şekil 4.12.** Zamanın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)

NaOH ile yıkanmış (bazik) tuf kullanılarak Cr (VI) adsorpsiyonu, farklı zamanlarda 30 ila 120 dakika arasında araştırılmıştır. Sonuçlar 30. dakikada %14,45'ten başlayarak 60. dakikada %23,65 ile en yüksek seviyeye ulaştığını göstermektedir. Ardından 90. dakikada %17,59'a düşer ve 120. dakikada hafif bir artışla %19,83'e yükselir.

Bu eğilim, adsorpsiyonun iki aşamasında gerçekleştiğini göstermektedir. İlk aşamada (0-60 dk) tuf yüzeyindeki çok sayıda mevcut aktif bölge sayesinde Cr (VI) iyonlarının yüzeye hızlı ve etkin bir şekilde bağlanmasıyla adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmiştir. Çözeltideki Cr (VI) iyonları ile adsorban yüzeyi arasındaki konsantrasyon farklılığının yüksek olduğu bu aşamada, iyonlar düşük bir dirençle adsorban yüzeyine doğru hareket etmiştir.

60. dakikada, adsorpsiyon en yüksek seviyeye ulaşmış ve sistem denge noktasına yaklaşmıştır. Bu noktada yüzey bölgelerinin dolması ve Cr (VI) iyonlarının adsorbanın daha az erişilebilir gözeneklerine difüze olması nedeniyle adsorpsiyon hızı yavaşlamıştır (Pattarith ve ark., 2023; Almezgagi, 2019). 90. dakikada hafif bir düşüş ve 120. dakikada hafif bir artış, adsorplanmış türlerin yeniden düzenlenmesi ve desorpsiyonunun bir sonucudur. Diğer Cr (VI) adsorpsiyon çalışmalarında bu tür dalgalanmalar görülmüştür

(Salgado-Gómez ve ark., 2014). Biyosorpsiyon çalışmalarında da benzer sonuçlar görülmüştür: maksimum adsorpsiyon 60 dakika içinde elde edilmiştir ve daha sonra anlamlı bir artış olmamış ve sistem dengelenmiştir (Özkan, 2011). Cr (VI) adsorpsiyonunun ilk aşamasında yüzey kontrol ederken, difüzyon ve desorpsiyon daha sonra süreci kontrol eder.

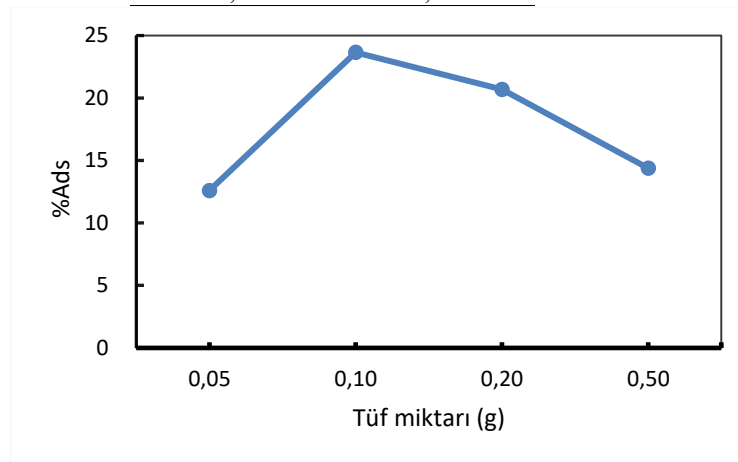
Elde edilen veriler, BT ile Cr (VI) adsorpsiyonu için en uygun zamanın 60 dakika olduğunu göstermektedir. Bu sürenin ötesinde, adsorpsiyon verimliliğinde önemli bir gelişme kaydedilmemiştir. Bu durum, adsorpsiyon dengesine bu sürede etkin bir şekilde ulaşıldığını göstermektedir.

4.1.3.3 Tüf miktarının Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına tüf miktarının etkisini incelemek için, sıcaklığın 25°C'de, Cr (VI) konsantrasyonunun 20ppm'de olduğu ve önceki deneyden en yüksek adsorpsiyon yüzdesine sahip olan zaman ve pH değeri yani 60 dakika ve pH 2 deney şartlarında, 0,05g; 0,1g; 0,2g ve 0,5g'lık farklı miktarlardaki adsorban maddenin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.13'de verilmektedir.

Çizelge 4.13. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tüf miktarın etkisi (BT)

Tüf miktarı (g)	%Ads
0,05	12,605
0,1	23,650
0,2	20,695
0,5	14,394



Şekil 4.13. Tüf miktarın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)

Bazik tüfün farklı miktarları (0,05 ila 0,5 g) kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri, adsorpsiyon yüzdesinin önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon yüzdesi %23,65 ile 0,1 g t f miktarında elde edilirken, daha düşük kapasite değerleri hem daha küçük miktarda (%12,60 ile 0,05 g) hem de daha yüksek miktarlarda (%20,70 ile 0,2 g ve %14,39 ile 0,5 g) gözlemlenmiştir.

Bu eğilim, ilk olarak adsorban miktarının artmasının adsorpsiyon verimliliğini artırdığını göstermektedir. Bunun nedeni, mevcut yüzey alanının büyümesi ve Cr (VI) bağlanması için aktif bölgelerin artmasıdır (Yalçın ve ark., 2022; Behnajady ve Bimeghdar, 2014; Lan ve ark., 2019). Bu nedenle, 0,05 g'dan 0,1 g'a geçiş, aktif bağlanma bölgelerinde yeterli bir artış sağlayarak adsorpsiyon performansında önemli bir iyileşmeye neden olmuştur.

Ancak 0,1 g'ın üzerine çıktığında adsorpsiyon oranı düşer. Cr (VI) iyonlarının çözeltiden gözenekli yapıya difüzyonunun kısıtlanması ve yüksek miktarlarda adsorpsiyon bölgelerinin üst üste binmesi ve kümelenmesi bu azalmaya neden olabilir (Theydan, 2018; Rane ve ark., 2019; Almezgagi, 2019). Ek olarak, t f miktarının fazla olduğu durumlarda, kütle transferi için gerekli itici kuvvet daha fazla adsorban taneciği arasında dağıtıldığından, birim kütle başına alınan Cr (VI) miktarı azalır.

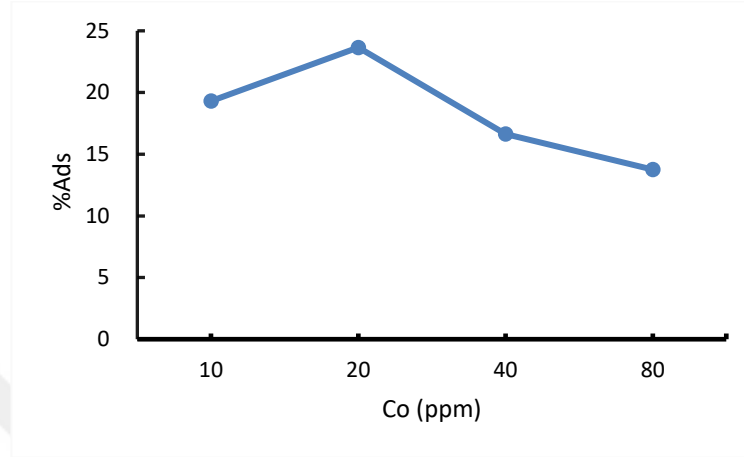
Bu bulgular, BT ile Cr (VI) adsorpsiyonu için 0,1 g'lık en iyi adsorban miktarının olduğunu göstermektedir. Yetersiz yüzey alanı, bu miktarın altında adsorpsiyonu sınırlar.  zerinde ise kümelenme etkileri ve difüzyon direnci verimliliği düşer. Bu davranış, başlangıçta giderim verimini artıran adsorban miktarının artırılmasının, yüksek miktarlarda aktif bölgelerin örtüşmesi ve tanecik etkileşimleri nedeniyle adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı diğer çalışmalarla uyumludur.

4.1.3.4 Cr (VI) konsantrasyonunun Cr (VI) adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon  alışmalarına Cr (VI) konsantrasyonunun etkisini incelemek için, 10ppm, 20ppm, 40ppm ve 80ppm'lik farklı ppm'lerdeki başlangıç Cr (VI)   zeltisi konsantrasyonu, sıcaklığın 25 C'de tutulduğu ve önceki deneylerden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zamanın 60 dk, t f miktarının 0,1g ve pH'ın, pH 2 seçildiği diğer parametreler sabit tutularak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise  izelge 4.14'de verilmektedir.

Çizelge 4.14. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine Cr (VI) konsantrasyonunun etkisi (BT)

Cr (VI) (ppm)	%Ads
10	19,315
20	23,650
40	16,632
80	13,752

**Şekil 4.14.** Cr (VI) konsantrasyonu Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)

Bazık tüfle yapılan çeşitli başlangıç Cr (VI) konsantrasyonlarında (10-80 ppm) yapılan adsorpsiyon deneyleri, adsorpsiyon verimliliğinin konsantrasyona açıkça bağlı olduğunu göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon yüzdesi %23,65 ile 20 ppm’de elde edilirken, hem daha düşük (%19,31 ile 10 ppm) hem de daha yüksek konsantrasyonlarda (%16,63 ile 40 ppm ve %13,75 ile 80 ppm) giderim oranlarının daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Düşük konsantrasyonlarda (10–20 ppm), adsorban üzerindeki mevcut aktif bölgelerin çözeltideki Cr (VI) iyonlarına oranı elverişli olması nedeniyle daha yüksek adsorpsiyon verimliliği gösterir. Daha az rekabetçi iyon nedeniyle tüf yüzeyindeki bağlanma bölgeleri daha erişilebilir hale gelmiş ve bu da giderim verimliliğini artırmıştır (Pattarith ve ark., 2023; Almezgagi, 2019). 20 ppm’de optimum giderim, konsantrasyonun kütle transferi için yeterli güç sağlamasına rağmen adsorbanın etkin kapasitesini aşmadığını göstermektedir.

Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu 40 ppm ve 80 ppm’e yükseldiğinde, iyon mevcudiyetinin artmasına rağmen adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Bu düşüşün nedeni, tüf yüzeyindeki mevcut bağlanma bölgelerinin doymuşluğa ulaşmasıdır. Aktif bölgelerin çoğu dolduğunda daha fazla adsorpsiyon gerçekleşemez. Cr (VI) iyonları yüksek konsantrasyonlarda daha rekabetçi hale gelir ve adsorbanın gözenekli yapısına iyonların

çok az difüzyonu nedeniyle adsorpsiyon daha az verimli hale gelir (Matouq ve ark., 2015; Gorzin ve Bahri Rasht Abadi, 2018; Almezgagi, 2019).

Diğer çalışmalarda da benzer bulgular bulunmuştur: başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça aktif bağlanma bölgeleri doygunluğu nedeniyle adsorpsiyon verimliliği düşer. Kütle transferi için daha güçlü bir itici kuvvet sağlanmasına rağmen, bu durum geçerlidir (Tamang ve Paul, 2023; Enniya ve ark., 2018). Bu davranış, düşük konsantrasyonlarda yüzdesel giderimin daha yüksek olduğu, ancak adsorban birim kütlesi başına adsorpsiyon kapasitesinin ilk başta arttığı ve yüksek konsantrasyonlarda aktif bağlanma bölgelerin sınırlaması ve tanecik kümelenmesi etkileri nedeniyle sonunda azaldığı tipik adsorpsiyon eğilimini göstermektedir.

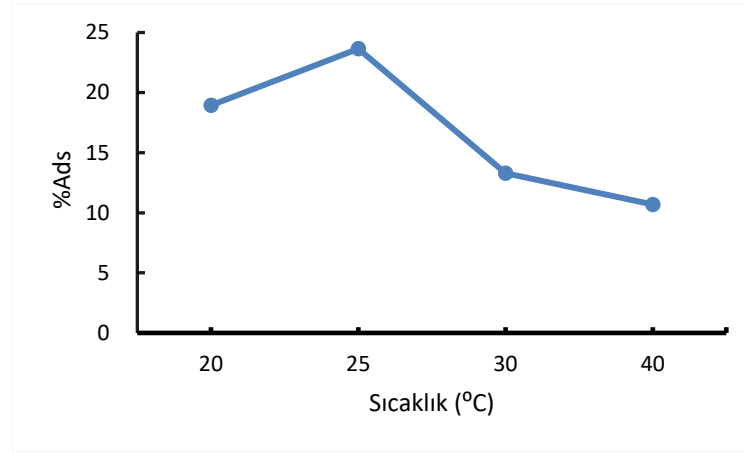
Sonuçlar genel olarak, test edilen koşullar altında BT ile Cr (VI) gideriminde 20 ppm'nin ideal konsantrasyon olduğunu göstermektedir. Daha yüksek konsantrasyon, adsorban kapasitesini aştığını ve verimliliği azalttığını göstermektedir.

4.1.3.5 Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına sıcaklığın etkisini incelemek için, 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'lik farklı sıcaklık değerlerinde, önceki deneylerden en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip zaman, tüf miktarı, başlangıç Cr (VI) çözeltisi konsantrasyonu ve pH değeri (60 dk, 0,1 g, 20 ppm ve pH 2) deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.15'de verilmektedir.

Çizelge 4.15. Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (BT)

Sıcaklık (°C)	%Ads
20	18,950
25	23,650
30	13,290
40	10,690



Şekil 4.15. Sıcaklığın Cr (VI) adsorpsiyonuna etkisi (BT)

BT üzerinde Cr (VI) adsorpsiyonuna ilişkin çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneyler, 25°C'de (%23,65) en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin olduğunu göstermektedir. Daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyon yüzdesinin azaldığını göstermektedir. 20°C'de kapasite %18,95 olarak kaydedilirken, 30°C'de %13,29 ve 40°C'de %10,69 olarak kaydedilmiştir.

Bu bulgular, bazik tüf üzerindeki Cr (VI) adsorpsiyonunun ekzotermik (ısı açığa veren) doğada gerçekleştiğini gösteriyor. Adsorpsiyon teorisine göre, adsorpsiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu belirlemek için sıcaklık çok önemlidir (Uzun, 2013). Sıcaklık, endotermik adsorpsiyonda moleküler hareketliliğin artması ve aktif bölgelerin daha fazla erişilebilir olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini artırır. Ek olarak, ekzotermik süreçlerde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır. Bu, yüksek sıcaklıklarda adsorban ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetleri zayıflar (Seow ve Lim, 2016; Almezgagi, 2019).

25 °C'de görülen en yüksek adsorpsiyon, incelenen koşullar altında bazik tüfle Cr (VI) giderimi için optimum bir durum olduğunu göstermektedir. Desorpsiyon olaylarının bir sonucu olarak, daha yüksek sıcaklıklarda (30 ile 40°C) adsorpsiyon yüzdesinin azalması, adsorban yüzeyine bağlı Cr (VI) iyonlarının çözeltinin içine geri salınmasıyla açıklanabilir. Önceki Cr (VI) adsorpsiyon çalışmalarında, doğal ve modifiye tüfler ile zeolitler kullanılarak benzer eğilimler gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarda, 30°C üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon önemli ölçüde azalmış ve sürecin ekzotermik olduğu doğrulanmıştır (Gheju ve ark., 2016; Parlayıcı ve ark., 2019; Almezgagi, 2019).

Elde edilen veriler, BT ile Cr (VI) giderimi için en iyi sıcaklığın 25°C olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklığın üzerindeki değerlerin, Cr (VI) iyonlarının kısmi

desorpsiyonu nedeniyle zayıflayan etkileşimler nedeniyle adsorpsiyon verimliliğini düşürdüğünü göstermektedir.

4.1.4 Normal, asidik ve bazik tüf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH etkisinin karşılaştırılması

pH 2'de, üç tüf türünün tümü en yüksek adsorpsiyon yüzdesine ulaşmıştır; Cr (VI) türleşmesi bu durumla ilişkilidir. Bu pH değerinde, Cr (VI)'ın en yaygın formu HCrO_4^- olup, adsorban yüzeyler çok sayıda proton içerir. Bu nedenle, negatif yüklü Cr (VI) türleri ile pozitif yüklü adsorban yüzeyleri arasında güçlü elektrostatik çekim kuvvetleri vardır (Yalçın ve ark., 2022; Pattarith ve ark., 2023).

Üç tüf arasında asidik tüf pH 2'de en yüksek adsorpsiyon yüzdesini (%25,005) göstermiştir; bu, normal tüfün (%24,83) ve bazik tüfün (%23,65) yüzdelere göre biraz daha yüksektir. Asidik modifikasyon, normal tüfün aksine adsorpsiyonu hafifçe artırmıştır. Asit ile yıkama, yüzey alanını genellikle artırır ve safsızlıkların uzaklaştırılması yoluyla iyon değişimi ile aktif bağlanma bölgelerinin sayısını artırır (Behnajady ve Bimeghdar, 2014; Lan ve ark., 2019). Bu durum, asidik tüfün neden en iyi performansı gösterdiğini açıklamaktadır.

Bazik modifikasyon ise adsorpsiyon üzerinde iyileştirici bir etki göstermemiştir; aksine, kapasite bir miktar azalmıştır. Baz ile muamele, silika-alümina ağını kısmen çözünmesine ve tüfün Si/Al oranının değişmesine neden olabilir; bu da kristal yapının bozulmasına ve yüzey yük yoğunluğunun azalmasına yol açarak adsorpsiyon verimliliğini düşürebilir (Jovanovic ve ark., 2012; Shi ve ark., 2018; Velarde ve ark., 2023).

Genel olarak, elde edilen bulgular, asidik modifikasyonun adsorpsiyonu artırdığını ve pH 2'de asidik tüfün en iyi performans gösterdiğini göstermektedir. Öte yandan, bazik modifikasyon, normal tüfe kıyasla olumsuz bir etki oluşturmuştur.

4.1.5 Normal, asidik ve bazik tüf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine zaman etkisinin karşılaştırılması

Başlangıç aşamasında, normal, asidik ve bazik tüflerin Cr (VI) adsorpsiyonu üzerindeki zamanın etkisi, genel adsorpsiyon eğilimini hızlandırırken, dengeye yaklaştıkça oran azalmıştır. Normal tüf için, adsorpsiyon 60. dakikaya kadar hızla artmış

ve daha sonra daha uzun sürelerde hafifçe azalmış, bu da dengeye yaklaşık 1 saatte (%24,83) ulaşıldığını göstermiştir. Asidik tüf de 60. dakikada (%25,05) maksimum adsorpsiyon göstermiş, ancak normal tüften daha yüksek bir genel adsorpsiyon yüzdesi göstermiştir. Bu, daha fazla aktif alan açığa çıkararak yüzey aktivitesini artıran asit işleminin bir sonucu olabilir (Jovanovic ve ark.,2012; Shi ve ark.,2018; Velarde ve ark.,2023). Bazik tüf ile aynı süre olan 60. dakikada 23,65%'lik bir maksimum değere ulaşmış, ancak asidik tüften daha düşük bir adsorpsiyon oranına sahip bir değerdir. Bu azalan verimlilik, baz modifikasyonunun tüfün kristal yapısına kısmen zarar verebileceği ve Cr (VI)'yı etkili bir şekilde tutma kapasitesini azaltabileceği gerçeğiyle açıklanabilir (Velarde ve ark., 2023).

Genel olarak, tüm tüfler için en iyi adsorpsiyon zamanı 60 dakika olup ve asidik tüf ile en yüksek adsorpsiyon yüzdesine ulaşmıştır. Bu, asit modifikasyonunun adsorpsiyon performansını artırdığını, baz modifikasyonunun doğal tüflere kıyasla çok fazla iyileştirme sağlamadığını göstermektedir.

4.1.6 Normal, asidik ve bazik tüf adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine tüf miktarının etkisinin karşılaştırılması

Adsorpsiyon deneyleri, Cr (VI) gideriminde her üç adsorban için 0,1 g tüf miktarının en uygun tüf miktarı olduğunu göstermektedir. Bu miktar, normal tüf için %24,83, asidik tüf için %25,01 ve bazik tüf için %23,65 adsorpsiyon oranları sağlamıştır. Buda belirli bir noktada tüf miktarının artırılmasının giderim verimliliğini artırdığını göstermektedir.

Modifikasyonlar açısından, asidik tüf en yüksek adsorpsiyon yüzdesini (%25,01) gösterirken, normal tüf (%24,83) ve bazik tüf (%23,65) ise daha düşük değer göstermektedir. Asit ile modifikasyon işlemi, silikanın bir kısmını çözerek, Si/Al oranını düşürerek ve mevcut adsorpsiyon yerlerinin sayısını artırarak asidik tüf performansını iyileştirir (Jovanovic ve ark., 2012; Shi ve ark., 2018; Velarde ve ark., 2023).

Bununla birlikte, bazik tüfün adsorpsiyon yüzdesi biraz daha düşüktü. Bu, baz işlemlerinin tüfün kristal çerçevesini bozmasına ve bağlanma verimliliğini azaltmasına neden olabilir (Velarde ve ark.,2023). Bu, NaOH ile modifikasyon sırasında tüf yapısının zarar görmesine neden olabilir.

Bu sonuçlar, maksimum Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum tüf miktarının 0,1 g olduğunu ve asit modifikasyonunun adsorpsiyon verimliliğini artırdığını, asidik tüfün en

iyi performansı sağladığını göstermektedir. Normal ve asidik t f arasındaki fark küçük olsa da, sonuçlar kimyasal modifikasyonun adsorpsiyon davranışını etkilediğini ve asidik işlemin Cr (VI) giderimini artırmada bazik işlemde daha faydalı olduğunu göstermektedir.

4.1.7 Normal, asidik ve bazik t f adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonun etkisinin karşılaştırılması

Adsorpsiyon sonuçları, optimum başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun 20 ppm olduğunu ve her üç adsorban için de maksimum adsorpsiyon yüzdelerinin elde edildiğini göstermektedir. Bu konsantrasyonda normal t f için adsorpsiyon verimliliği %24,83, asidik t f için %25,01 ve bazik t f için %23,65 oldu. Bu, asidik tüfün en yüksek giderim performansına sahip olduğunu göstermektedir.

Asidik t f, 20 ppm konsantrasyonda hem bazik hem de normal tüften biraz daha iyi performans göstermiştir. Asit uygulaması, yüzey alanını artırarak ve Si/Al oranını azaltarak adsorpsiyon kapasitesini artırır ve böylece adsorpsiyon için daha aktif alanlar oluşturur (Jovanovic ve ark.,2012; Shi ve ark.,2018; Velarde ve ark.,2023). NaOH uygulamasının neden olduğu kısmi yapısal hasarlar ve etkin adsorpsiyon alanlarının sayısındaki azalma, bazik tüfün adsorpsiyon verimliliğini azaltmıştır (Velarde ve ark., 2023).

Sonuçlar asidik tüfün en iyi adsorpsiyon performansını (%25,01) elde ettiğini ve maksimum adsorpsiyon için ideal başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun 20 ppm olduğunu göstermektedir. Bu, bazik ve normal tüften biraz daha yüksektir. Bu küçük gelişme, kimyasal değişikliklerin adsorpsiyon üzerinde bir etkisi olduğunu göstermektedir. Asidik işlemin Cr (VI) giderimini artırmada bazik işlemde daha iyi olduğunu göstermektedir.

4.1.8 Normal, asidik ve bazik t f adsorbanlar için Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin karşılaştırılması

Sonuçlar her üç adsorban için de Cr (VI) adsorpsiyonu için en uygun sıcaklığın 25 C olduğunu göstermektedir. Normal t f için en yüksek adsorpsiyon değer %24,83, asidik t f için %25,01 ve bazik t f için %23,65 tir.    t f arasındaki fark çok küçük olup, asidik t f en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Modifikasyonlar karşılaştırıldığında, asidik tüf, 25°C'lik sıcaklıkta hem normal hem de bazik tüften sürekli olarak daha iyi performans göstererek %25,01 giderim elde etmiştir. Asit kullanımı, ek aktif bölgeler oluşturarak ve yüzey reaktivitesini artırarak adsorpsiyon performansını artırır (Jovanovic ve ark., 2012; Shi ve ark., 2018; Velarde ve ark., 2023). Bununla birlikte, bazik tüfe uygulanan NaOH, etkili adsorpsiyon bölgelerinin sayısını azaltan kısmi yapısal bozulma nedeniyle en düşük adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir (Velarde ve ark., 2023).

Sonuçlar kimyasal modifikasyonun ölçülebilir bir etkisi olduğunu doğrulamaktadır. Asidik modifikasyonun Cr (VI) adsorpsiyonunu artırmada bazik işlemenden daha iyi olduğunu göstermektedir.

4.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

Volkanik tüfü adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden Metilen mavisinin giderim çalışmaları Cr (VI) çalışmalarına benzer şekilde Batch adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları modifiye edilmemiş normal tüf (NT), HCl ile muamele edilmiş tüf (asidik tüf (AT)) ve NaOH ile muamele edilmiş tüf (bazik tüf (BT)) adsorbanları olmak üzere üç farklı tüf numuneleriyle ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

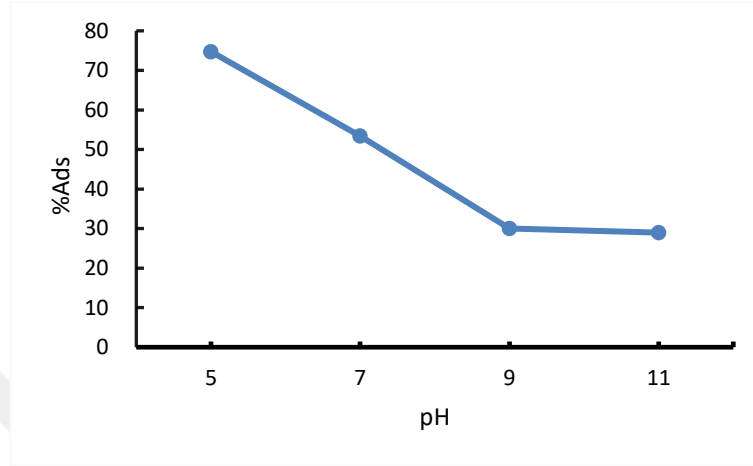
4.2.1 Normal tüfle yapılan MB adsorpsiyon deneyleri

4.2.1.1 pH'ın MB adsorpsiyonuna etkisi

İlk adsorpsiyon çalışmaları normal tüf (NT) kullanılarak yapılmıştır ve 5, 7, 9 ve 11'lük farklı pH seviyelerinde, sıcaklığın 25°C'de, MB konsantrasyonunun 10ppm'de, tüf miktarının 0,1 g'da ve zamanın 1 saat sabit tutulduğu diğer parametreler kullanılarak pH'ın etkisi test edilmiştir. Çalışmada kullanılan ilk çözeltinin (C_0) ve adsorpsiyon tamamlandıktan sonra ise numunenin son konsantrasyonunu (C_1) belirlemek için UV cihazı ile 664 nm'de ölçümler yapılmıştır. Ardından, adsorpsiyon yüzdesi (%Ads), Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.16'de verilmiştir.

Çizelge 4.16 MB adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (NT)

pH	%Ads
5	74,74
7	53,41
9	29,99
11	28,98

**Şekil 4.16.** pH'nın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT)

MB adsorpsiyonu üzerine yapılan bir çalışma, çözeltinin pH değerinin adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. pH 5'te en yüksek adsorpsiyon ve %74,74 giderim gerçekleşmiştir. Bu noktadan sonra, adsorpsiyon yeteneği önemli ölçüde azalmış ve pH 11'de yalnızca %28,98 seviyesine düşmüştür. Bu eğilim, düşük pH değerlerinin MB tutulumunu artırdığını ve yüksek pH değerlerinin ise adsorpsiyon yüzdesini azalttığını göstermektedir. Literatürde benzer bulgular bulunmaktadır. Çözeltinin pH değeri boya giderim verimliliğini büyük ölçüde etkilemektedir (Pattarith ve ark.,2023; Kumar ve ark.,2005).

Çözeltideki fazla H^+ iyonları nedeniyle, asidik pH koşullarında adsorban yüzeyleri protonlanır. Bu, H^+ iyonları ile katyonik MB molekülleri arasında bağlanma bölgeleri için rekabete yol açarak adsorpsiyonu azaltır (Pattarith ve ark.,2023). Ancak, bu çalışmada pH 5'te görülen yüksek adsorpsiyon, MB molekülleri ile tuf yüzeyindeki mevcut negatif yüklü bölgeler arasında meydana gelen uygun elektrostatik etkileşimlere bağlanabilir. Benzer şekilde, doğal bentonit üzerine yapılan çalışmalarda da pH'ın 5–6 aralığında MB adsorpsiyonunun ideal olduğu gösterilmiştir (Jawad ve ark., 2023; Boukhatem ve ark., 2023).

pH değeri nötründen daha yüksek olduğunda, adsorban yüzeyinde hidroksil iyonlarının birikmesi nedeniyle negatif yük artmaktadır. Bu, yüzey ile katyonik MB molekülleri arasında daha güçlü elektrostatik itme kuvvetlerine neden olur. Sonuç olarak, adsorpsiyon verimliliği azalmaktadır (Kumar ve ark., 2005; Akçay, 2018). Montmorillonit ve uçucu kül üzerine yapılan çalışmalarda da yüksek pH değerlerinde pozitif yüklü yüzey bölgelerinin sayısının azaldığı ve boya adsorpsiyonunun zayıfladığı görülmüştür (Kumar ve ark., 2005; Boukhatem ve ark., 2023).

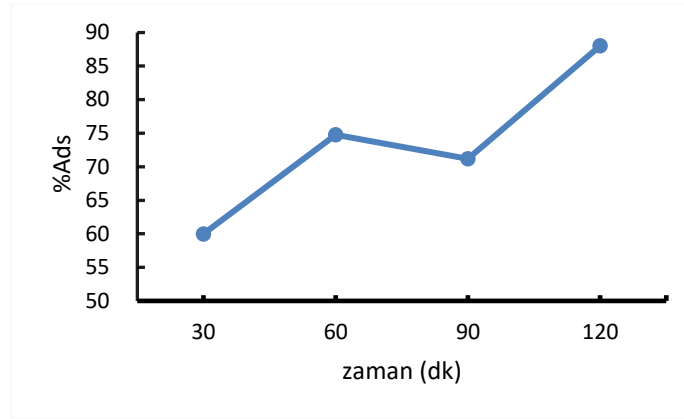
Genel olarak, elde edilen sonuçlar, normal tufün asidik koşullarda en iyi performans gösterdiğini göstermektedir ve MB adsorpsiyonu için uygun pH değerinin 5 olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, bentonit bazlı adsorbanlar ve doğal killer üzerine yapılan çalışmalarla da uyumludur (Jawad ve ark., 2023; Boukhatem ve ark., 2023). Yüksek pH değerlerinde düşük adsorpsiyon, esas olarak negatif yüklü yüzeyler ile MB katyonları arasındaki elektrostatik itmenin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu pH'ın boya giderim verimliliği üzerindeki önemli rolünü desteklemektedir.

4.2.1.2 Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına zamanın etkisini incelemek için yapılan çalışmada, ilk aşamada belirlenen en yüksek giderim pH değeri olan pH 5, sıcaklığın 25°C, MB konsantrasyonunun 10ppm, adsorban miktarının 0,1 g numune alınarak zamanın etkisini incelemek için farklı zamanlarda 30, 60, 90 ve 120 dakika deney sürelerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17. MB adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (NT)

Zaman(dk)	%Ads
30	59,99
60	74,74
90	71,188
120	88,02



Şekil 4.17. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT)

Zamanın NT ile MB adsorpsiyonu üzerindeki etkisine bakıldığında, adsorpsiyon veriminin zamanla kademeli olarak arttığı görülmüştür. 30. dakikada adsorpsiyon %59,99 iken, 60. dakikada %74,74'e yükselmiştir. 90. dakikada %71,19'a hafif bir düşüş olmuş ve 120. dakikada en yüksek giderim %88,02 olmuştur. Bu, ilk aşamalarda hızlı adsorpsiyon olduğunu ve daha sonra dengeye yaklaştığını göstermektedir. Bu, boya adsorpsiyon süreçlerinde normaldir.

Başlangıçtaki hızlı giderim, tuf yüzeyindeki çok sayıda aktif adsorpsiyon yüzeyine sahip olmasının bir sonucu olabilir. Doygunluk etkileri ve difüzyon kısıtlamaları nedeniyle bu bölgeler ilerledikçe adsorpsiyon hızı yavaşlar. Bunun nedeni, adsorbat moleküllerinin adsorbentin gözenekli yapısının derinliklerine nüfuz etmesidir (Pattarith ve ark.,2023). Benzer kinetik davranışlar literatürde de rapor edilmiştir; katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş bentonit ile fenol adsorpsiyonu yaklaşık 60 dakikada dengeye ulaşmıştır (Şentürk ve ark., 2009).

Bu çalışmada ise adsorpsiyon süreci 60 veya 90 dakikada doygunluk seviyesine ulaşmamış, aksine 120 dakikaya kadar önemli bir artış göstermiştir. Bu MB adsorpsiyonunun diğer kil bazlı adsorbentlere kıyasla normal tuf üzerinde daha uzun bir zamanı gerektirdiğini göstermektedir. MB moleküllerinin tufün iç gözeneklerine yavaşça difüze olması ve aktif bölgelerde olası yeniden düzenlenmeler, uzun süren bu adsorpsiyon sürecine bağlanabilir.

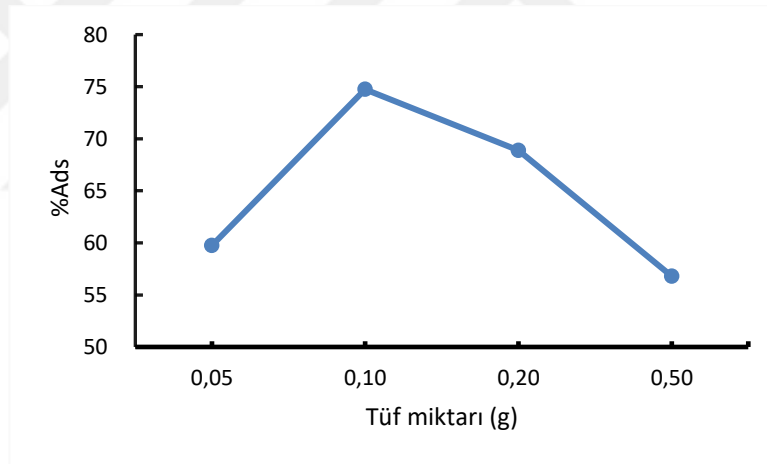
Sonuçlar, NT üzerinde MB adsorpsiyonu için uygun zamanı 120 dakika olup en yüksek adsorpsiyon oranı %88,02'dir. Daha önce bildirilen davranışlara göre bulgular hızlı adsorpsiyonla başlar ve mevcut bağlanma bölgeleri doldukça ve difüzyon direnci arttıkça yavaşlar (Pattarith ve ark., 2023; Akçay, 2018).

4.2.1.3 Tüf miktarının MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına tüf miktarının etkisini incelemek için, sıcaklığın 25°C'de, MB konsantrasyonunun 10ppm'de, zaman 60 dakika ve pH 5 olduğu deney şartlarında, 0,05g; 0,1g; 0,2g ve 0,5g'lık farklı miktarlardaki adsorban maddenin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. MB adsorpsiyonu üzerine tüf miktarın etkisi (NT)

Tüf miktarı (g)	%Ads
0,05	59,760
0,1	74,740
0,2	68,880
0,5	56,800



Şekil 4.18. Tüf miktarın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT)

Metilen mavisinin adsorpsiyonunda tüf miktarının etkisi araştırıldığında, adsorpsiyon veriminin adsorban miktarıyla başlangıçta arttığı, 0,1 g'da %74,74 ile maksimuma ulaştığı ve daha yüksek miktarlarda azaldığı bulunmuştur. Giderim verimi 0,05 g'da %59,76 iken 0,1 g'da önemli ölçüde artmış; bu, mevcut adsorpsiyon bölgelerinin artmasının boya alımını artırdığını göstermektedir. Ancak, miktar 0,2 g'a (%68,88) ve 0,5 g'a (%56,8) çıkarıldığında, adsorpsiyon verimi azalmıştır.

Bu eğilim, adsorban miktarının artmasıyla yüzey alanı ve aktif bağlanma bölgelerinin çoğalması nedeniyle adsorpsiyon veriminin genellikle arttığını gösteren önceki bulgularla uyumludur (Kumar ve ark., 2005). Ancak, doymun olmayan bağlanma bölgeleri ve partiküllerin bir araya gelmesi nedeniyle adsorban gramı başına adsorpsiyon kapasitesi çok az olabilir. Bu, diğer boya adsorpsiyon çalışmalarında da görülmüştür (Akçay, 2018). Bu durumda, 0,1 g'ın üzerindeki miktarlarda fazla tuf partiküllerinin kümelenmeye neden olarak adsorpsiyon için erişilebilir etkin yüzey alanını azalttığı ve MB giderimini kısıtladığı düşünülmektedir.

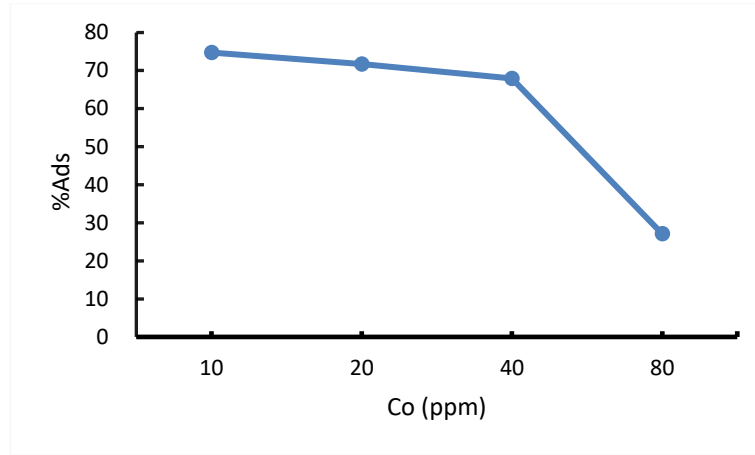
Sonuç olarak, 0,1 g'nin NT için MB adsorpsiyonu için optimum miktarı olduğu ve bu miktarda en yüksek giderim oranı (%74,74) elde edilmiştir. Agregasyon etkileri ve yüzey doymunluğu nedeniyle, miktarın bu seviyenin üzerine çıkarılması giderim verimini artırmak yerine azaltır. Bu, literatürde açıklanan mekanizmalar ile uyumludur (Kumar ve ark., 2005; Akçay, 2018).

4.2.1.4 MB konsantrasyonunun MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına başlangıç MB konsantrasyonunun etkisini incelemek için 10ppm, 20ppm, 40ppm ve 80ppm'lik farklı ppm'lerdeki MB çözeltisi, sıcaklığın 25°C'de, zamanın 60 dakikada, tuf miktarı 0,1g ve pH 5 olduğu deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.19'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonu etkisi (NT)

MB (ppm)	%Ads
10	74,740
20	71,695
40	67,950
80	27,100



Şekil 4.19. MB konsantrasyonu MB adsorpsiyonuna etkisi (NT)

MB adsorpsiyonunda başlangıç MB konsantrasyonunun etkisi, normal tuf kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada, MB konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. 10 ppm'de adsorpsiyon %74,74'e ulaşırken, 20 ppm'de %71,69 ve 40 ppm'de %67,95 gibi azalmış olsa da, yüksek verimler elde edilmiştir. Ancak, 80 ppm'de adsorpsiyon %27,10'a düştü ve yüksek başlangıç konsantrasyonlarında giderim kapasitesinde önemli bir azalma olduğunu göstermiştir.

Bu durum MB moleküllerine göre adsorpsiyon bölgelerinin kullanılabilirliğiyle açıklanabilir. MB moleküllerinin mevcut aktif bölgelere oranı düşük olduğundan, düşük konsantrasyonlarda boya moleküllerinin tutulması daha kolaydır (Pattarith ve ark., 2023). Konsantrasyon arttıkça, daha fazla MB molekülü daha az sayıda adsorpsiyon bölgesi için mücadele eder. Bu, tuf yüzeyinin daha fazla doygunluğuna ve daha az adsorpsiyon verimine yol açar. Yüzey doygunluğu etkileri nedeniyle başlangıç MB konsantrasyonunun artması ve giderim veriminin azalması gibi benzer eğilimler diğer boya adsorpsiyon çalışmalarında da gözlemlenmiştir (Cengiz, 2024).

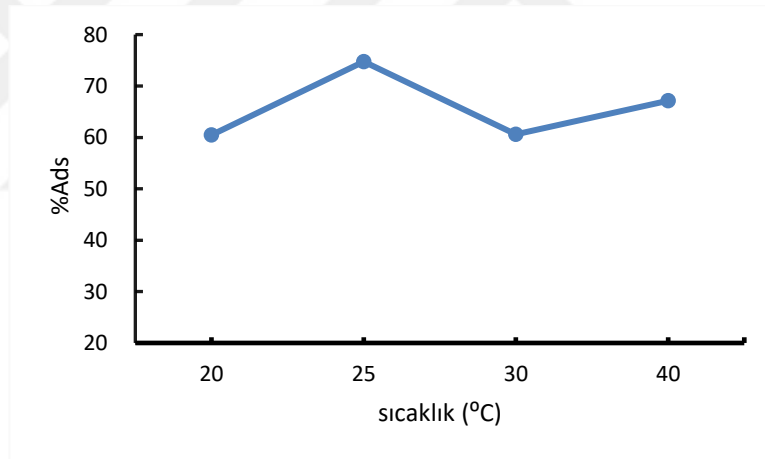
Bu çalışmada, NT ile MB adsorpsiyonu için uygun konsantrasyon 10 ppm'dir ve en yüksek giderim bu seviyede meydana gelmiştir. Bu konsantrasyonun üzerinde, özellikle 80 ppm'de, yüzey bölgesi doygunluğu ve olası agregasyon etkileri nedeniyle adsorpsiyon verimi azalmıştır.

4.2.1.5 Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına sıcaklığın etkisini incelemek için 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'lik farklı sıcaklık değerlerinde, zaman 60 dakika, tüf miktarı 0,1 g, MB konsantrasyonu 10 ppm ve pH 5 olduğu deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler yardımıyla Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (NT)

Sıcaklık (°C)	%Ads
20	60,46
25	74,74
30	60,59
40	67,11



Şekil 4.20. Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi (NT)

NT ile MB adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Çalışılan sıcaklıklar arasında, adsorpsiyon veriminin %74,74 oranında en yüksek olarak 25°C'de gerçekleştiği keşfedilmiştir. Daha düşük (20°C, %60,46) ve daha yüksek (40 °C, %60,59) sıcaklıklarda adsorpsiyon verimlerinde azalma olmuştur. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir ve MB tutulumu için optimum sıcaklık 25°C'dir.

Bu sonuçlar kil mineralleri ve bentonit üzerinde MB adsorpsiyonu için ideal sıcaklığın yaklaşık 25°C olduğunu gösteren önceki çalışmalarla uyumludur (Bayar, 2018; İbrahim ve ark., 2023). Maksimum boya giderim veriminin ortam sıcaklığında elde

edildiği diğer sistemlerde benzer eğilimler görülmüştür. Bu, sürecin tipik olarak ekzotermik olduğunu gösteriyor (Cengiz, 2024). Ekzotermik adsorpsiyonda, sıcaklığın artması MB molekülleri ile adsorbent yüzeyi arasındaki bağlantıyı zayıflatır, bu da adsorpsiyon yeteneğini düşürür.

Ek olarak, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyondaki değişiklikler (özellikle 30 °C'de düşüş sonrası 40 °C'de hafif bir %67,11 artış) difüzyon ve termal hareketin zıt etkilerine bağlanabilir. Orta sıcaklıklarda moleküler hareketlilik arttığında, gözeneklere difüzyonu artırmak mümkündür. Ancak sıcaklık arttığında elektrostatik etkileşimler bozulur ve desorpsiyon süreçleri desteklenir, bu da MB tutulumunu azaltır (Özkan, 2011).

Sonuçlar, tipik tuf üzerinde MB adsorpsiyonu için en iyi sıcaklığın 25°C olduğunu göstermektedir. Bu, birçok kil ve bentonit bazlı adsorbent için oda sıcaklığının ideal olduğunu belirten literatürle tutarlıdır. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen azalma, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

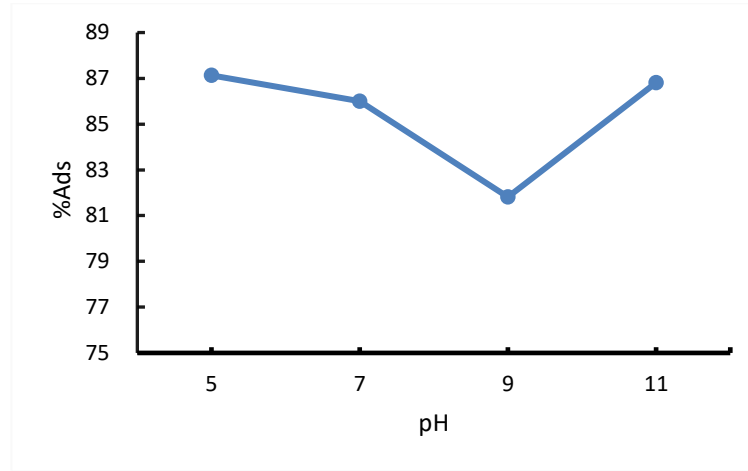
4.2.2 Asit ile modifiye edilmiş tufle yapılan MB adsorpsiyon deneyleri

4.2.2.1 pH'ın MB adsorpsiyonuna etkisi

Normal tuf kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri, asidik tuf (AT) için de gerçekleştirilmiştir. İlk adsorpsiyon çalışmaları asidik tuf kullanılarak yapılmıştır ve 5, 7, 9 ve 11'lük farklı pH seviyelerinde, sıcaklığın 25°C'de, MB konsantrasyonunun 10ppm'de, tuf miktarının 0,1 g'da ve zamanın 1 saat sabit tutulduğu diğer parametreler kullanılarak pH'ın etkisi araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan ilk çözeltinin (C_0) ve adsorpsiyon tamamlandıktan sonra ise numunenin son konsantrasyonunu (C_1) belirlemek için UV cihazı ile 664 nm'de ölçümler yapılmıştır. Ardından, adsorpsiyon yüzdesi (%Ads), Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. MB adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (AT)

pH	%Ads
5	87,129
7	86,003
9	81,813
11	86,805



Şekil 4.21. pH'nın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT)

AT ile MB adsorpsiyonu, çalışılan tüm pH aralıklarında yüksek giderim verimliliği göstermiştir. Adsorpsiyon oranları %81,81 ile %87,12 arasında değişmiş olup, bu durum pH'nın, modifiye edilmemiş tüfe kıyasla daha az belirleyici bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. pH 5'te en yüksek adsorpsiyon oranı %87,12 olmuş; pH 11 (%86,81) ve pH 7 (%86,00) sırasıyla en yüksek adsorpsiyon oranlarını sergilenmiştir. Bu bulgular, asidik tütün hem asidik hem de bazik ortamlarda etkili olduğunu göstermektedir. Bu yüksek performans, HCl ile yüzey değişikliklerinin, negatif yüklü bölgelerin sayısını artırmanın ve katyonik MB boya molekülleri ile olan elektrostatik çekimin güçlendirilmesinin bir sonucudur. Bu çalışmada, asidik tüt düşük pH (pH 5) koşullarında bile yüksek adsorpsiyon kapasitesini korumuştur. Bu durum doğal bentonit için optimum MB adsorpsiyonunun yaklaşık pH 5,6 civarında gerçekleştiğini bildiren Jawad ve ark. (2023) ile ve bentonit ile modifiye montmorillonit üzerine benzer sonuçlar elde eden Boukhatem ve ark. (2023) ile uyumlu bulunmuştur.

Tüt içinde bulunan Si, Al ve Fe metal oksitlerinin iyon değişim mekanizması, tüm pH aralıklarında gösterdiği güçlü performansın nedenidir. Bu oksitler, asidik veya bazik koşullarda farklı şekillerde ayrılan hidroksit kompleksleri oluşturarak yüzeyde pozitif ve negatif yükler arasında bir denge sağlar (Kumar ve ark., 2005). Akçay (2018), düşük pH koşullarında yüzeylerin tipik olarak pozitif yüklendiğini belirtmiştir. Bu, katyonik boyaların adsorpsiyonunu sınırlamaktadır. Ancak, bu çalışmada HCl ile modifiye edilen tüt, asidik bir ortamda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesini koruyabilmiştir.

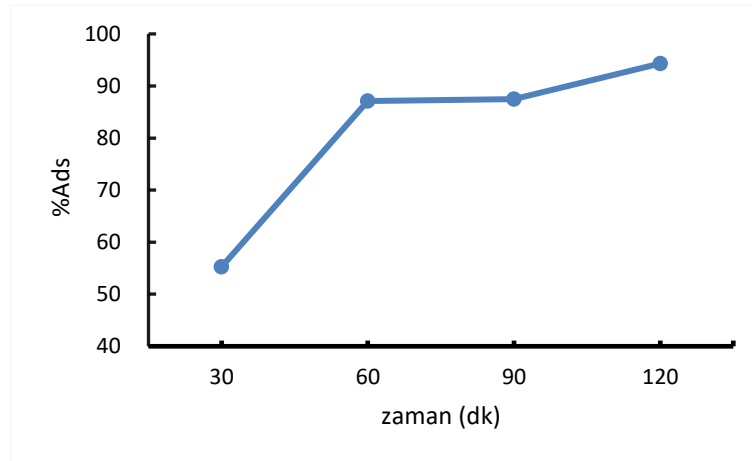
Genel olarak, AT, normal tüfe kıyasla MB gideriminde önemli bir iyileşme göstermiş ve test edilen tüm pH seviyelerinde yüksek adsorpsiyon göstermiştir. pH 5'te %87,12 ile en yüksek adsorpsiyon kaydedilmiştir. Bu, asidik modifikasyonun tütün yüzey reaktivitesini artırdığını ve MB için geniş bir pH aralığında daha iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir.

4.2.2.2 Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına zamanın etkisini incelemek için yapılan çalışmada, ilk aşamada belirlenen en yüksek giderim pH değeri olan pH 5, sıcaklığın 25°C, MB konsantrasyonunun 10ppm, tüf miktarının 0,1 g numune alınarak zamanın etkisini incelemek için farklı zamanlarda 30, 60, 90 ve 120 dakika deney sürelerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. MB adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (AT)

Zaman(dk)	%Ads
30	55,27
60	87,129
90	87,5
120	94,31



Şekil 4.22. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT)

AT ile MB adsorpsiyonu, zaman arttıkça sabit bir şekilde artmıştır. 30. dakikada %55,27, 60. dakikada %87,13, 90. dakikada %87,50 ve 120. dakikada en yüksek %94,31 adsorpsiyon verimleri kaydedilmiştir. Bu bulgular, adsorpsiyonun ilk aşamalarında hızlı olduğunu ve daha sonra dengeye doğru ilerlediğini göstermektedir. Bu, genel adsorpsiyon davranışı ile uyumludur. 30 ila 60 dakika arasında meydana gelen hızlı artış, sürecin erken aşamasında asidik tuf yüzeyinde çok sayıda aktif bağlanma noktasının bulunduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon hızı zamanla yavaşlamıştır çünkü erişilebilir yüzey alanlarının çoğu dolmuş ve boya molekülleri adsorbent gözenekli yapısına daha derin nüfuz etmek zorunda kalmıştır (Pattarith ve ark., 2023).

Akçay (2018) tarafından yapılan benzer bir çalışmada, adsorpsiyon ilk başta büyük bir boş yüzey alanı nedeniyle hızlı olmasına rağmen dengeye yaklaştıkça yavaşlamıştır. Son aşamalarda ise iç gözeneklere difüzyonun kontrol edici faktör olduğu belirtilmiştir. Boya moleküllerinin çözeltinin genel bölümünden sınır tabakasına, ardından adsorbent yüzeyine ve son olarak adsorbent gözeneklerine difüzyonu bu ardışık süreçte gerçekleşir (Akçay, 2018). Bu çalışmada 120 dakikaya kadar düzenli bir artış, asidik tufün neredeyse tamamen adsorpsiyonu sağlamak için nispeten daha uzun bir zamana ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Bu, yüzey özellikleri ve mevcut gözenek yapısı ile ilgili olabilir.

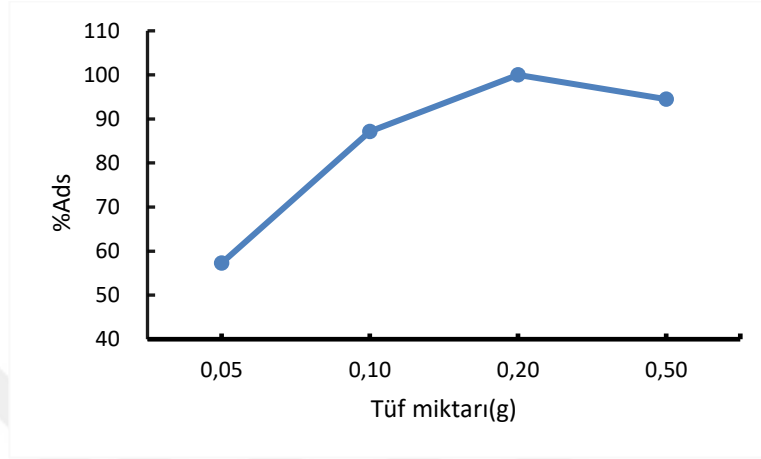
Sonuç olarak AT ile MB adsorpsiyonu için uygun zamanı 120 dakika olarak belirlenmiş olup, bu sürede en yüksek giderim verimi (%94,31) elde edilmiştir. Bu durum, önemli bir adsorpsiyonun 60 ila 90 dakika içinde gerçekleştirilebileceğini göstermekte, ancak zamanın uzatılması, boya giderim verimini artırarak sürecin daha uzun sürmesini sağlar.

4.2.2.3 Tuf miktarının MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına tuf miktarının etkisini incelemek için, sıcaklığın 25°C'de, MB konsantrasyonunun 10ppm'de, zaman 60 dakika ve pH 5 olduğu deney şartlarında, 0,05g; 0,1g; 0,2g ve 0,5g'lık farklı miktarlardaki adsorban maddenin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. MB adsorpsiyonu üzerine tuf miktarın etkisi (AT)

Tuf miktarı (g)	%Ads
0,05	57,27
0,1	87,12
0,2	100
0,5	94,49

**Şekil 4.23.** Tuf miktarın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT)

Adsorbent miktarı, AT ile MB adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Giderim verimi, en düşük miktar olan 0,05 g'da %57,27 olarak elde edilmiştir. Bu, yüzey alanının yetersizliği ve tam adsorpsiyon için aktif bağlanma bölgelerinin sınırlı olduğunu göstermektedir. 0,1 g'a çıkarıldığında, MB molekülleri için daha fazla bağlanma bölgesi açıldığından, adsorpsiyon %87,12'ye yükselmiştir. 0,2 g'lık en yüksek adsorpsiyon gözlemlenmiş ve tüm MB moleküllerinin tutulması için yeterli yüzey alanı sağlanmıştır. Ancak 0,5 g'a yükseltildiğinde, adsorpsiyon verimi %94,49'a düşmüştür. Bu, daha büyük kütlelerde adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir.

Kumar ve ark., (2005) tarafından yapılan araştırma, renk gideriminin genel olarak adsorbent miktarı arttıkça aktif bağlanma bölgelerinin artmasıyla arttığını göstermektedir. Ancak Akçay (2018), ideal miktarın ötesinde adsorbent gramı başına adsorpsiyon verimini azaltabilecek iki etki olduğunu belirtmiştir. İlk olarak, boya konsantrasyonu sabitken adsorbent yüzeyinde doymamış bölgelerin oluşması (fazla bağlanma bölgelerinin kullanılmaması) ve ikinci olarak, yüksek miktarlarda partikül aglomerasyonunun meydana gelmesi, bu da boya moleküllerinin etkin yüzey alanına erişebileceği alan daha azdır. Mevcut çalışmada 0,5 g'lık bir miktarın giderim verimindeki hafif düşüş bu nedenlerle açıklanabilir.

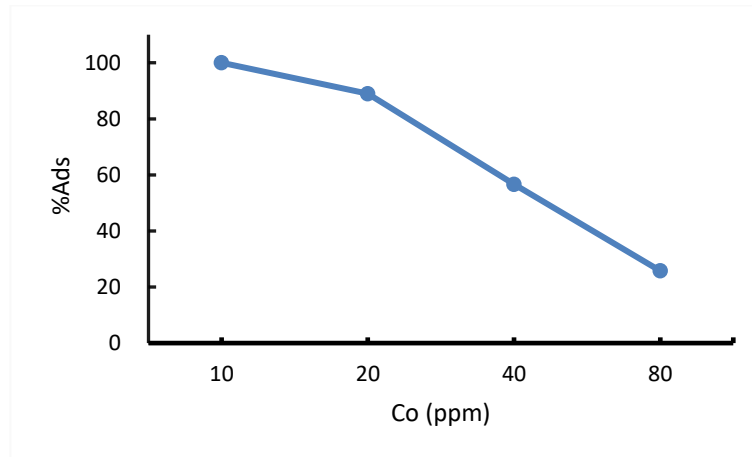
Sonuçlar, adsorbent miktarının MB giderim verimini belirlemede önemli bir rol oynadığını göstermektedir. 0,2 g AT en yüksek boya giderimi sağlamıştır. Bu noktadan sonra, ek adsorbent kullanımının adsorpsiyonu artırmadığı görülmüştür. Aksine, yüzey doygunluğu ve olası aglomerasyon etkileri nedeniyle verimde kısmi bir azalmanın olduğu görülmüştür.

4.2.2.4 MB konsantrasyonunun MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına başlangıç MB konsantrasyonunun etkisini incelemek için 10ppm, 20ppm, 40ppm ve 80ppm'lik farklı ppm'lerdeki Metilen mavisi çözeltisi, sıcaklığın 25°C'de, zamanın 60 dakikada, tüf miktarı 0,2g ve pH 5 olduğu deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonu etkisi (AT)

MB (ppm)	%Ads
10	100
20	88,99
40	56,62
80	25,77



Şekil 4.24. MB konsantrasyonu MB adsorpsiyonuna etkisi (AT)

AT ile MB adsorpsiyonunda başlangıç MB konsantrasyonunun etkisi, boya konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde önemli ölçüde azalma göstermiştir. En düşük konsantrasyon olan 10 ppm'de %100 tam giderim sağlanmış, bu da AT yüzeyindeki mevcut adsorpsiyon bölgelerinin tüm MB moleküllerini yakalamak için fazlasıyla yeterli olduğunu göstermektedir. 20 ppm başlangıç konsantrasyonu, adsorpsiyon verimini hafifçe %88,99'a düşürmüştür, 40 ppm'de bu oran %56,62'ye düşmüştür. 80 ppm'de en düşük giderim verimi elde edilmiş ve MB sadece %25,77 oranında adsorbe edilmiştir.

MB moleküllerinin sayısına kıyasla mevcut adsorpsiyon bölgelerinin miktarı, bu durumun nedeni olabilir. Düşük MB konsantrasyonlarında, MB molekülleri ile dolmamış aktif bölgeler arasındaki oran küçüktür ve bu da neredeyse tam giderim sağlar. Bununla birlikte, konsantrasyon arttıkça, MB moleküllerinin sayısı bağlanma bölgelerini aşar, bu da yüzey doygunluğuna ve giderim veriminde önemli bir düşüşe neden olur. Benaisa ve ark. (2018) ve Shokoohi ve ark. (2010), yüksek konsantrasyonlarda giderim veriminin sınırlı yüzey bölgeleri ve olası aglomerasyon etkileri nedeniyle azaldığını göstermiştir. Bu etkiler, adsorbentin etkin dış yüzey alanını azalttığını göstermiştir.

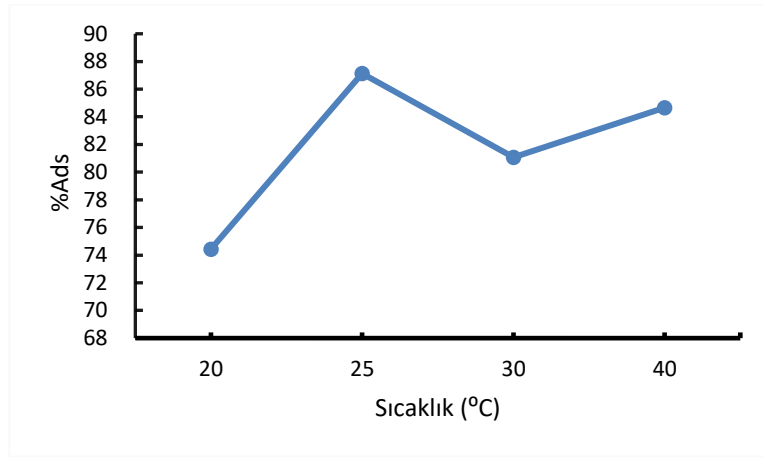
Sonuçlar, asidik tütün düşük MB konsantrasyonlarında oldukça etkili olduğunu ve 10 ppm'de tam giderim sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, konsantrasyon 20 ppm'den fazla olduğunda, yüzey doygunluğu ve rekabetçi adsorpsiyon etkileri nedeniyle adsorpsiyon verimi önemli ölçüde azalmaktadır. Bu da asidik tütün düşük konsantrasyonlu boya atık sularının arıtılmasında en iyi adsorbent olduğunu göstermektedir.

4.2.2.5 Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına sıcaklığın etkisini incelemek için 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'lik farklı sıcaklık değerlerinde, zaman 60 dakika, tüf miktarı 0,1 g, MB konsantrasyonu 10 ppm ve pH 5 olduğu deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.25. MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (AT)

Sıcaklık (°C)	%Ads
20	74,44
25	87,129
30	81,06
40	84,65



Şekil 4.25. Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi (AT)

AT ile MB adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi araştırıldığında, en yüksek adsorpsiyon oranı 25°C'de (%87,12) bulunmuştur. 40°C'de (%84,65) ve 30 °C'de (%81,06) bulunmuştur. En düşük adsorpsiyon oranı ise 20°C'de (%74,44) bulunmuştur. Bu bulgular, adsorpsiyon işleminin yaklaşık 25°C'de en iyi şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Birçok önceki çalışma bu bulguları desteklemektedir. Örneğin, Bayar (2018) doğal kil üzerinde MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 25 °C'de bildirmiştir. Aynı sıcaklıkta Ibrahim ve ark. (2023) da aynı şekilde neredeyse tam giderimin (%99,39) sağlandığını bildirmiştir. Benzer şekilde İlçi (2017) toz haldeki aktif karbon ve bentonitin en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 25 °C'de gösterdiğini ancak sıcaklık arttıkça verimin azaldığını belirtmiştir. Bu sürecin ekzotermik doğasına işaret ettiğini vurgulamıştır. Boya moleküllerinin artan termal hareketliliğinin adsorbent yüzeyine olan çekimini azaltması yüksek sıcaklıklardaki düşüşün nedeni olabilir (Zhou ve Banks, 1993; Akçay, 2018).

Orta ve yüksek konsantrasyonlarda sıcaklık etkisi daha güçlü olsa da düşük denge konsantrasyonlarında adsorpsiyon genellikle sıcaklığa daha az duyarlıdır (Özkan, 2011). 20 °C'den 25 °C'ye sıcaklığın artması MB moleküllerinin adsorbent yüzeyine daha kolay ulaşmasına neden olabilir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda (30 ila 40 °C) adsorpsiyon verimindeki azalma ekzotermik etkileşimlerin hakimiyetini gösterir. Aşırı termal hareketliliğin MB-adsorban bağlarını bozması ve desorpsiyona neden olması mümkündür.

Sonuçlar, MB'nin AT üzerinde adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu ve optimum sıcaklığın 25°C olduğunu doğrulamaktadır. Bu sıcaklığın üzerindeki artışlarda verimin, yükselen sıcaklıklarda elektrostatik ve iyon değişim etkileşimlerinin azalması nedeniyle hafifçe düştüğü gözlemlenmiştir. Bu bulgu, diğer kil bazlı adsorbentlerin literatürde tartışılan adsorpsiyon özellikleri ile tutarlıdır.

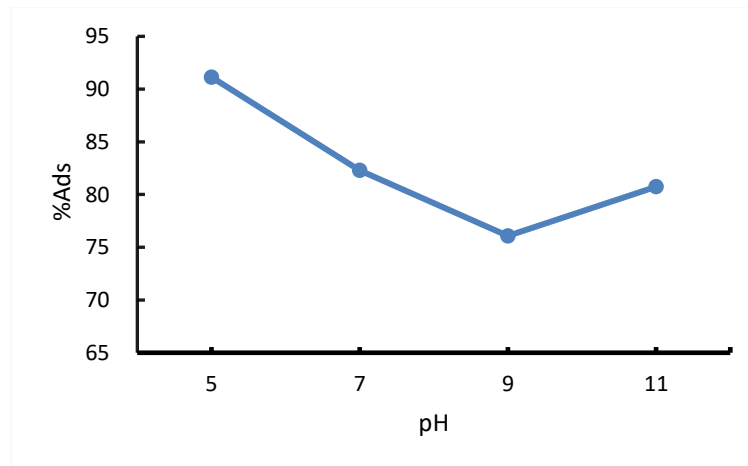
4.2.3 Baz ile modifiye edilmiş tüfle yapılan MB adsorpsiyon deneyleri

4.2.3.1 pH'ın MB adsorpsiyonuna etkisi

Normal tüf kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri bazik tüf (BT) için de gerçekleştirilmiştir. İlk adsorpsiyon çalışmaları bazik tüf kullanılarak yapılmıştır ve 5, 7, 9 ve 11'lik farklı pH seviyelerinde, sıcaklığın 25°C'de, MB konsantrasyonunun 10ppm'de, tüf miktarının 0,1 g'da ve zamanın 1 saat sabit tutulduğu diğer parametreler kullanılarak pH'ın etkisi test edilmiştir. Çalışmada kullanılan ilk çözeltinin (C_0) ve adsorpsiyon tamamlandıktan sonra ise numunenin son konsantrasyonunu (C_1) belirlemek için UV cihazı ile 664 nm'de ölçümler yapılmıştır. Ardından, adsorpsiyon yüzdesi (%Ads), Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.26'de verilmiştir.

Çizelge 4.26. MB adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi (BT)

pH	%Ads
5	91,136
7	82,294
9	76,080
11	80,750



Şekil 4.26. pH'nın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)

Çözeltili pH'ı, BT tarafından MB adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. En yüksek giderim verimi pH 5'te (%91,14) elde edilirken, bunu pH 7 (%82,29), pH 11 (%80,75) ve en düşük değer ise pH 9 (%76,08) izlemiştir. Bu bulgular, nötr veya asidik koşulların MB'nin bazik tuf üzerine adsorpsiyonunu desteklediğini ancak aşırı bazik ortamların verimliliği azalttığını göstermektedir.

Jawad ve ark. (2023) tarafından bildirilen bulgular, pH 5'te maksimum MB adsorpsiyon yüzdesini göstermiştir. Bu çalışmada doğal bentonitin 5,6 pH'ta maksimum MB adsorpsiyon yüzdesini gösterdiği gösterilmiştir. Bu orta derecede asidik koşulların boya-adsorban etkileşimlerini güçlendirdiğini gösteriyor. Benzer şekilde, Boukhatem ve ark. (2023) çalışmasında modifiye montmorillonitin MB adsorpsiyonunun çözeltinin doğal pH'sında ($\approx 5,8-6,3$) en iyi şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu bulgu, mevcut çalışmayla iyi bir şekilde uyumludur.

MB moleküllerinin iyonik formu ve adsorban yüzeyinin yük durumu, pH değişimine bağlı olarak MB'nin adsorpsiyon davranışını açıklayabilir. Düşük pH'ta adsorban yüzeyi protonlandığından pozitif yük taşır. Bu, katyonik MB moleküllerini elektrostatik itmeye neden olabilir (Pattarith ve ark., 2023). Bununla birlikte, bu rekabete rağmen pH 5'teki yüksek giderim, bazik tufün yeterli negatif bağlanma siteleri veya güçlü iyon değişim etkileşimleri sağladığını göstermektedir; tufün mineralojik bileşimi muhtemelen bu durumu desteklemektedir. pH yükseldikçe, adsorban yüzeyi daha az protonlanır ve hidroksil grupları nedeniyle daha negatif yüklü hale gelir (Kumar ve ark., 2005; Akçay, 2018). Elektrostatik çekim, bu değişimin katyonik MB adsorpsiyonunu desteklemesi gerekir. Nitekim, pH 7 ile 11 arasında oldukça yüksek bir adsorpsiyon oranına sahiptir, bu da negatif yüzey sitelerinin katkısının doğrulandığını göstermektedir. Ancak, Akçay (2018) ve Eraslan (2007) tarafından da belirtildiği gibi, güçlü bazik ortamlarda hidroksil iyonları ile rekabet veya yapısal değişiklikler, pH 5'ten hafif bir düşüşe neden olabilir.

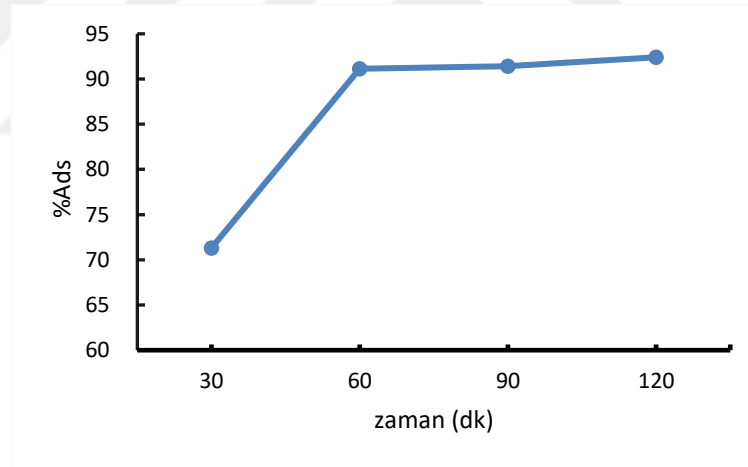
Elde edilen veriler, bazik tufün hafif asidik koşullarda (pH 5) MB'nin en yüksek adsorpsiyonunu sağladığını göstermektedir. Ancak, adsorpsiyon verimi geniş bir pH aralığında (7–11) sürekli olarak yüksek kalmıştır. Bu davranış, bazik tufün güçlü bir adsorban yüzeye sahip olduğunu göstermektedir ve adsorpsiyon elektrostatik etkileşimler, iyon değişimi ve yüzey hidroksil grubu aktivitesi arasındaki dengenin bir sonucudur.

4.2.3.2 Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına zamanın etkisini incelemek için yapılan çalışmada, ilk aşamada belirlenen en yüksek giderim pH değeri olan pH 5, sıcaklığın 25°C, MB konsantrasyonunun 10ppm, tüf miktarının 0,1 g numune alınarak zamanın etkisini incelemek için farklı zamanlarda 30, 60, 90 ve 120 dakika deney sürelerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27. MB adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi (BT)

Zaman (dk)	%Ads
30	71,310
60	91,136
90	91,413
120	92,409



Şekil 4.27. Zamanın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)

Bazik tüfün MB adsorpsiyonu, zamandan önemli ölçüde etkilenir. Daha uzun süreler, giderim verimliliğini artırmıştır. 30. dakikada %71,31 olan adsorpsiyon verimliliği 60. dakikada hızlı bir şekilde %91,14'e yükselmiştir. Bu noktadan sonra, adsorpsiyon süreci dengeye yaklaşmış ve 90 dakikada %91,41 ve 120 dakikada %92,41 oranına ulaşmıştır. Bu durum, adsorpsiyonun büyük ölçüde ilk bir saat içerisinde gerçekleştiğini ve sonrasında adsorpsiyon hızının aktif yüzey bölgelerinin doygunluğuna bağlı olarak yavaşladığını göstermektedir.

Bu davranışın tipik adsorpsiyon kinetikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Başlangıçta boya molekülleri adsorban yüzeyindeki çok sayıda aktif bölgeyle hızla etkileşime girer. Bu bölgeler dolmaya başladıkça, adsorpsiyon hızı azalır ve durum dengeye doğru gider (Pattarith ve ark., 2023). Benzer şekilde, Şentürk ve ark. (2009) ve Akçay (2018), kil bazlı adsorbanlarla yapılan araştırmalarda MB adsorpsiyonunun üç aşamada gerçekleştiğini göstermiştir: MB moleküllerinin ana çözeltiden sınır tabakaya taşınması, sınır tabakadan adsorban yüzeyine difüzyonu ve ardından adsorban yapısı içerisinde gözeneklere doğru iç difüzyon. Bu çok aşamalı mekanizma, adsorpsiyonun başlangıçta neden hızlı olduğunu, dış yüzey doyunlaştıktan sonra ise MB moleküllerinin daha derin gözeneklere difüze olması gerektiğinden sürecin neden yavaşladığını açıklamaktadır.

Bu çalışma, dengenin nispeten hızlı bir şekilde (yaklaşık 60 dakikada) sağlandığını göstermektedir. Bu, bazik tüfün MB adsorpsiyonu için yeterli sayıda kolayca erişilebilir aktif alan sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, Akçay (2018), gözeneklerin sınırlı erişilebilirliğini ve MB moleküllerinin iç yapılara yavaşça difüze ettiğini vurgulamıştır. Denge sonrasında görülen küçük artışlar da bunu doğrulamaktadır.

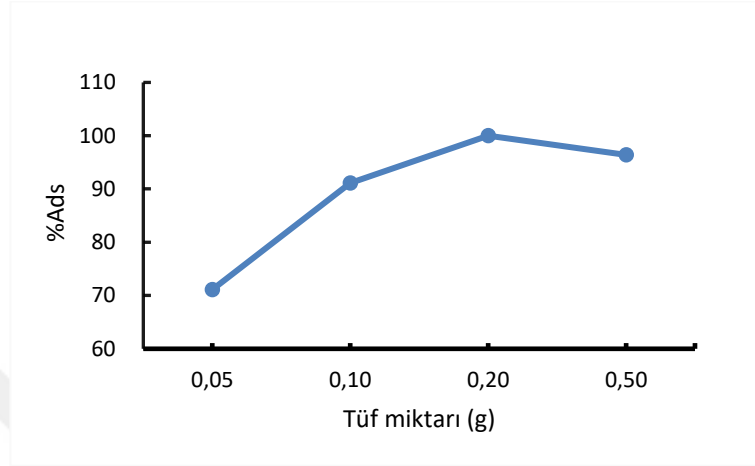
Elde edilen veriler, bazik tüfün MB adsorpsiyonunda 60 dakika içinde etkin bir dengeye ulaştığını ve bu süreden sonra yalnızca az miktarda kazanç elde edildiğini göstermektedir. Bu durum, boyanın etkili bir şekilde giderilmesi için bir saatin yeterli olduğunu ve bu sürenin hem uygun hem de etkili olduğunu göstermektedir.

4.2.3.3 Tüf miktarının MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına tüf miktarının etkisini incelemek için, sıcaklığın 25°C'de, MB konsantrasyonunun 10ppm'de, zaman 60 dakika ve pH 5 olduğu deney şartlarında, 0,05g; 0,1g; 0,2g ve 0,5g'lık farklı miktarlardaki adsorban maddenin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. MB adsorpsiyonu üzerine tûf miktarının etkisi (BT)

Tûf miktarı (g)	%Ads
0,05	71,10
0,1	91,136
0,2	100
0,5	96,410

**Şekil 4.28.** Tûf miktarın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)

BT ile MB adsorpsiyonu, kullanılan adsorban miktarına büyük ölçüde bağlıdır. Düşük bir miktar olan 0,05 g'da giderim verimliliği %71,10 olmuştur. Bu, MB konsantrasyonuna kıyasla sınırlı sayıda aktif bölge olduğunu göstermektedir. Tûf miktarının 0,1 g'a çıkarılmasıyla adsorpsiyon önemli ölçüde artarak %91,14'e ulaşmış, 0,2 g miktarında ise tam giderim (%100) sağlanmıştır. Ancak adsorban miktarının 0,5 g'a yükseltilmesi, adsorpsiyon verimliliğinde hafif bir düşüşe yol açarak %96,41'e gerilemiştir.

Bu eğilim, adsorban miktarının artırılmasının önce daha fazla aktif alan sağlaması yoluyla adsorpsiyon yeteneğini artırdığını göstermektedir. Kumar ve ark., (2005), adsorban miktarındaki artışın renk giderim verimliliğini artırdığını bulmuştur. Bununla birlikte, 0,5 g'da görülen küçük bir azalma, ideal miktarı (bu çalışmada 0,2 g) aşıttan sonra adsorpsiyon verimliliğinin orantılı olarak artmadığını göstermektedir. Bu durumun iki nedeni vardır. Birincisi, sabit MB konsantrasyonu altında yüksek adsorban miktarları vardır ve bu da doyuma ulaşmayan ve kullanılmadan kalan aktif bölgeler oluşturur. İkincisi, yüksek miktarlarda partikül aglomerasyonu meydana gelir ve bu da etkili yüzey alanını azaltır, bu da birim adsorban başına düşen adsorpsiyon verimliliğini düşürür (Akçay, 2018).

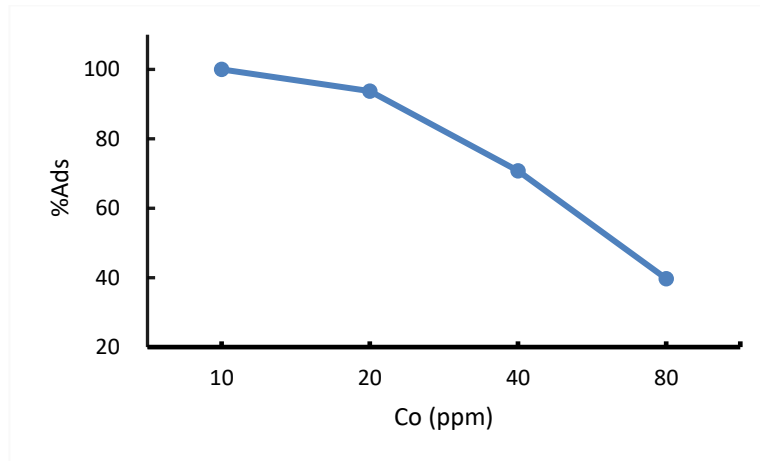
Genel olarak, elde edilen bulgular, 0,2 g bazık tüfün test edilen koşullar altında tam MB giderimi sağlayarak ideal adsorban miktarını göstermektedir. Daha yüksek miktarlarda görülen hafif verim kaybı, gereksiz malzeme kullanımını ve düşük adsorpsiyon verimliliğini önlemek için adsorban miktarının optimize edilmesinin gerekli olduğunu göstermektedir.

4.2.3.4 MB konsantrasyonunun MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına başlangıç MB konsantrasyonunun etkisini incelemek için 10ppm, 20ppm, 40ppm ve 80ppm'lik farklı ppm'lerdeki Metilen mavisi çözeltisi, sıcaklığın 25 C'de, zamanın 60 dakikada, t f miktarı 0,2g ve pH 5 olduğu deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise  izelge 4.29'de verilmiştir.

Çizelge 4.29. MB adsorpsiyonu  zerine MB konsantrasyonu etkisi (BT)

MB (ppm)	%Ads
10	100
20	93,73
40	70,83
80	39,72



Şekil 4.29. MB konsantrasyonu MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)

BT ile MB adsorpsiyon verimliliği, başlangıçtaki MB konsantrasyonundan büyük ölçüde etkilenmiştir. 10 ppm konsantrasyonda tam giderim (%100) sağlanmıştır. Bu, MB moleküllerine kıyasla yeterli sayıda aktif adsorpsiyon bölgesinin mevcut olduğunu göstermektedir. 20 ppm'ye yükseltildiğinde, giderim verimliliği %93,73 olmuştur, ancak görülen küçük bir düşüş, adsorban yüzeyinde doygunluğun başlamış olabileceğini düşündürmektedir. 40 ppm'de %70,83 ve 80 ppm'de yalnızca %39,72 olan adsorpsiyon verimliliği daha yüksek konsantrasyonlarda önemli ölçüde azalmıştır.

MB molekülleri ile mevcut adsorpsiyon bölgeleri arasındaki oransal ilişki, bu davranışın nedenini açıklayabilir. Düşük konsantrasyonlarda MB moleküllerinin sayısı, bol miktarda bulunan aktif bölgelere kıyasla daha az olduğundan neredeyse tam adsorpsiyon gerçekleşir. Ancak, yüksek konsantrasyonlarda adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşır, bu da çözeltide adsorpsiyona uğramamış MB moleküllerinin kalmasına neden olur. Pattarith ve ark., (2023) bu eğilimi de incelemiş; düşük adsorplanan madde ve aktif bölge oranlarında yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiş, ancak bağlanma bölgeleri doygunluğa yaklaştıkça bu kapasite azalmaktadır. Benzer şekilde, Benaisa ve ark. (2018) ve Shokoohi ve ark. (2010), yüksek konsantrasyonlarda adsorban aglomerasyonu nedeniyle etkili dış yüzey alanının azaldığını ve MB adsorpsiyonu azaldığını göstermiştir.

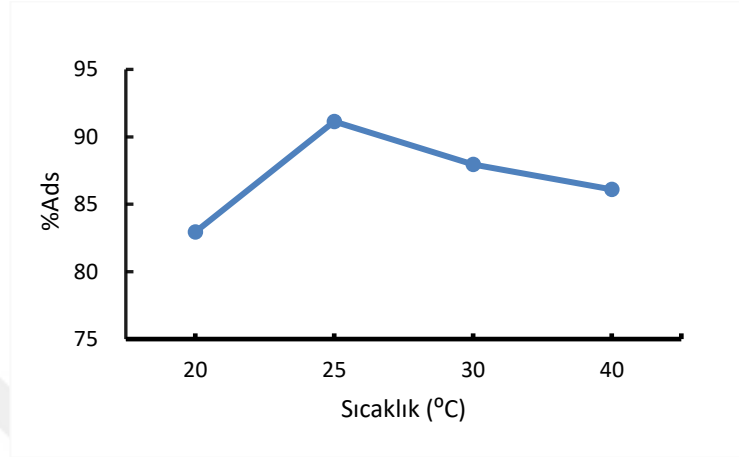
Sonuç olarak, bazik tütün adsorpsiyon kapasitesi 10 ppm konsantrasyonda idealdir. Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlar, adsorpsiyon bölgelerinin daha küçük olduğunu ve yüzey doygunluğu etkilerinin adsorpsiyon verimliliğini azalttığını göstermiştir.

4.2.3.5 Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına sıcaklığın etkisini incelemek için 20°C, 25°C, 30°C ve 40°C'lik farklı sıcaklık değerlerinde, zaman 60 dakika, tüf miktarı 0,1 g, MB konsantrasyonu 10 ppm ve pH 5 olduğu deney şartlarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri tamamlandıktan sonra C_0 ve C_1 belirlemek için UV cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Ölçülen değerler Denklem (3.1) kullanılarak adsorpsiyon yüzdesi (%Ads) hesaplanmıştır ve elde edilen veriler ise Çizelge 4.30'de verilmiştir.

Çizelge 4.30. MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (BT)

Sıcaklık (°C)	%Ads
20	82,940
25	91,136
30	87,947
40	86,099

**Şekil 4.30.** Sıcaklığın MB adsorpsiyonuna etkisi (BT)

Sıcaklık, BT ve MB adsorpsiyon verimliliğini önemli ölçüde etkilemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon %82,94'ten (20 °C) %91,14'e (25 °C) kadar artmış ve bu durum, incelenen koşullar altında MB adsorpsiyonu için 25 °C'nin uygun sıcaklık olduğunu göstermiştir. Bu noktadan sonra, adsorpsiyon verimliliği hafifçe azalmış: 30 °C'de %87,95 ve 40 °C'de %86,10 değer olmuştur. Bu, daha yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon yeteneğini azalttığını göstermiştir.

Daha önceki çalışmalarda da bu eğilim görülmüştür; doğal killer ve modifiye adsorbanlarla yapılan MB adsorpsiyonunda genellikle 25°C civarında maksimum kapasite elde edilmiştir. Örneğin, Bayar (2018), doğal kil minerallerinin 25°C'de 338,15 mg/g'lik en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Benzer şekilde, Ibrahim ve ark. (2023), montmorillonit kullanarak aynı sıcaklıkta %99,39 MB giderimi elde eden bir çalışma yürütmüşlerdir. Bentoit ve toz aktif karbon ile yapılan çalışmalarda, 25°C ideal sıcaklık olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verimliliğindeki düşüş, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik doğasına bağlanmıştır (İlçi, 2017; Zhou ve Banks, 1993).

Adsorban yapısındaki değişiklikler, iyon değişim etkinliğinde azalma veya MB moleküllerinin artan termal hareketliliği nedeniyle adsorban-MB etkileşimlerinin zayıflamasıyla ilişkili olabilir. Bu değişiklikler, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun azalmasına neden olabilir (İlçi, 2017; Akçay, 2018).

Dolayısıyla, bulgular, MB'nin BT üzerine adsorpsiyonunun en verimli şekilde 25 °C'de gerçekleştiğini göstermektedir; daha yüksek sıcaklıklarda görülen düşüş, sürecin ekzotermik olduğunu ve literatürdeki bulgularla uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.2.4 Normal, asidik ve bazik tuf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine pH etkisinin karşılaştırılması

Tuf malzemeleri ile MB adsorpsiyonunda, çözeltinin pH değeri hem adsorbanın yüzey yükünü hem de MB moleküllerinin iyonlaşma durumunu etkilemektedir. Üç farklı tuf türü (normal, asidik ve bazik) arasındaki karşılaştırmalar, her biri için ideal pH değerlerini göstermiştir.

NT için pH 5'te en yüksek adsorpsiyon elde edilmiş ve yaklaşık %87,61 verim elde edilmiştir. pH değeri arttıkça adsorpsiyon etkinliği azalmıştır. Benzer şekilde, asidik tuf de en yüksek performansını pH 5'te göstermiş ve %88,47'lik hafifçe daha yüksek bir verim elde edilmiştir. Bu örnek, tufün asidik koşullar altında yüzey reaktivitesini artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, bazik tuf pH 5'te en yüksek adsorpsiyonunu %91,14 olarak göstermiş, ancak hem asidik hem de normal tufden daha yüksek bir giderim verimi göstermiştir.

Bu bulgular, tüm tuf türleri için MB adsorpsiyonunda en uygun pH'ın pH 5 olduğunu göstermektedir; ancak adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla NT → AT → BT şeklinde artış göstermiştir. Bazik işlem, adsorpsiyon performansını en iyi şekilde artıran modifikasyon işlemidir. Bu durum, tuf yüzey kimyasındaki değişikliklerle açıklanabilir. Asit aktivasyonu, yüzeyin gözenekliliğini ve aktif bölge sayısını artırabilirken, bazik işlem, negatif yük yoğunluğunu artırarak katyonik MB molekülleriyle daha güçlü elektrostatik çekimlerin oluşmasını sağlamaktadır.

Bu çalışma, literatürde optimum pH aralığının adsorban türüne bağlı olarak değişebileceği belirtilse de, tüm tuf türlerinde optimum pH'ın pH 5 olarak sabit kalması, asidik koşullar altında tuf yüzey kimyasının MB adsorpsiyonunu desteklediğini göstermektedir. Bazik modifikasyon, modifiye edilmemiş normal tufu ve asidik tufu geride bırakarak %91,14 oranda yüksek bir adsorpsiyon verimi sağlar. Bu sonuçlar, yüzey yük dağılımı ve gözenek erişilebilirliğini değiştirerek uygulanan modifikasyon stratejilerinin MB giderim kapasitesini önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir.

4.2.5 Normal, asidik ve bazik t f adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine zaman etkisinin karşılaştırılması

Zamanın MB adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, ilk 60 dakika boyunca tüm t f türlerinin hızlı bir adsorpsiyon fazı yaşadığını göstermiştir. Ardından, adsorpsiyon daha yavaş bir faza geçmiş ve daha sonra dengeye gelmiştir.

60 dakikada, normal t f için adsorpsiyon %87,61'e keskin bir şekilde artmış, 120 dakikada %88,61'de neredeyse dengeye ula mı  ve bir saat sonra yalnızca küçük bir iyileşme göstermiştir.

AT için adsorpsiyon 60 dakikada %87,12'ye, ardından 120 dakikada %94,31'e yükselmiştir; bu da bu malzeme için maksimum adsorpsiyon süresini temsil etmektedir. Bu, asidik modifikasyonun aktif adsorpsiyon süresini uzattığını ve gözeneklerin zamanla daha kademeli olarak dolduğunu göstermektedir.

Bazik tüfte adsorpsiyonu, normal t fle benzer şekilde hızlı ve etkili bir alım gösterdi ve 60 dakikada %91,14'e ve 120 dakikada %92,41'e hafif bir iyileşme göstermiştir. Bununla birlikte, yüzey değişiklikleri nedeniyle genel verimlilik artmıştır.

Bu bulgulara göre, AT 120 dakikada en yüksek adsorpsiyonu (%94,31) göstermiştir. BT (%92,41) ve NT (%88,61) değerlerinden biraz daha yüksektir. Bu, yüzey de i ikliklerinin doğal t fle karşılaştırıldığında daha iyi adsorpsiyon kapasitesi sağladığını ve asidik işlemin yeterli temas süresi sağlandığında en yüksek genel verimliliği sağladığını göstermektedir.

Literatür bu bulguları desteklemektedir. Pattarith ve ark., (2023), adsorpsiyonun iki aşamada gerçekleştiğini söylemiştir. Birincisi, bol miktarda serbest nokta nedeniyle hızlı adsorpsiyondur; ikinci aşama, gözeneklere difüzyon ve bağlanma noktalarının do gunlu u nedeniyle daha yavaş adsorpsiyondur. Ayrıca,  ent rk ve ark. (2009) ve Akçay (2018), temas süresiyle birlikte boya adsorpsiyonunun arttığını ve dengeye ulaşmanın bazen parçacık içi difüzyon ve sınırlı yüzey bulunabilirliği nedeniyle daha uzun süreler gerektirdiğini ifade etmişlerdir. Modifikasyon sırasında gelişen gözeneklilik ve yüzey aktivitesi, asidik tüften 120 dakikaya kadar olan geni letilmi  iyileşmeye neden olabilir. Bu, daha iyi gözenek difüzyonuna izin verir.

Tüm tüfler yaklaşık 60 dakikada dengeye yakın bir değere ulaşırken, asidik tüflerin %94,31'i 120 dakikada maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Bu, modifikasyonların hem genel verimliliği hem de adsorpsiyon kinetiğini etkilediğini

göstermektedir. Asidik işlem genel olarak en iyi performansı sağlasa da, bazik modifikasyon da doğal tüfle karşılaştırıldığında belirgin bir iyileşme göstermiştir.

4.2.6 Normal, asidik ve bazik tüf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine tüf miktarının etkisinin karşılaştırılması

MB adsorpsiyonu, kullanılan tüf miktarına güçlü bir şekilde bağlı olmakla birlikte, bu eğilimler normal, asidik ve bazik tüf arasında farklılık göstermiştir.

NT için adsorpsiyon verimi, tüf miktarı arttıkça başlangıçta yükselmiş ve 0,1 g'da %74,74 ile en yüksek değere ulaşmıştır. Bu optimum noktadan sonra verim, 0,2 g'da %68,88'e ve 0,5 g'da %56,8'e düşmüştür. Bu azalma, parçacıkların bir araya gelmesi sonucu etkin yüzey alanının azalması ve doymun olmayan bölgelerin oluşmasıyla açıklanabilir.

AT için optimum miktar 0,2 g olarak belirlenmiş olup, bu noktada %100 uzaklaştırma sağlanmıştır. Ancak 0,5 g'da adsorpsiyon verimi hafifçe azalarak %94,49'a düşmüştür. Bu durum, aglomerasyon (parçacık yığılması) ve yüzey doymunluğu etkileriyle uyumludur.

BT için de benzer bir eğilim gözlenmiştir; 0,2 g'da tam adsorpsiyon (%100) elde edilmiştir. 0,5 g'da ise adsorpsiyon verimi hafifçe azalarak %96,41'e düşmüştür.

Üç tüf tipi karşılaştırıldığında, asidik ve bazik tüfler normal tüfe göre çok daha iyi performans göstermiştir. Normal tüfün maksimum adsorpsiyonu yalnızca %74,74 (0,1 g) iken, her iki modifiye tüf de 0,2 g'da %100 adsorpsiyon sağlamıştır. Bu durum, asidik ve bazik modifikasyonların adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırdığını ve yüzeyi MB-adsorban etkileşimleri için daha uygun hale getirdiğini göstermektedir.

4.2.7 Normal, asidik ve bazik tüf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine MB konsantrasyonunun etkisinin karşılaştırılması

Her durumda, adsorpsiyon için en iyi başlangıç MB konsantrasyonu 10 ppm'dir. Her ikisi de 10 ppm'de %100 giderim gösteren asidik ve bazik tüfler, en yüksek adsorpsiyon seviyelerini göstermiştir. 10 ppm'de ve diğer tüm konsantrasyonlarda normal tüf daha düşük değerler göstermiştir.

Hem asidik hem de bazik tüfler, düşük konsantrasyonlarda (10–20 ppm) normal tüflerden önemli ölçüde daha iyi performans göstermiştir. 10 ppm'de AT %100'e,

20ppm'de %88,99'a ulaşırken, BT 10 ppm'de %100'e, 20 ppm'de %93,73'e ulaşmıştır. 10 ppm'de NT yalnızca %74,74 ve 20 ppm'de %71,70'e ulaşmıştır. Orta konsantrasyonda (40 ppm), BT en iyi performansı göstermiş (%70,83), normal tüfün (%67,95) biraz üzerinde ve asidik tüfün (%56,62) oldukça üzerindeydi. Tüm numunelerin adsorpsiyon verimliliği yüksek konsantrasyonda (80 ppm) önemli ölçüde düşmüş, ancak BT en yüksek verimliliği (%39,72) korumuştur, ardından NT (%27,10) ve AT (%25,77) gelmiştir. Böylece bazik ve asidik modifikasyonlar düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon verimliliğini önemli ölçüde iyileştirirken, bazik tüf hem asidik hem de normal tüflere kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda daha dayanıklı olduğunu göstermiştir.

Asidik ve bazik modifikasyonlardaki iyileştirmeler, yüzey modifikasyonlarının aktif bölgelerin ve elektrostatik etkileşimlerin bulunabilirliğini artırdığını göstermektedir. Bu, daha düşük MB konsantrasyonlarında adsorpsiyon verimliliğini artırıyor.

4.2.8 Normal, asidik ve bazik tüf adsorbanlar için MB adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin karşılaştırılması

NT tarafından MB adsorpsiyonu sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır. 20°C'de giderim verimi nispeten düşüktü (%60,46), ancak 25°C'de %74,74 olmuştur. Bu noktada, adsorpsiyon 30°C'de %60,59'a düştü ve 40°C'de orta derecede %67,11'e artmıştır. Bu bulgular, NT için MB adsorpsiyonu için 25°C'nin en iyi sıcaklık olduğunu göstermektedir. Daha düşük veya daha yüksek sıcaklıklar ise adsorpsiyon verimini azaltmaktadır.

AT, modifiye edilmiş tüflerle karşılaştırıldığında, 20°C'de %74,44'lük bir adsorpsiyon verimliliği göstermiş; 25°C'de %87,13, 30°C'de %81,06 ve 40°C'de hafifçe artmıştır. Bazik tüf, 20°C'de %82,94'e, 25°C'de %91,14'e ve 30°C'de %87,95'e ulaşmış ve 40°C'de hafifçe düşmüştür. Bu bulgular, her üç tüf için de en iyi sıcaklığın 25°C olduğunu göstermektedir. Bu, oda sıcaklığında MB adsorpsiyonunun en yüksek olduğunu gösteren önceki araştırmalarla tutarlıdır (Bayar, 2018; İbrahim ve ark., 2023; Cengiz, 2024).

BT (%91,14, 25°C'de) en iyi adsorpsiyonu göstermiştir, ardından AT (%87,13, 25°C'de) gelmiştir. Bununla birlikte, normal tüf ideal sıcaklıkta yalnızca %74,74 giderim sağlamış ve bu da onu en az etkili hale getirmiştir. Asidik ve bazik tüflerin üstün performansı, kimyasal modifikasyonun yüzey özelliklerini iyileştirdiğini ve boya adsorpsiyonu için daha uygun aktif bölgeler oluşturduğunu göstermektedir. Bu, daha

geniş bir sıcaklık aralığında daha yüksek verimlilik ve stabilite sağlar. Bununla birlikte, normal tuf daha yüksek dalgalanmalar ve daha düşük adsorpsiyon göstermiştir; bu, daha az aktif bölge ve daha az uygun yüzey kimyası anlamına gelir.

Genel olarak, bulgular, her üç tüften MB adsorpsiyonu için en iyi sıcaklığın 25 °C olduğunu ve bazik tufün en yüksek giderim verimliliğini gösterdiğini göstermektedir. Asidik ve bazik tüflere kimyasal modifikasyonlar uygulanmıştır. Bu modifikasyonlar, normal tüflere kıyasla adsorpsiyonu önemli ölçüde geliştirmiş ve yüzey işleminin boya giderim performansını artırmak için iyi bir yöntem olduğunu göstermiştir.

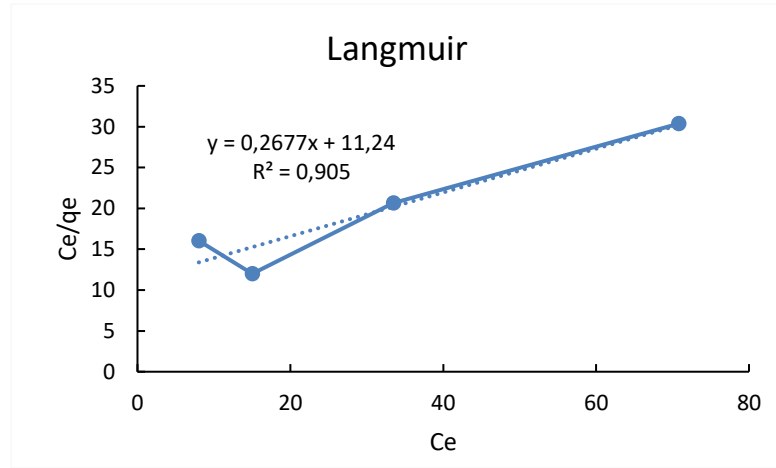
4.3 Cr (VI) Adsorpsiyonun İzoterm Çalışması

Elde edilen sonuçlara göre Cr (VI) giderimi için AT en iyi adsorbenttir. Onun için AT kullanarak Cr (VI) üzerinde adsorpsiyonun izoterm çalışmaları yapılmıştır. Seçilen modifiye volkanik tuf üzerinde Cr (VI) adsorpsiyon davranışını daha iyi anlayabilmek amacıyla, denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Her bir model, parametre tahmini ve regresyon analizi yapılabilmesi için Denklem (3.3), (3.5) ve (3.6)'da verildiği gibi lineerleştirilmiştir.

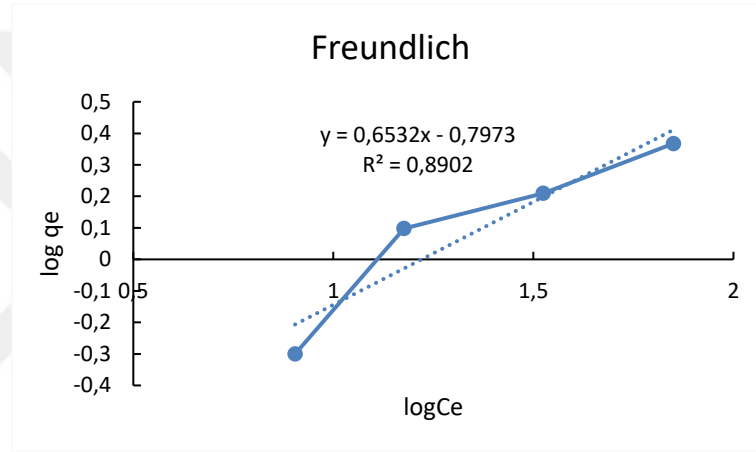
İzoterm grafiklerinde:

- Langmuir izotermi için, C_e ile C_e/q_e grafiği çizilerek Q_{max} ve K_L sabitleri belirlenmiştir.
- Freundlich izotermi için, $\log q_e$ değerleri $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe aktarılmış ve K_F ile n sabitleri hesaplanmıştır.
- Temkin izotermi kapsamında ise, q_e ile $\ln C_e$ arasındaki ilişki grafiğe dökülerek A ve B sabitleri elde edilmiştir.

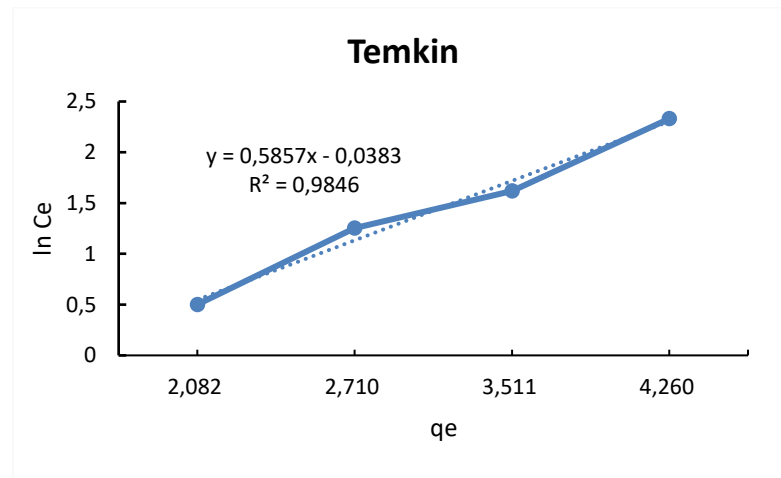
Şekil 4.31 - Şekil 4.33'te Cr (VI)'nın Asidik Tuf ile adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Optimum şartlardaki Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.32. Optimum şartlardaki Cr (VI) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.33. Optimum şartlardaki Cr (VI) adsorpsiyonu için Temkin izoterm grafiği

Hesaplanan izoterm sabitleri ve regresyon katsayılarının değerleri Çizelge 4.31’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.31. Cr (VI) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin sabitleri ve R^2 değerleri

Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
K_L	Q_{max}	R^2	N	K_f	R^2	A	B	R^2
0,0238	3,735 mg/g	0,905	1,531	0,159	0,89	0,936	0,585	0,985

Langmuir İzoterm Analizi

Langmuir modeli, adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmaksızın, sonlu ve özdeş adsorpsiyon bölgelerine sahip bir yüzeyde tek bir tabakalı adsorpsiyon teorisine dayanır. Bu model, homojen adsorpsiyon yüzeylerinde kullanılır.

R^2 ’nin nispeten yüksek değeri (0,905), modelin deneysel verilerle iyi bir şekilde uyumlu olduğunu ve modifiye edilmiş tüf yüzeyinde tek tabakalı adsorpsiyonun daha yaygın olduğu hipotezini desteklediğini göstermektedir. Yalçın ve ark. (2022) ve Krishna ve ark. (2001) modifiye edilmiş killer üzerindeki Cr (VI) adsorpsiyonunun Langmuir davranışını izlediğini göstermiştir.

Denklem (3.4) kullanarak elde edilen R_L değeri 0,8’dir ve 0’dan 1’e kadar değişmektedir. Bu değer, adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir (Javadian ve ark., 2015). Bu değer, adsorpsiyonun ne geri dönüşümsüz ne de başarısız olduğunu göstermektedir; aksine, çalışılan koşullar altında etkili ve uygulanabilir.

Uzun (2013), Langmuir izotermilerinin tipik olarak mikrogözenekli malzemelerde görülen adsorpsiyon davranışı ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu tür sistemler genellikle kimyasal adsorpsiyon ya da güçlü fiziksel etkileşimlerden oluşur.

Freundlich İzoterm Analizi

Freundlich modeli, adsorpsiyon bölgelerinin farklı enerji seviyelerine sahip olduğunu iddia eden ampirik bir izoterm modelidir. Bu modele göre heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyon mümkündür.

Bu araştırmada bulunan n’den büyük bir değer, adsorpsiyonun uygun olduğunu ve modifiye tüfün yüzey bölgelerinin enerji açısından değişebileceğini göstermektedir (Uzun, 2013; Bahjat, 2018). Freundlich modeli, Langmuir ve Temkin modellerine kıyasla $R^2 = 0,89$ ile biraz daha düşük bir uyum göstermiştir. Bu nedenle Freundlich modeli bu sistemin baskın adsorpsiyon mekanizmasını doğru bir şekilde temsil

etmemektedir. Bu durum, bu sistemde çoklu bölge ya da çok katmanlı adsorpsiyonun sınırlı olduğunu ve yüzey doygunluğunun daha önemli olduğunu göstermektedir.

Temkin İzoterm Analizi

Temkin izoterm modeline göre, artan yüzey kaplamasıyla adsorpsiyon ısısı doğrusal olarak azalır. Bu model, adsorban-adsorbat etkileşimlerini dikkate alır.

Temkin izotermi, test edilen üç model arasında en iyi performans göstermiş ve en yüksek korelasyon katsayısına sahiptir ($R^2 = 0,985$). Bu durum, yüzeyde kaplama arttıkça adsorbat (Cr (VI)) ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşim enerjisinin değiştiğini göstermektedir. Gözenekli adsorbanlarda enerji değişkenliği ve yüzey heterojenliği bu şekildedir (Benzaoui ve ark., 2018; Aziri ve ark., 2024).

Yüzün doygunluğu ve adsorplanan türler arasındaki güçlü etkileşimler, yüzeyde daha fazla Cr (VI) iyonu bulunduğunda adsorpsiyonun ortalama enerjisinin azalmasına neden olur. Langmuir ve Freundlich modellerinde bu davranış gözlemlenemezken, Temkin modeli bu davranışı iyi açıklar.

B'nin pozitif değeri, adsorpsiyonun, sıcaklığın artmasıyla Cr (VI) tutulumunun artacağını göstermektedir (Singh ve ark., 2014). Bu, fiziksel adsorpsiyonun yanı sıra kimyasal etkileşimlerin (örneğin iç küre kompleksleşmesi) rol oynadığını göstermekte ve Temkin modelinin varsayımlarıyla uyumludur.

Volkanik tüf gibi doğal ve modifiye malzemeler genellikle mikro ve mezo gözenekler, mineral safsızlıklar ve kristal kusurları gibi heterojen bir yüzey yapısına sahiptir. Temkin modeline göre, bu özellikler yüzeyde enerji gradyanı oluşturarak adsorpsiyon ısısını değiştirir. Uzun (2013), mezo gözenekli adsorbanların ve adsorban-adsorbat etkileşimlerinin zamanla veya yüzey kaplamasıyla değiştiği sistemlerin Temkin davranışı ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu durum, karakterizasyon verilerinde görülen modifiye volkanik tüfün fiziksel yapısıyla iyi örtüşmektedir.

Volkanik tüfün asidik veya bazik olarak değiştirilmesi, hidroksil, silanol veya metal oksit gibi fonksiyonel grupların oluşumunu veya büyümesini sağlamış olabilir. Cr (VI) iyonları, elektrostatik çekim, iyon değişimi ve kompleksleşme gibi farklı yollarla bu gruplarla etkileşime girer. Temkin modeli, bu etkileşimlerin gücü homojen olmadığından bu sistem için daha uygundur.

4.4 Cr (VI) Adsorpsiyon Kinetik Model Değerlendirmesi

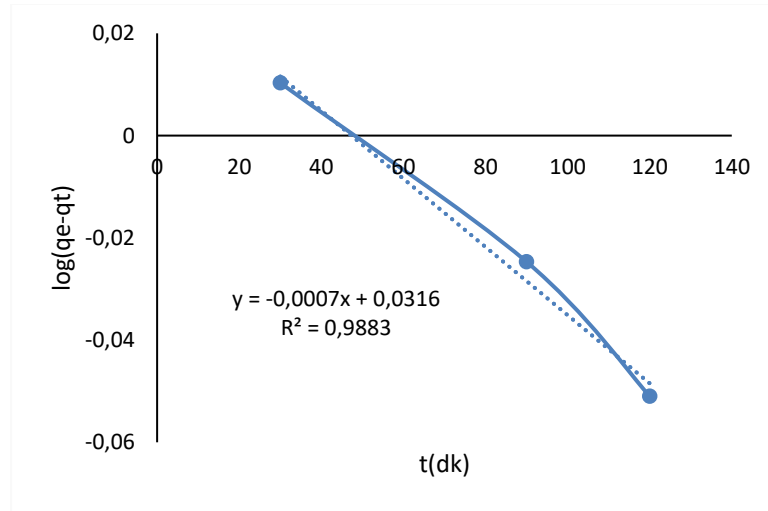
Cr (VI) gideriminde modifiye volkanik tüf kullanılarak gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması ve hız sınırlayıcı adımlarını daha iyi anlamak için, zamana bağlı deneysel verilere kinetik modelleme uygulanmıştır. Verilerin yorumlanmasında yaygın olarak kullanılan iki kinetik model olan sözde birinci derece ve sözde ikinci derece modelleri tercih edilmiştir. Bu modeller farklı mekanizmaları varsayar: Sözde birinci derece modeli genellikle fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ile ilişkilendirilirken, sözde ikinci derece modeli elektron alışverişi veya paylaşımını içeren kimyasal adsorpsiyonu (kemisorpsiyon) ifade eder.

Her iki modelin parametreleri, deneysel verilerin ilgili doğrusal hale getirilmiş (3.7) ve (3.8) Denklemlerine uyarlanması ile belirlenmiştir.

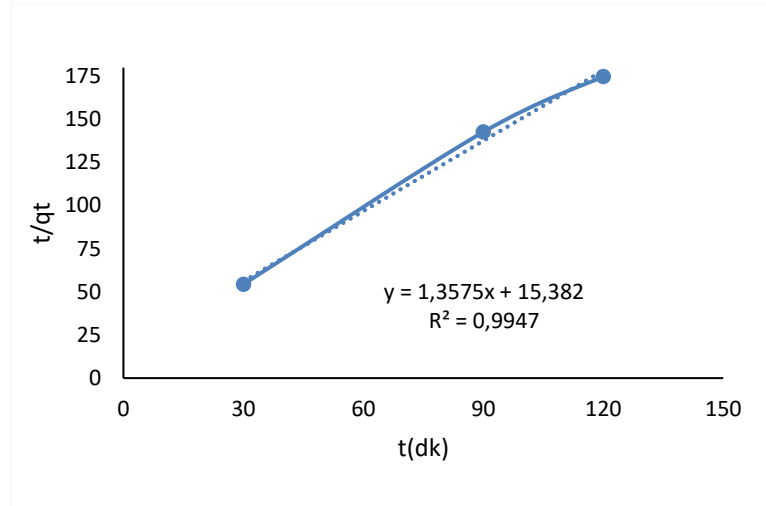
Çizelge 4.32’de her model için kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları özetlenmiştir.

Çizelge 4.32. Cr (VI) adsorpsiyonu için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik parametreleri

Kinetik Model	qe(mg/g)	Oran Sabiti(K)	R ² Değeri
Sözde birinci dereceden	1,075	k ₁ =0,00161 dk ⁻¹	0,980
Sözde ikinci dereceden	0,736	k ₂ =0,11980 g·mg ⁻¹ ·dk ⁻¹	0,994



Şekil 4.34. Cr (VI) adsorpsiyonu için sözde-birinci dereceden kinetik grafik (log(qe - qt) - t)



Şekil 4.35. Cr (VI) adsorpsiyonu için sözde-ikinci dereceden kinetik grafik ($t/q_t - t$)

Çizelge 4.32, her iki kinetik modelin de yüksek korelasyon katsayıları (R^2) ürettiğini göstermektedir. Bu, deneysel verilerle iyi uyum sağladığını göstermektedir. Ancak, ikinci dereceden modelin $R^2 = 0,994$ değeri, birinci dereceden modelin $R^2 = 0,980$ değerine göre daha iyi uyumludur. Bu, modifiye edilmiş volkanik tüf üzerine Cr (VI) adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden bir model tarafından daha iyi açıklandığını göstermektedir.

Bu bulgu, deneysel denge adsorpsiyon kapasitesi ile ikinci dereceden model tarafından tahmin edilen q_e değeri arasındaki daha yakın ilişkiyi desteklemektedir. Ek olarak, $k_2 = 0,1198 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ hız sabiti, $k_1 = 0,00161 \text{ dk}^{-1}$ ile karşılaştırıldığında daha yüksektir, bu da adsorpsiyon sürecinin ikinci dereceden mekanizma tarafından daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

Sözde ikinci dereceden modelin baskınlığı, kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olabileceğini ve bunun modifiye tüf yüzeyindeki Cr (VI) iyonları ile reaktif bölgeler arasında elektron paylaşımı veya değişimini içerdiğini işaret etmektedir. Du ve ark. (2012), Fe (III)-zeolit üzerinde Cr (VI) adsorpsiyonunda benzer bir davranışın olduğunu göstermiştir. Sözde ikinci dereceden kinetiğin kütle transferi ile sınırlı bir kemisorpsiyon sürecini gösterdiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Bulut (2007) ve Almezgagi (2019), ikinci dereceden kinetik modelin yüksek korelasyon katsayılarıyla ($R^2 > 0,98$) uyumlu olduğunda, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu göstermiştir.

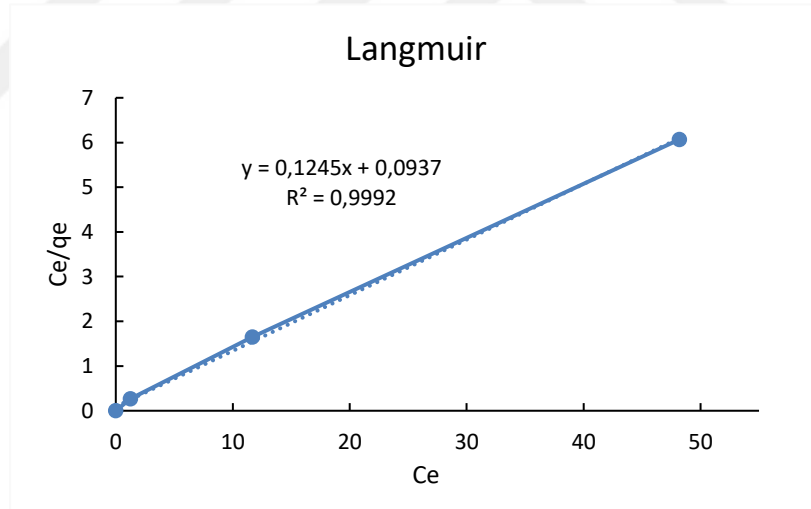
4.5 MB Adsorpsiyonu için İzoterm Modelleri

Elde edilen sonuçlara göre bazık tuf MB giderimi için en etkili adsorbandır. Onun için BT kullanarak MB üzerinde adsorpsiyonun izoterm çalışmaları yapılmıştır. MB boyasının çalışılan adsorban üzerine adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla, iki klasik izoterm modeli olan Langmuir ve Freundlich modelleri denge verilerine uygulanmıştır. Bu izoterm modellerine ait grafikler aşağıda verilmiştir ve deneysel verilerin Denklem (3.3) ve (3.5)'deki izoterm denklemine ne derece uyduğunu görsel olarak göstermektedir.

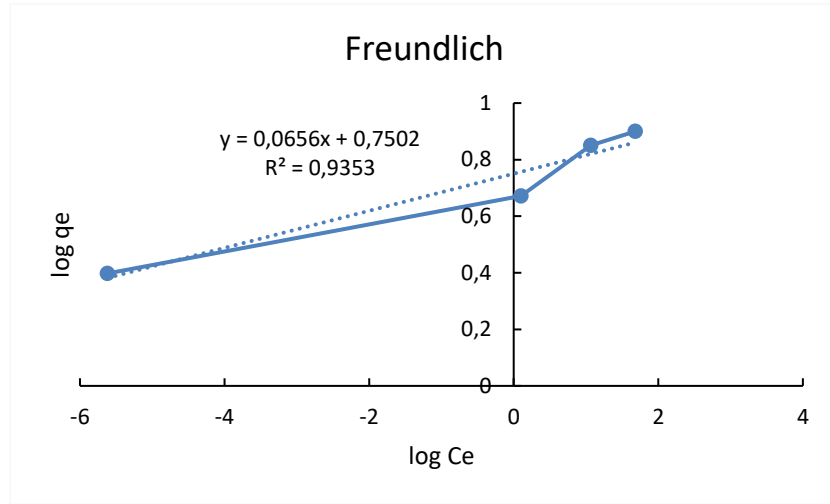
İzoterm grafiklerinde:

- Langmuir izotermi için, C_e ile C_e/q_e grafiği çizilerek Q_{max} ve K_L sabitleri belirlenmiştir.
- Freundlich izotermi için, $\log q_e$ değerleri $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe aktarılmış ve K_F ile n sabitleri hesaplanmıştır.

Şekil 4.36 - Şekil 4.37'te MB'nın BT ile adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri gösterilmiştir.



Şekil 4.36. Optimum şartlardaki MB adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.37. Optimum şartlardaki MB adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

Langmuir ve Freundlich modellerine ait hesaplanan sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.33’te verilmektedir:

Çizelge 4.33. MB Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermlerinin sabitleri ve R^2 değerleri

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
K_l	Q_{max}	R^2	n	K_f	R^2
1,329	8,032 mg/g	0,992	15,244	5,623	0,935

Langmuir izotermi, yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0,992$) ile deneysel verilerle oldukça iyi uyum göstermiştir. Bu modele göre, adsorpsiyon tek bir tabakada tek bir yüzeyde gerçekleşir. Bir molekül bir bölgeye bağlandığında, her bir adsorpsiyon noktası boyar madde molekülleriyle eşit etkileşim enerjisine sahiptir ve bu nedenle o bölge tekrar kullanılamaz hale gelir (Yalçın ve ark., 2022; Pattarith ve ark., 2023). $Q_{max}=8,0321$ mg/g değeri, adsorbanın metilen mavisini en üst düzeye çıkarma yeteneğini göstermektedir. Bu, boyanın etkin bir şekilde giderildiğini göstermektedir.

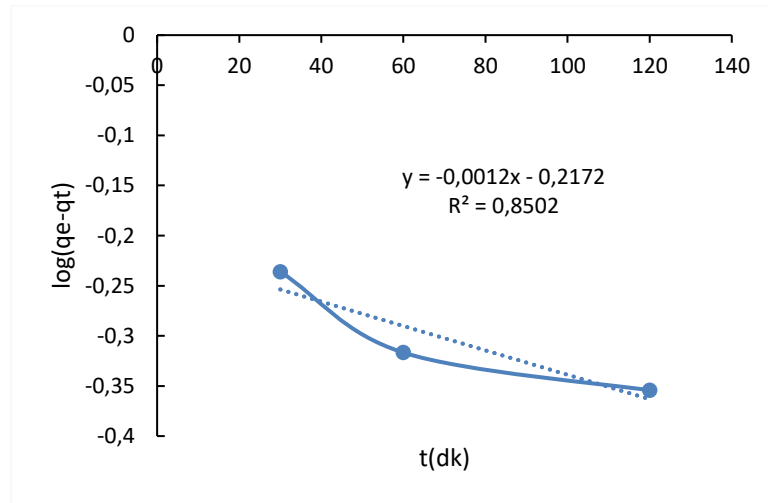
Langmuir modeli tipik olarak homojen yüzeyler için tasarlanmış olsa da, heterojen yüzeylerde de kullanılabilir. Bu, dengelenecek adsorbat konsantrasyonu belirli bir seviyeyi geçtiğinde doyuma ulaşan sistemleri açıklamak için geçerlidir (Yalçın ve ark., 2022). Bu durum, volkanik tüf kullanılarak yapılan ve Langmuir modeline çok yüksek uyum gösteren çalışmalarda da görülmüştür (Kaya ve ark., 2019; $R^2 = 0,998$). Benzer şekilde Kumar ve ark.,(2005), MB'nin uçucu kül ile adsorpsiyonunun Langmuir modeliyle uyumlu olduğunu ve tek tabaka adsorpsiyon olduğunu bulmuştur.

Yine de Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon meydana geldiğini iddia eden ampirik bir modeldir. Deney verilerine göre $R^2 = 0,9353$ değerine sahiptir. Bu model, adsorbanın yüzeyinde çok sayıda aktif bölge olduğundan, adsorpsiyon hızlı bir şekilde başlar. Ancak, zamanla bu aktif bölgelerin adsorbat molekülleri tarafından bloke edilmesiyle adsorpsiyon hızı azalır (Uzun, 2013). n değeri = 15,24 ve n 'nin 1 üzerinde olması, adsorpsiyonun oldukça uygun koşullarda gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin güçlü olduğunu da göstermektedir.

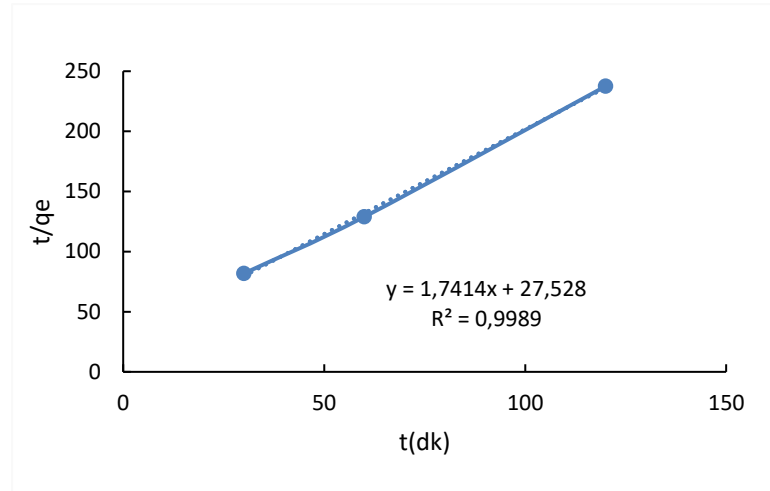
Her iki model de adsorpsiyon sürecini açıklarken başarılı olsa da, daha yüksek R^2 değeri nedeniyle Langmuir daha açıklayıcı bir modeldir. Bu bulgu, adsorpsiyonun çoğunlukla tek katmanlı ve homojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, aktif karbon ve kil bazlı adsorbanlarla yapılan benzer çalışmalarda da görülmüştür. Langmuir modeli, MB adsorpsiyonunun en iyi açıklamasını sağlamıştır (Pattarith ve ark., 2023).

4.6 MB Adsorpsiyonunun Kinetik Modelleri

MB boyasının adsorban yüzeyine tutunma mekanizmasını ve hız sınırlayıcı adımları anlamak amacıyla, adsorpsiyon kinetiği iki farklı kinetik model olan sözde birinci derece ve sözde ikinci derece modelleri aracılığıyla incelenmiştir. Bu modellerin grafiksel gösterimleri şekil 4.38 ve şekil 4.39'da sunulmuştur. Bu grafikler, deneysel verilerin zamana bağlı değişimini ortaya koymakta ve hangi modelin daha uygun olduğunu görsel olarak değerlendirmeye olanak tanımaktadır.



Şekil 4.38. MB adsorpsiyonu için sözde birinci dereceden kinetik grafik (log (qe-qt)-t)



Şekil 4.39. MB adsorpsiyonu için sözde ikinci dereceden kinetik grafik (t/qt-t)

Kinetik modellere ait hesaplanan parametreler ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.34’da verilmiştir:

Çizelge 4.34. MB adsorpsiyonu için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik parametreleri

Kinetik Model	qe (mg/g)	Oran sabiti(K)	R ²
Sözde birinci derece	0,6065	K ₁ =0,00276 dk ⁻¹	0,8500
Sözde ikinci derece	0,5743	K ₂ =0,11016 g·mg ⁻¹ ·dk ⁻¹	0,9989

Çizelge 4.34’e göre, MB adsorpsiyon süreci için en iyi kinetik model sözde ikinci dereceden kinetik modeldir. Bu modelin deneysel verilere mükemmel uyum sağladığı, özellikle ikinci dereceden model için elde edilen yüksek korelasyon katsayısının (R² = 0,9989) bir sonucudur. Bununla birlikte, birinci dereceden modelin R² değeri yalnızca 0,85’tir ve bu ilişkinin zayıf olduğunu göstermektedir.

Sözde ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyonun hız sınırlayıcı adımının kimyasal etkileşimlere (kemisorpsiyon) dayandığını ve sürecin elektron alışverişi veya paylaşımı yoluyla gerçekleştiğini söylüyor. Bu model, adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgeler arasında güçlü kimyasal bağların oluştuğunu göstermektedir. Uzun (2013), adsorpsiyon kinetiği modellerinin, adsorpsiyon verimliliğini etkileyen en önemli bileşenlerden biri olan hızı belirlemede önemli bir rol oynadığını belirtmektedir.

Bu bulgular, literatürde yayınlanan diğer çalışmaların sonuçlarıyla da uyumludur. Kumar ve ark.,(2005), MB’nin uçucu kül kullanılarak adsorpsiyonunda sözde ikinci dereceden kinetik modelin tüm adsorpsiyon sürecini başarıyla tanımladığını ve bu modelin düşük MB konsantrasyonlarında daha iyi çalıştığını belirtmiştir. Pattarith ve ark.,

(2023) tarafından yapılan çalışmalarda, metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun en iyi şekilde ikinci dereceden kinetik modelle uyumlu olduğu bulunmuştur ($R^2 \approx 0,99$).

Bu çalışmada elde edilen yüksek R^2 değeri (0,9989), MB adsorpsiyon sürecinin ikinci dereceden kinetik modele mükemmel şekilde uyduğunu göstermektedir. Bu, mekanizmanın kimyasal adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyondan kaynaklandığını göstermektedir. Hem Langmuir hem de sözde ikinci dereceden modeller, yüzeydeki belirli ve eşit enerjili aktif bölgelere tutunma varsayımına dayanmaktadır. Bu nedenle, izoterm analizlerinde elde edilen bu bulgular birbirini tamamlar.

4.7 Cr (VI) Adsorpsiyonu için Taguchi Optimizasyon Analizi

Asit ile modifiye edilmiş volkanik tüf üzerine Cr (VI) adsorpsiyonu için optimum koşulları belirlemek amacıyla Taguchi L_{16} ortogonal dizi tasarımı kullanılmıştır. Bu istatistiksel yöntem, deney sayısını en aza indirirken adsorpsiyon verimliliği üzerindeki çoklu faktörlerin etkisini değerlendirir. İncelenen beş parametre zaman (A), başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (B), tüf miktarı (C), sıcaklık (D) ve pH (E) olup her biri dört seviyede çalışılmıştır. Sinyal-gürültü (S/N) oranı, Cr (VI) gideriminin tutarlılığını ve etkinliğini değerlendirmek için bir kalite ölçütü olarak kullanılmıştır; daha yüksek S/N oranları, daha iyi performans ve daha düşük değişkenlik anlamına gelmektedir. Cr (VI) adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullarda Denklem (3.1) ve (3.9) kullanarak elde edilen %Ads ve S/N değerleri Çizelge 4.35'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.36, her deney için S/N oranlarını ve her parametrenin her seviyesi için denklem (3.10) kullanarak hesaplanan ortalama S/N yanıtlarını göstermektedir. Amaç, Cr (VI) giderimi için en sağlam ayarları temsil eden maksimum S/N oranını veren seviyeleri belirlemektir.

Çizelge 4.35. Cr (VI) adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullarda elde edilen %Ads ve S/N değerleri

Deney No	A dk	B ppm	C g	D °C	E pH	%Ads 1	%Ads 2	S/N
1	30	10	0,05	20	1	13,972	13,616	22,791
2	30	20	0,1	25	2	19,135	18,710	25,538
3	30	40	0,2	30	3	8,184	8,194	18,264
4	30	80	0,5	40	4	2,868	2,884	9,175
5	60	10	0,1	30	4	12,081	12,851	21,902
6	60	20	0,05	40	3	5,506	6,567	15,515
7	60	40	0,5	20	2	11,202	11,056	20,928
8	60	80	0,2	25	1	8,191	8,038	18,184
9	90	10	0,2	40	2	18,051	17,625	25,025
10	90	20	0,5	30	1	10,398	9,693	20,023
11	90	40	0,05	25	4	8,659	7,089	17,795
12	90	80	0,1	20	3	7,011	7,786	17,347
13	120	10	0,5	25	3	14,179	14,925	23,250
14	120	20	0,2	20	4	9,755	9,188	19,516
15	120	40	0,1	40	1	9,501	9,414	19,515
16	120	80	0,05	30	2	9,861	9,553	19,739

Çizelge 4.36. Cr (VI) adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullarda elde edilen (M) Faktör/Seviye değerleri

Faktör/seviye	$\left[(S/N)^{seviye}_{faktör} \right]_j$				$(M)^{seviye}_{faktör}$
	j ₁	j ₂	j ₃	j ₄	
A/1	22,79	25,54	18,26	9,17	18,94
A/2	21,90	15,51	20,93	18,18	19,13
A/3	25,03	20,02	17,79	17,35	20,05
A/4	23,25	19,52	19,52	19,74	20,51
B/1	22,79	21,90	25,03	23,25	23,24
B/2	25,54	15,51	20,02	19,52	20,15
B/3	18,26	20,93	17,79	19,52	19,13
B/4	9,17	18,18	17,35	19,74	16,11
C/1	22,79	18,18	17,79	19,52	19,57
C/2	25,54	20,93	17,35	23,25	21,77
C/3	18,26	15,51	25,03	19,74	19,64
C/4	9,17	21,90	20,02	19,52	17,65
D/1	22,79	15,51	17,35	19,52	18,79
D/2	25,54	21,90	17,79	19,74	21,24
D/3	18,26	18,18	20,02	23,25	19,93
D/4	9,17	20,93	25,03	19,52	18,66
E/1	22,79	20,93	20,02	19,74	20,87
E/2	25,54	18,18	25,03	19,52	22,07
E/3	18,26	21,90	17,35	19,52	19,26
E/4	9,17	15,51	17,79	23,25	16,43

Maksimum S/N oranlarına göre optimum seviyeler Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.37. Cr (VI) adsorpsiyonun Taguchi optimizasyonu göre elde edilen optimum parametreler

Parametre	Optimum Seviye	S/N Oranı	Deney Ayarı
A (Zaman)	Seviye 4	20,51	120 dk
B (Cr (VI) Konsantrasyonu)	Seviye 1	23,24	10 ppm
C (Tüf miktarı)	Seviye 2	21,77	0,1 gr
D (Sıcaklık)	Seviye 2	21,24	25 °C
E (pH)	Seviye 2	22,07	pH 2

Bu ayarlar, Cr (VI) gideriminin asidik koşullar altında, düşük Cr (VI) konsantrasyonunda ve orta düzeyde tüf miktarı ile daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, düşük pH'ta Cr (VI)'nin HCrO_4^- formunda bulunması ve pozitif yüklü tüf yüzeyi ile elektrostatik etkileşime girmesi gibi adsorpsiyon mekanizmalarıyla tutarlıdır.

Cr (VI) giderme verimliliğine her bir parametrenin katkısını nicelendirmek için, Varyans Analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.38). S/N oranındaki toplam varyasyon ($SS_T = 533,18$) beş faktör ve hata arasında bölüştürülmüştür.

Çizelge 4.38. Cr (VI) giderme verimliliğine her bir parametrenin katkı yüzdesi

Parametreler	SS_F	RF_1 (%)	Ver	SS_T
A (Zaman)	12,01	2,05	0,21	533,18
B (Cr (VI) konsantrasyonu)	252,65	47,18		
C (Tüf miktarı)	79,41	14,69		
D (Sıcaklık)	39,25	7,160		
E (pH)	146,47	27,27		
Hata		1,65		

Sonuçlara göre, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve pH, sırasıyla %47,18 ve %27,27 katkı ile en etkili parametreler olmuştur. Bu iki parametre, toplam varyasyonun %74’ünden fazlasını açıklamaktadır. Bu bulgular, Cr (VI) adsorpsiyonunun temelinde yatan kimyasal mekanizmalarla uyumludur: pH, hem Cr (VI)'nin çözeltideki formunu hem de adsorbentin yüzey yükünü etkilerken; düşük metal konsantrasyonu, aktif yüzey bölgelerinde rekabetin azalması sayesinde daha yüksek giderim sağlamaktadır.

Taguchi optimizasyonu ile elde edilen optimum koşullarda yapılan doğrulama deneyinde, Cr (VI) giderim verimi %22,6 olarak ölçülmüştür. Bu sonuç Taguchi yönteminin etkili ve tutarlı sonuçlar ürettiğini doğrulamaktadır.

Ayrıca, daha önce yürütülen batch adsorpsiyon deneyleriyle de maksimum adsorpsiyon verimi sağlayan koşullar pH (2), başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (20 ppm), tüf miktarı (0,1 g), zaman (60 dk) ve sıcaklık (25 °C) olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, batch deneyinde %25,01'lik maksimum Cr (VI) giderimi sağlanmıştır.

Taguchi ve batch optimum koşullarının karşılaştırdığımız zaman her iki yöntemde pH, tüf miktarı ve sıcaklık parametrelerinde örtüşürken; zaman ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu açısından farklılık göstermektedir. Bu fark, her iki yöntemin optimizasyon hedeflerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır: Batch yöntemi, yalnızca maksimum verimi hedeflerken; Taguchi yöntemi, performansın yanı sıra kararlılığı ve tekrarlanabilirliği de ön planda tutmaktadır.

Dikkat çekici bir şekilde, batch deneyleri daha kısa sürede (60 dk) ve daha yüksek Cr (VI) konsantrasyonunda (20 ppm) daha yüksek bir giderim sağlamış ve bu durum ekonomik açıdan avantajlı olabilir. Ancak Taguchi yöntemiyle elde edilen %22,6'lık verim, deneysel değişkenliklere karşı daha dayanıklı bir süreci temsil etmektedir.

Bu durum, Taguchi yönteminin pratik faydasını ortaya koymaktadır. Her zaman en yüksek verimi sağlamasada, sürecin farklı koşullarda istikrarlı ve güvenilir şekilde çalışmasını garanti etmektedir. Bu da özellikle endüstriyel uygulamalarda süreç kontrolü ve tekrarlanabilirlik açısından büyük önem taşımaktadır.

4.8 MB Adsorpsiyonu için Taguchi Optimizasyon Analizi

Taguchi deneysel tasarım yöntemi, bazla modifiye edilmiş volkanik tüf üzerine MB adsorpsiyon verimliliğini etkileyen en önemli parametreleri belirlemek amacıyla optimizasyon yapılmıştır. Deneysel olarak incelenen faktörler; zaman (A), başlangıç MB konsantrasyonu (B), tüf miktarı (C), sıcaklık (D) ve pH (E) olup, her biri dört seviyede değerlendirilmiştir. Her bir deney koşulunun performansını değerlendirmek için sinyal-gürültü (S/N) oranı ve adsorpsiyon verimliliği (%Ads) yanıt parametreleri olarak kullanılmıştır. MB adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre belirlenen koşullarda Denklem (3.1) ve (3.9) kullanarak elde edilen %Ads ve S/N değerleri Çizelge 4.39'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.39. MB adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre elde edilen %Ads ve S/N değerleri

Deney No	A dk	B ppm	C g	D °C	E pH	%Ads 1	%Ads 2	S/N
1	30	10	0,05	20	5	57,720	58,110	35,256
2	30	20	0,1	25	7	60,446	60,617	35,640
3	30	40	0,2	30	9	52,153	50,955	34,243
4	30	80	0,5	40	11	92,269	92,036	39,290
5	60	10	0,1	30	11	91,941	92,509	39,297
6	60	20	0,05	40	9	48,826	48,035	33,701
7	60	40	0,5	20	7	96,015	96,144	39,653
8	60	80	0,2	25	5	39,081	39,472	31,882
9	90	10	0,2	40	7	94,456	95,143	39,536
10	90	20	0,5	30	5	94,666	94,030	39,494
11	90	40	0,05	25	11	26,890	26,237	28,484
12	90	80	0,1	20	9	21,459	21,326	26,605
13	120	10	0,5	25	9	96,911	97,006	39,732
14	120	20	0,2	20	11	96,732	96,810	39,715
15	120	40	0,1	40	5	50,855	50,510	34,097
16	120	80	0,05	30	7	14,120	14,841	23,208

En yüksek ortalama giderim verimi (%Ads) ve S/N oranı sırasıyla %97,01 ve 39,73 olarak kaydedilmiştir. Bu değerler, 120 dakikalık zaman, 10 ppm MB konsantrasyonu, 0,5 g tüf miktarı, 25 °C sıcaklık ve pH 9 koşullarına sahip 13 numaralı deneye karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.40. MB adsorpsiyonu için L_{16} dizilimine göre elde edilen (M) Faktör/Seviye değerleri

Faktör/seviye	$\left[\left(\frac{S}{N} \right)^{seviye}_{faktör} \right]_j$				$(M)^{seviye}_{faktör}$
	j ₁	j ₂	j ₃	j ₄	
A/1	35,26	35,64	34,24	39,29	36,11
A/2	39,30	33,70	39,65	31,88	36,13
A/3	39,54	39,49	28,48	26,61	33,53
A/4	39,73	39,73	34,10	23,21	34,19
B/1	35,26	39,30	39,54	39,73	38,46
B/2	35,64	33,70	39,49	39,73	37,14
B/3	34,24	39,65	28,48	34,10	34,12
B/4	39,29	31,88	26,61	23,21	30,25
C/1	35,26	31,88	28,48	39,73	33,84
C/2	35,64	39,65	26,61	39,73	35,41
C/3	34,24	33,70	39,54	23,21	32,67
C/4	39,29	39,30	39,49	34,10	38,04
D/1	35,26	33,70	26,61	34,10	32,41
D/2	35,64	39,30	28,48	23,21	31,66
D/3	34,24	31,88	39,49	39,73	36,34
D/4	39,29	39,65	39,54	39,73	39,55
E/1	35,26	39,65	39,49	23,21	34,40
E/2	35,64	31,88	39,54	34,10	35,30
E/3	34,24	39,30	26,61	39,73	34,97
E/4	39,29	33,70	28,48	39,73	35,29

Çizelge 4.40, her deney için S/N oranlarını ve her parametrenin her seviyesi için Denklem (3.10) kullanarak hesaplanan ortalama S/N yanıtlarını göstermektedir.

(M) Faktör/seviye değerlerinin analizine göre, Taguchi yöntemiyle tahmin edilen optimum koşullar çizelge 4.41’de belirlenmiştir.

Çizelge 4.41. MB adsorpsiyonun Taguchi optimizasyonu göre elde edilen optimum parametreler

Parametre	Optimum Seviye	S/N Oranı	Deney Ayarı
A (Zaman)	Seviye 2	36,13	60 dk
B (MB konsantrasyonu)	Seviye 1	38,46	10 ppm
C (Tüf miktarı)	Seviye 4	38,04	0,5 gr
D (Sıcaklık)	Seviye 4	39,55	40°C
E (pH)	Seviye 2	35,30	pH 7

Bu optimum değerler, her bir faktör için en yüksek S/N oranına karşılık gelen seviyeleri temsil etmekte ve MB giderim verimliliğine en fazla katkı sağlayan koşulları göstermektedir. MB giderme verimliliğine her bir parametrenin katkısını nicelendirmek için, Varyans Analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.42. MB giderme verimliliğine her bir parametrenin katkı yüzdesi

Faktör	SS _F	RF1(%)	Ver	SS _T
A (Zaman)	388,97	1,43	0,15	27093,80
B (MB konsantrasyonu)	9065,72	33,46		
C (Tüf miktarı)	4582,55	16,91		
D (Sıcaklık)	12935,94	47,74		
E (pH)	118,24	0,43		
Hata		0,03		

Çizelge 4.42’de verilen ANOVA sonuçları, sıcaklığın (D) toplam varyasyonun %47,74’ünü oluşturarak en etkili parametre olduğunu göstermiştir. Bunu sırasıyla başlangıç MB konsantrasyonu (B) %33,46 ve tüf miktarı (C) %16,87 katkı oranlarıyla izlemiştir. Buna karşılık, zaman (A) ve pH (E) parametrelerinin etkisi daha düşük olup, katkı oranları sırasıyla %1,43 ve %0,43’tür.

Bu bulgular, sıcaklık, konsantrasyon ve adsorban miktarının bazla modifiye edilmiş tüf yüzeyinde MB adsorpsiyon verimliliğini kontrol eden baskın parametreler olduğunu göstermektedir.

Kaya ve ark. (2019), artan sıcaklıkla birlikte MB gideriminde bir artış gözlemlenmiş ve bunu moleküler hareketliliğin artması ile aktif yüzey bölgelerine erişimin kolaylaşmasıyla açıklamıştır.

Başlangıç MB konsantrasyonu ve tüf miktarının pozitif etkisi, adsorpsiyon kuvveti ile aktif bölge sayısı arasındaki dengeyle ilişkilidir. Düşük MB konsantrasyonlarında adsorpsiyon bölgeleri doygunluğa ulaşmadığı için yüksek giderim elde edilirken, yüksek konsantrasyonlarında yüzey doygunluğu nedeniyle verim düşmektedir. Adsorban miktarının artırılması ise aktif bölge sayısını artırarak boyar madde giderimini geliştirmektedir (Kaya ve ark., 2019).

Zaman ve pH'nın düşük katkı oranları, dengeye kısa sürede ulaşıldığını ve bazla modifiye edilmiş tüfün incelenen pH aralığında kararlı bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, Akçay (2018) ve Cengiz (2024) tarafından yürütülen çalışmalarda elde edilen sonuçlarla da uyumludur. Bu çalışmalarda, kil ve aktif karbon adsorbanlarıyla yapılan MB adsorpsiyonlarında pH değişiminin önemli bir etkisi olmadığı, ancak çözeltinin yüzeyde negatif yük taşıdığı koşullarda katyonik boyaların etkin biçimde tutulduğu belirtilmiştir.

Bazla modifiye edilmiş tüf kullanılarak yapılan batch adsorpsiyon deneylerinde MB giderimi için optimum koşullar; pH 5, zaman 120 dk, tüf miktarı 0,2 g, başlangıç MB konsantrasyonu 10 ppm ve sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiş ve bu koşullarda %100 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Taguchi yöntemiyle elde edilen optimum koşullar uygulandığında ise adsorpsiyon verimi %84,58 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu fark, Taguchi yönteminin sınırlı parametre seviyeleriyle çalışması ve değişkenler arası etkileşimleri tam olarak modelleyememesiyle açıklanabilir. Buna rağmen, Taguchi modelinin tahmin ettiği optimum değerlerin deneysel optimuma yakın olduğu görülmektedir. Bu durum, belirlenen faktörlerin ve seviyelerinin sistem davranışını doğru yansıttığını kanıtlamaktadır.

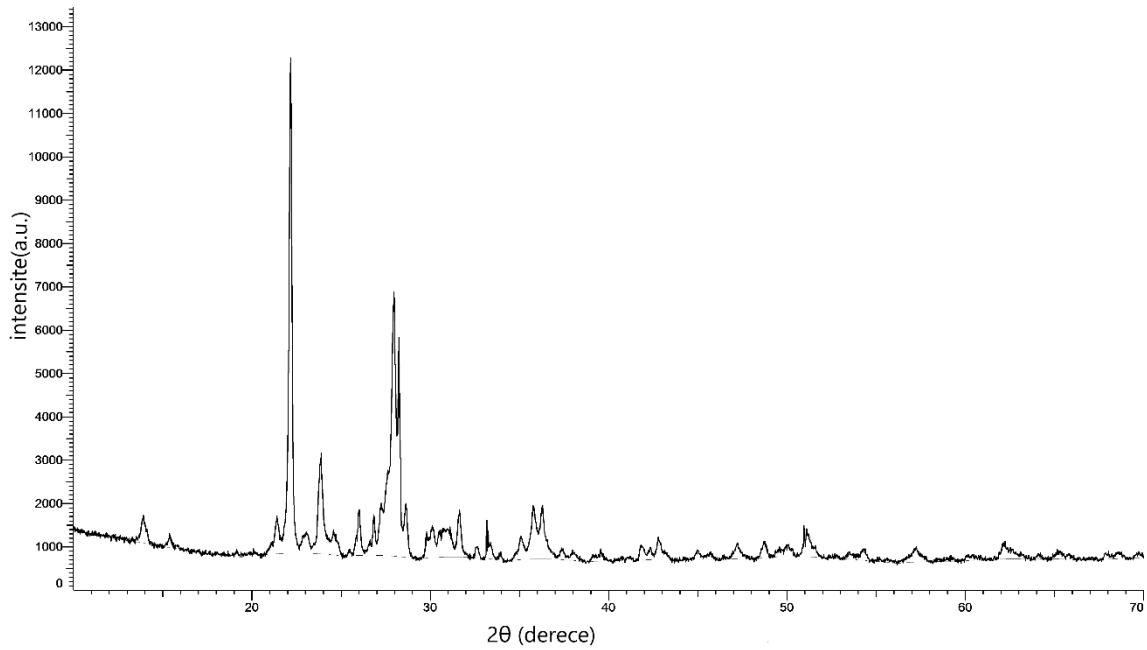
Bu çalışmada gözlemlenen eğilimler, silikat ve tüf esaslı adsorbanlarla yapılan önceki araştırmalarla uyumludur. Kaya ve ark. (2019), optimum MB gideriminin 40 °C ve pH 5 koşullarında gerçekleştiğini bildirmiştir. Benzer şekilde, Akçay (2018) ve Cengiz (2024) çalışmalarında da pH değişiminin MB adsorpsiyonuna etkisinin sınırlı, sıcaklık ve adsorban miktarının etkisinin ise belirgin olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu karşılaştırma, batch deneylerin bireysel optimum koşulların kombinasyonunun, Taguchi'nin önerdiği kombinasyondan daha yüksek bir verim sağladığını göstermektedir. Ancak, Taguchi metodu, 84,58% verimle nispeten yüksek bir giderme sağlarken, zamanı 120 dakikadan 60 dakikaya düşürmüş ve süreç maliyetini azaltma potansiyeli sunmuştur. Literatürde, Taguchi optimizasyonunun süreç

parametreleri arasındaki sinerjistik etkileri belirleyerek, tek bir deneyden daha iyi veya kabul edilebilir bir performans sergileyen optimize edilmiş bir parametre seti sunduğu belirtilmiştir (Kaya ve ark., 2019). Bu çalışmada, Taguchi modelinin önerdiği kombinasyon en yüksek mutlak verimi vermese de, özellikle zaman ve enerji verimliliği açısından değerlendirildiğinde geçerli ve uygulanabilir bir optimizasyon sağlamıştır.

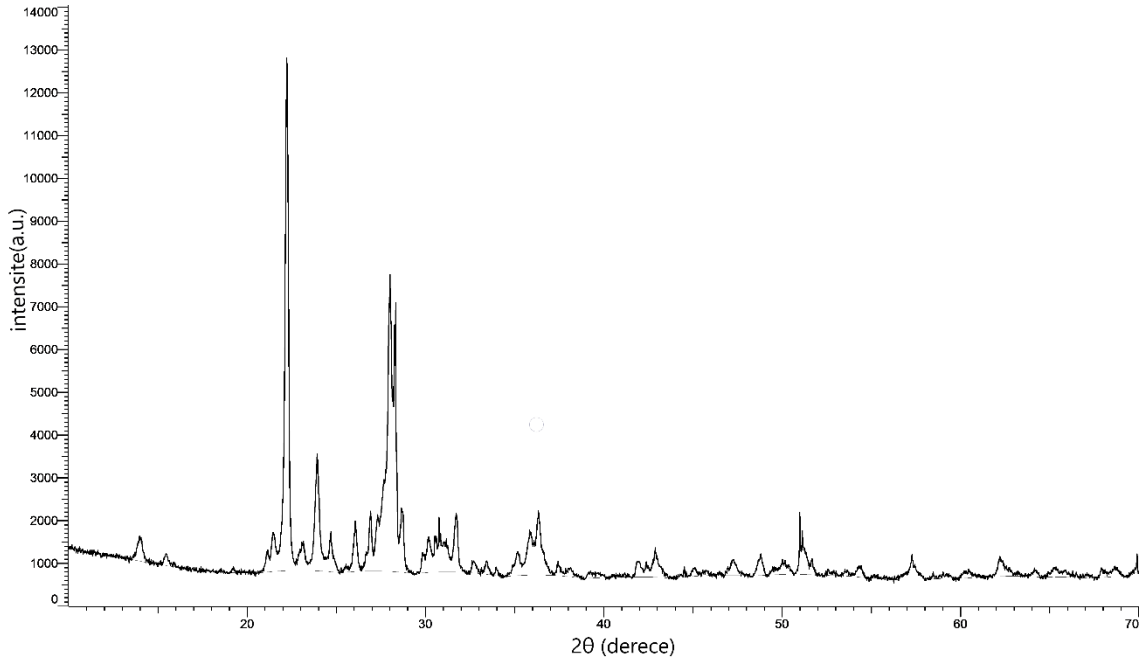
4.9 XRD Analizi

Normal, asit modifiye ve baz modifiye volkanik tüflerin XRD desenleri, kimyasal işlemten sonra mineralojik bileşim ve kristallik açısından önemli farklılıklar ortaya koymuştur.



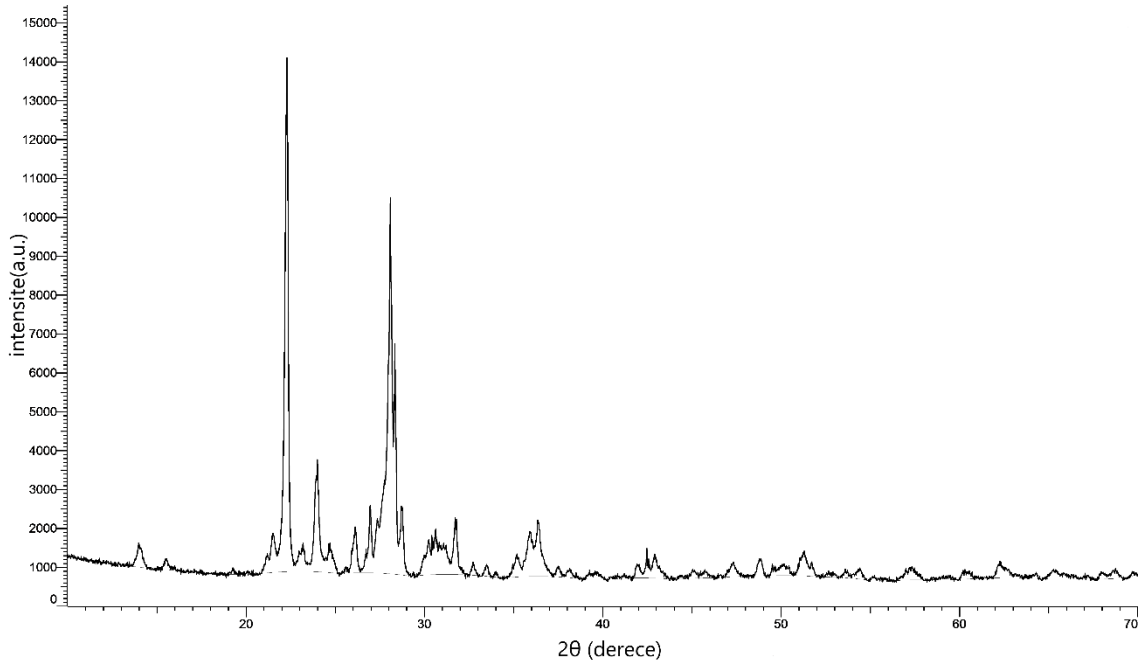
Şekil 4.40. Normal tüfün XRD desenleri

Normal tüfün XRD desenleri Şekil 4.40’de, kuvars ve feldspat minerallerinin karakteristik yansımalarına karşılık gelen $\sim 22\text{--}29^\circ$ 2θ aralığında keskin ve yoğun difraksiyon pikleri gözlemlenmiştir. $31\text{--}33^\circ$ ve $35\text{--}37^\circ$ civarında ek piklerin varlığı, malzemenin volkanik kökeniyle tutarlı olarak plajiyoklaz feldspatların ve muhtemelen küçük zeolitik fazların varlığını göstermektedir. Bu piklerin yoğunluğu ve keskinliği, iyi korunmuş alüminosilikat çerçeveleri ile nispeten kristal bir yapıya işaret etmektedir.



Şekil 4.41. Asidik tüfün XRD desenleri

Asit işleminden sonra Şekil 4.41’de önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Kuvars pikleri sabit kalırken (asit sızıntısına karşı direnci nedeniyle beklendiği gibi), feldspat ve karbonat fazlarına atfedilen piklerin yoğunluğu önemli ölçüde azalmıştır. Bu azalma, asidik koşullar altında asitle çözünen minerallerin özellikle de karbonatların ve kararsız feldspatların çözünmesini yansıtmaktadır. Belirli açılarda daha geniş ve daha az yoğun piklerin ortaya çıkması, Si–O–Al iskeletine proton saldırısının tipik bir sonucu olan alüminosilikatların kısmi amorflaşmasını da göstermektedir (Shi ve ark., 2018). Bu değişiklikler, asit modifikasyonunun safsızlıkları etkili bir şekilde giderdiğini, yüzey pürüzlülüğünü artırdığını ve adsorpsiyon için daha aktif alanlar oluşturduğunu göstermektedir.



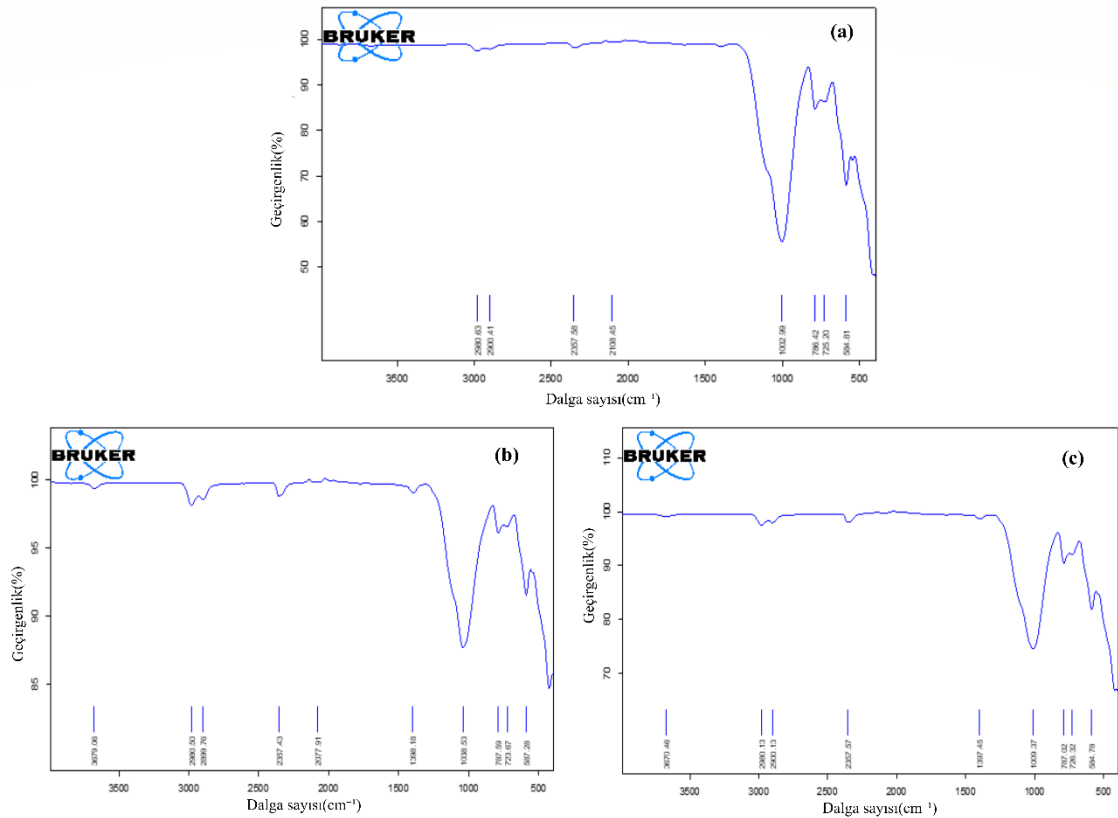
Şekil 4.42. Basık tüfün XRD desenleri

Baz modifiye tüf için, Şekil 4.42'deki XRD paterni bazı kristalik piklerin hem korunmasını hem de hafif bir artışını göstermiştir. Kuvars yansımaları belirgin kalırken, 26–29° bölgesindeki pikler (tipik olarak feldspat ve zeolitik fazlarla ilişkili) asit modifiye numuneye kıyasla daha yoğun görünmüştür. Bu bazik işlemenin belirli alüminosilikat fazlarının stabilizasyonunu veya hatta yeniden kristalleşmesini teşvik etmiş olabileceğini ve potansiyel olarak ikincil zeolitik yapılar oluşturmuş olabileceğini göstermektedir (Velarde ve ark., 2023). Asit ile işlenmiş numuneye kıyasla daha keskin piklerin varlığı, bazik modifikasyonun amorflaşmaya neden olmak yerine kristallliği korumaya yardımcı olduğunu ima etmektedir.

Bu mineralojik dönüşümler adsorpsiyon davranışıyla doğrudan bağlantılıdır. Asit işlemleriyle oluşan amorflaşma ve sızıntı, mevcut yüzey alanını ve gözenek hacmini artırarak hem Cr (VI) hem de MB'nin adsorpsiyonunu iyileştirmesi beklenmektedir. Öte yandan baz modifikasyonu iyon değişim kapasitesine ve yapısal stabiliteye katkıda bulunabilir, bu da farklı mekanizmalar yoluyla adsorpsiyonu destekler.

4.10 FTIR Analizi

Volkanik tüfün asit ve baz ile modifiye edilmesinden sonra, yapısal ve yüzey kimyası değişimleri FTIR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca tüfler krom (Cr (VI)) ve metilen mavisi (MB) adsorpsiyonu sonrasında FTIR spektroskopisi yeniden incelenmiştir. Bu analizin ana hedefi, fonksiyonel grupların bulunması ve titreşim bantlarındaki kaymaların izlenmesiydi. Bu spektral değişimler kirleticilerin adsorpsiyon mekanizmasını gösterirken değişikliklerin uygulandığını da göstermektedir.

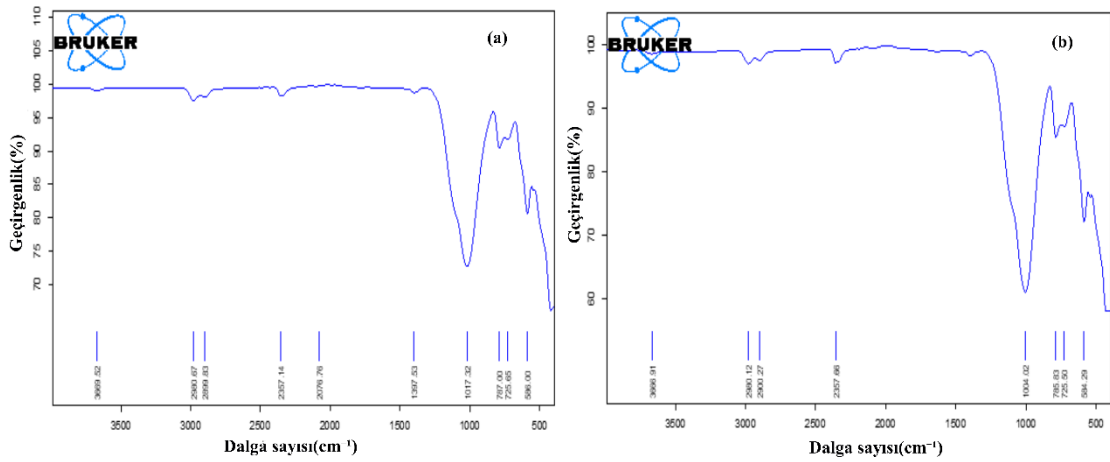


Şekil 4.43. (a)Normal (b) Asidik (c) Basık tüfün FTIR spektrumu

Normal tüf (NT), orta kızılötesi bölgede ($400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) mineral pikleri göstermiştir. Bu bantlar, tüfün zengin klinoptilolit (doğal zeolit) içerdiğini göstermektedir (Uzun, 2013; Velarde ve ark., 2023). NT’de en güçlü absorpsiyon piki $1002,99\text{ cm}^{-1}$ ’de bulunan bu pik, klinoptilolit yapısına özgü olan Si(Al)–O bağlarının asimetrik gerilme titreşimine bağlanmıştır. Yaklaşık 786 cm^{-1} civarında daha zayıf pikler, kristobalit veya kuvars gibi minerallerin safsızlıklarını göstermektedir. Zeolitlerin tipik özelliği olarak, $3450\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ aralığında su moleküllerine ve yüzey hidroksil gruplarına bağlı geniş OH gerilme bantları da görülebilir (Uzun, 2013; Kaya, 2020).

Asitle muamele edilen tuf örneğinde (AT), iskelet titreşim bandı önemli ölçüde değişmiştir. Ana pik 1002,99 cm^{-1} 'den 1038,53 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu yukarı yönlü kayma, yapıdaki Al^{3+} iyonlarının çıkarılması nedeniyle meydana gelen dealuminasyon sürecini göstermektedir. Bu işlem, Si/Al oranını, daha güçlü Si–O–Si bağlarını ve yüzeyin reaktivitesini artırır (Velarde ve ark, 2023). Ek olarak, hidrojenle bağ yapmamış silanol (Si-OH) gruplarına karşılık gelen yeni bir keskin pik 3679,06 cm^{-1} 'de bulunmuştur. Bu, yüzeyde Brønsted asidik bölgelerin oluştuğunu gösteriyor. Yerel katyonların yerini proton almıştır (Uzun, 2013). Bu yüzey değişiklikleri, özellikle anyon adsorpsiyonuna yardımcı olabilir.

Basık modifikasyon (BT), NaOH kullanılarak yapılır ve tuf yapısında farklı değişiklikler yapar. Karakteristik pik bu tufte 1002,99 cm^{-1} 'den 1009,37 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu değer, baz işleminin silika iskeletini yapısal olarak değiştirmesine rağmen çok fazla dealuminasyona neden olmadığını göstermektedir. Bu, normal tuf ile asitle modifiye tuf arasında yer almaktadır (Velarde ve ark., 2023). Öte yandan, OH gerilme bandı 3679 cm^{-1} 'den 3670 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu değişimin iki nedeni vardır: hidroksil gruplarının deprotonasyonu veya Na–O–Si gibi metal silikatlara dönüşmesidir. Bu yapısal dönüşümler, yüzeyde daha fazla negatif ya da nötr aktif alan oluşturarak, özellikle katyonik türler olan MB gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasını kolaylaştırır (Kaya, 2020).



Şekil 4.44. (a) Asidik tufün Cr (VI) adsorpsiyonu sonrası (b) Basık tufün MB adsorpsiyonu sonrası FTIR spektrumu

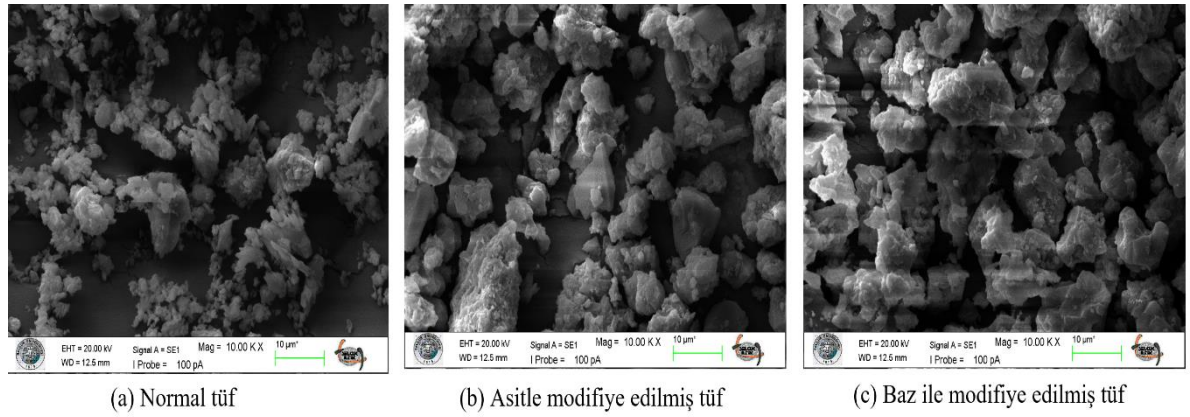
Kirleticilerin adsorpsiyonu sonrası yapılan FTIR analizleri, modifiye edilmiş tüf yüzeylerinin kirleticilerle iyi etkileşime girdiğini göstermiştir. Karakteristik piki, Cr (VI) ile adsorpsiyon yapmış asit modifiye tüfte $1038,53\text{ cm}^{-1}$ 'den $1017,32\text{ cm}^{-1}$ 'ye kaymıştır. Bu büyük değişiklik, Cr (VI)'nin anyonik formları (HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) ile yüzeydeki pozitif gruplar arasında güçlü elektrostatik etkileşimler veya iyon değişimi olduğunu göstermektedir (Velarde ve ark., 2023). Silikat iskeletindeki bu bozulma, adsorpsiyonun başarılı olduğunu göstermektedir, ancak Cr-O titreşimlerine ait net bir pik gözlenememiştir. OH gerilme bandında da $3679,06\text{ cm}^{-1}$ 'den $3669,52\text{ cm}^{-1}$ 'e bir kayma tespit edilmiş olup, bu durum Cr (VI)'nin yüzeydeki hidroksil veya protonlanmış gruplarla (örneğin Si-OH_2^+) etkileşime girerek hidrojen bağı ya da iç-bağ kompleksleri oluşturmuş olabileceğini göstermektedir (Almezgagi, 2019).

Benzer şekilde, MB adsorpsiyonu sonrası bazla modifiye edilmiş tüfte ana yapı bandı $1009,37\text{ cm}^{-1}$ 'den $1004,02\text{ cm}^{-1}$ 'ye kaymıştır. Bu aşağı yönlü kayma, yüzeydeki negatif gruplarla boyanın katyonik yapısı arasında güçlü elektrostatik etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Bu etkileşim özellikle nötr veya bazik pH koşullarında daha belirgindir (Velarde ve ark.,2023; Pattarith ve ark.,2023). Ayrıca, yaklaşık 2980 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} büyüklüğünde yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu bantlar, MB'ye ait C-H gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmekte ve boyanın yüzeye tutunduğunu doğrulamaktadır. Bu pikler, her ne kadar zayıf olsalar da, MB adsorpsiyonu sonrasında önemli ölçüde güçlenmiştir. Bu, boyanın adsorbe edilmesini desteklemektedir. Bununla birlikte, MB'nin aromatik halkasının yüzeydeki fonksiyonel gruplarla $\pi-\pi$ etkileşimleri veya hidrojen bağları yoluyla da tutulmuş olabileceği düşünülmektedir (Pattarith ve ark, 2023).

Özetle, FTIR spektroskopisi bulguları, asit ve baz değişikliklerinin volkanik tüf üzerinde yapısal ve kimyasal değişikliklere neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca, volkanik tüfün Cr (VI) ve MB gibi kirleticilerle etkili bir şekilde etkileşime girdiğini göstermiştir. Asitle modifiye edilmiş tüf, $1038,53\text{ cm}^{-1}$ 'e kadar çıkan pik kayması, dealuminasyon ve Brønsted asidik yüzey oluşumu, anyonların adsorpsiyonu için ideal bir koşuldur. Cr (VI) adsorpsiyonu sonrası pik $1017,32\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu, modifiye yüzeyin bu kirleticilerle elektrostatik olarak etkileşim kurduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, bazla modifiye edilmiş tüf örneğinde MB adsorpsiyonu sonrası pik $1004,02\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymış ve boya yüzeye etkili bir şekilde tutunmuştur. Modifiye edilmiş tüflerin, bağ enerjilerindeki değişimi ve yerel ortamdaki farklılıkları yansıtan bu spektral kaymalar, değiştirilmiş tüflerin hedef kirleticileri etkili bir şekilde adsorbe edebildiğini göstermektedir.

4.11 SEM Analizi

SEM analizi, hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) aracılığıyla gerçekleştirilen kimyasal modifikasyonun, malzemenin hem anyonik hem de katyonik kirleticilere yönelik yüzey afinitesini ve erişilebilirliğini optimize etmek için gerekli olan belirgin ve hedeflenmiş yapısal dönüşümlerle sonuçlandığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.45. (a) Normal (b) Asidik (c) Basik tuffün SEM görüntüleri

Normal volkanik tuffün (NT) morfolojisi

Herhangi bir kimyasal işlemde önce normal tuffün SEM görüntüleri, karmaşık jeolojik oluşumunu ve çeşitli mineral bileşimini yansıtan, karakterize edici şekilde heterojen bir yüzey yapısını ortaya koymaktadır. Normal tuff malzemesinin genel morfolojisinin, doğal, ancak genellikle düzensiz bir gözenekli yapıya sahip, nispeten kompakt ve yoğun olduğu gözlenmiştir. Makrogözenekler ve parçacıklar arası boşluklar açıkça görünür olsa da, yüksek adsorpsiyon kapasitesinin anahtarı olan kritik iç mikrogözenek ağı kısmen tıkanmış veya engellenmiş görünmektedir. Bu tıkanıklıklar tipik olarak, amorf volkanik cam, az kristalleşmiş silika veya gevşek bağlı mineral safsızlıklar gibi zeolitik olmayan kirleticilerin varlığına atfedilir (Zahid ve ark., 2025).

Asit modifikasyonu ile modifiye edilmiş tuff morfolojik değişiklikler (AT)

HCl ile muamele edilen asitle modifiye edilmiş tuff (AT) örneği, normal tuff'e kıyasla kesin ve kapsamlı bir görsel dönüşüm sergilemektedir (Zahid ve ark., 2025). SEM görüntüleri, belirgin şekilde daha pürüzlü ve gözle görülür şekilde aşınmış bir yüzey dokusunu ortaya koymaktadır. Bu şiddetli yüzey erozyonu, alüminosilikat iskeletinden alüminyumun seçici olarak süzülmesini içeren dealüminasyon sürecinin doğrudan

morfolojik kanıttır. Asit çözeltilerinin, kararsız Si–O–Al bağlarını hidrolize ederek kırdığı, alüminyumu tercihen çıkardığı ve silisyum-alüminyum (Si/Al) oranını artırdığı bilinmektedir (Senila ve Cadar, 2024). İskelet modifikasyonunun ötesinde, asit işlemi daha önce doğal mikrogözenekleri maskeleyen veya tıkamış olan silika veya kil safsızlıkları gibi yabancı, amorf fazları çözmektedir. SEM görselleştirmesi, bunun sonucunda temizlenmiş gözenek girişleri ve potansiyel olarak genişlemiş çatlaklar veya yarıklarla karakterize edilen yapısal hasarı etkili bir şekilde göstermekte, bu da iç kanal erişilebilirliğinin önemli ölçüde iyileştiğini düşündürmektedir (Senila ve Cadar, 2024).

Baz modifikasyonu ile modifiye edilmiş tuf morfolojik değişiklikler (BT)

Asit işleminin aşındırıcı etkilerinin aksine, NaOH kullanılarak yapılan baz aktivasyonu tipik olarak yüzey yeniden düzenlenmesine ve silikasyona yol açar. Bazik tuf örneğinin SEM görüntüleri, hala pürüzlü bir görünüm sergilese de, bazen lokalize amorf veya jel benzeri yamalar şeklinde kendini gösteren, çözünme ve yeniden çökme işaretleri ile potansiyel olarak daha pürüzsüz, daha yuvarlak bir doku sergilemektedir (Senila ve Cadar, 2024). Alkali işlemde kaynaklanan temel morfolojik değişiklik, artan mezoporozitenin görsel göstergesidir. Alkaline çözeltiler, alüminyumdan ziyade iskelet silisyumunu tercihen çözer ve kalan yapının yeniden düzenlenmesine yol açar. SEM görüntülemesi, ikincil gözenekliliğin oluşumunu doğrulayarak, normal tufe kıyasla daha büyük, daha belirgin kanallar veya daha geniş parçacıklar arası boşluklar sergilemelidir. Bu sonuç, silisyumun çözünmesi ve ardından yeniden bir araya gelmesiyle ortaya çıkmaktadır (Senila ve Cadar, 2024). Bazik tuf SEM görüntülerinde yüzey yeniden düzenlenmesi ve kanal genişlemesi ile görsel olarak doğrulanan gelişmiş mezoporozitenin oluşturulması, hızlı kütle transferi kanalları sağlar. Bu mezogözenek yolları, parçacık içi difüzyon direncini en aza indirerek, hacimli MB moleküllerinin aktif iç bölgelere hızlı bir şekilde ulaşmasına olanak tanır ve böylece genel adsorpsiyon kinetiğini kontrol eder. Mühendislik ürünü olan bu morfolojik değişim, yoğun normal tuf yapısında mevcut olan fiziksel engeli etkili bir şekilde aşmaktadır (Fang ve ark., 2024).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Sulu çözeltilerden Cr (VI) ve MB'nin uzaklaştırılması deneylerinde volkanik tüf adsorban olarak kullanılmıştır. Batch deneylerinde Cr (VI) ve MB'nin adsorpsiyonuna pH, zaman, tüf miktarı, konsantrasyon ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Çalışmalardan elde edilen veriler pH, zaman, tüf miktarı, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve sıcaklık gibi deneysel parametrelerin Cr (VI) adsorpsiyonuna güçlü bir şekilde etki ettiğini göstermiştir. Üç farklı adsorbent türü (normal, asidik ve bazik tüf) arasında asidik tüf çoğu koşulda en iyi adsorpsiyon performansını sergilemiştir. AT için en yüksek adsorpsiyon yüzdesi ideal pH değeri olan 2'de %25,01'dir. Asidik tüf, bazik ve normal tüflerden daha iyi adsorpsiyon göstermiştir ve 60 dakikada maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiştir. En uygun adsorbent miktarı 0,1 g olup; daha yüksek miktarlarda, aglomerasyon ve kütle transferi kısıtlamaları nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Asidik tüfün maksimum adsorpsiyon için optimum başlangıç Cr (VI) konsantrasyonunun 20 ppm olduğu bulunmuştur. Son olarak, en uygun sıcaklık değeri 25°C olarak belirlenmiş; burada da asidik tüf normal ve bazik tüften daha iyi performans göstererek adsorpsiyon sürecinin ekzotermik doğasını doğrulamıştır. Genel olarak, elde edilen sonuçlar, asit modifikasyonunun tüfün adsorpsiyon verimliliğini artırdığını göstermektedir. Çalışılan koşullar altında Cr (VI) giderimi için asidik tüf en iyi adsorbent olarak öne çıkmaktadır.

MB adsorpsiyonu için normal, asidik ve bazik tüfler kullanılarak yapılan araştırmalar, kimyasal modifikasyonun adsorpsiyon performansını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Bazik tüf, çalışılan aynı koşullar altında üç tüf türü arasında en yüksek giderim verimliliğini göstermiştir. Bazik tüf için en uygun adsorpsiyon koşulları, pH 5, 120 dakikalık zaman, 0,2 g tüf miktarı, 10 ppm başlangıç MB konsantrasyonu ve 25 °C olarak belirlenmiş, ve bu koşullarda %100 verime ulaşılmıştır. Bu koşullar altında bazik tüf, hem asidik hem de normal tüflerden daha iyi boya giderimi sağlamıştır. Benzer koşullarda asidik tüf de yüksek verimlilik göstermiş olup, ancak normal tüf daha düşük giderim yüzdeleri ve test edilen parametreler arasında daha fazla dalgalanma göstermiştir. Genel olarak elde edilen sonuçlar tüf yüzeyinin değiştirilmesinin, aktif bölge sayısını ve kararlılığını artırarak adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermektedir. Bu durumda, bazik tüf MB giderimi için en etkili adsorbandır.

Temkin izotermi, Cr (VI) adsorpsiyonu için en yüksek korelasyon katsayısına sahip olarak ($R^2 = 0,985$) test edilen üç izoterm modelleri arasında en iyi performans göstermiştir. Modifiye edilmiş volkanik tuf üzerine Cr (VI) adsorpsiyon kinetiğinin $R^2 = 0,994$ değeri ile ikinci dereceden kinetik model tarafından daha iyi açıklanmıştır.

MB adsorpsiyonu için her iki izoterm modeli de adsorpsiyon sürecini açıklarken daha yüksek $R^2(0.992)$ değeri nedeniyle Langmuir daha açıklayıcı bir model olduğunu göstermiştir. MB kinetik çalışmalarında elde edilen yüksek R^2 değeri (0,9989), MB adsorpsiyon sürecinin ikinci dereceden kinetik modele mükemmel şekilde uyduğunu göstermektedir.

Asitle ve bazla modifiye edilmiş volkanik tuf kullanılarak Cr (VI) ve MB adsorpsiyonu için Taguchi optimizasyon yöntemi uygulanmıştır. Cr (VI) adsorpsiyonu için Taguchi L_{16} tasarımıyla optimum çalışma koşulları 120 dakika, 10 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu, 0,1 g tuf miktarı, 25 °C sıcaklık ve pH 2 olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında %22,6'lık bir verim elde edilmiştir. En etkili parametreler sırasıyla başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu (%47,18) ve pH (%27,27) olarak bulunmuştur. MB adsorpsiyonu için çalışma koşulları ise 60 dakika, 10 ppm, 0,5 g tuf, 40 °C ve pH 7 olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında %84,58 giderim verimi elde edilmiştir. MB adsorpsiyonunda sıcaklık (%47,74), başlangıç MB konsantrasyonu (%33,46) ve adsorban miktarı (%16,91) en etkili faktörler olarak tespit edilmiştir. Genel olarak Taguchi yöntemi adsorpsiyon süreçlerini etkileyen temel parametreleri etkin biçimde belirlemiş ve endüstriyel uygulamalar için uygun, güvenilir optimizasyon koşulları sağlamıştır.

XRD, SEM ve FTIR analizleri, kimyasal modifikasyonların volkanik tuf yüzeyinde beklenen yapısal ve kimyasal değişimleri başarıyla oluşturduğunu doğrulamıştır. Asit işlemi (HCl) amorf safsızlıkları gidererek ve dealüminasyon yoluyla reaktif Si-OH bölgelerini artırmış, böylece Cr (VI) adsorpsiyonunu kolaylaştırmıştır. Bazik işlem (NaOH) ise silika çözünmesi ve yeniden çökmesiyle mezoporoziteyi geliştirerek MB gibi katyonik boyaların difüzyonunu hızlandırmıştır. Bu sonuçlar, volkanik tufün yüzey özelliklerinin basit kimyasal modifikasyonlarla hedef kirleticilere uyarlanabileceğini ve malzemenin atık su arıtımında ekonomik, çevre dostu ve yüksek potansiyele sahip bir adsorban olduğunu göstermektedir.

5.2 Öneriler

Modifiye edilmiş volkanik tüf kullanılarak MB ve krom (Cr (VI))'un giderilmesinde elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, bu teknolojinin gerçek dünya uygulamalarına daha da yaklaştırılması için aşağıdaki öneriler ileri sürülmektedir.

Rejenerasyon ve yeniden kullanılabilirliğin değerlendirilmesi: Adsorbentin ömrü, ekonomik uygulanabilirliğinin temel bileşenidir. Gelecekteki araştırmalarda, modifiye volkanik tüflerin desorpsiyon ve rejenerasyon verimliliğini birkaç döngü boyunca incelemek için ekonomik ve çevre dostu yöntem kullanılmalıdır. Bu, malzemenin uzun vadeli uygulanabilirliğini doğrulayacaktır.

Çok bileşenli rekabetçi adsorpsiyon: Kirlетici karışımlar, gerçek endüstriyel atık sularda sıklıkla bulunur. Karmaşık, çok çözünenli sistemlerde modifiye volkanik tüfün performansını simüle etmek için, Cr (VI) ve MB'nin yanı sıra diğer yaygın ağır metaller ve boyaların eşzamanlı rekabetçi adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapılmalıdır.

Alternatif modifikasyon ve maliyet analizi: Daha az enerji tüketen ve daha az kimyasal atık üreten, asit/baz işlemlerine daha yeşil alternatifler araştırılmalıdır. Daha sonra, modifiye volkanik tüfün kullanımının toplam işletme maliyetlerini, aktif karbon gibi geleneksel ticari adsorbanların maliyetleriyle karşılaştırmak için kapsamlı bir tekno-ekonomik analiz yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Chughtai, S., & Keane, M. A. (1998). The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na⁺Y zeolite. *Separation and Purification Technology*, 13, s. 57-64. doi:10.1016/S1383-5866(97)00063-4
- Akçay, E. (2018). Tirebolu Bentoniti üzerine adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden Metilen Mavisinin uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Trabzon, Türkiye: Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Akpomie, K. G., & Dawodu, F. A. (2016). Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(1), s. 1-12. doi:10.1016/j.bjbas.2016.01.003
- Almezgagi, M. A. (2019). Kompozit Biochar Kullanılarak Ağır Metal Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Konya, Türkiye: Selçuk Üniversitesi.
- Amara-Rekkab, A., & Didi, M. A. (2023). Taguchi design for optimization of the removal of chromium(VI) by impregnated bentonite (K⁺) from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 281, s. 186–195. doi:10.5004/dwt.2023.29147
- Asinar, N., Purwana, Y. M., & Surjandari, N. S. (2019, June 26). Tuff as rock and soil: Review of the literature on tuff geotechnical, chemical and mineralogical properties around the world and in Indonesia. *AIP Conf. Proc*, 2114(1), s. 050022. doi:https://doi.org/10.1063/1.5112466
- Ayoub, G. M., Semerjian, L., Acra, A., Fadel, M. E., & Koopman, B. (2001). Heavy Metal Removal by Coagulation with Seawater Liquid Bittern. *Journal of Environmental Engineering*, 127(3), s. 196-202. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:3(196)
- Aziri, S., & Meziane, S. (2017). Optimization of process parameters for Cr(VI) removal by seed powder of prickly pear (*Opuntia ficus-indica* L.) fruits using Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 81, s. 118–122. doi:10.5004/dwt.2017.21047
- Aziri, S., Meziane, S., Bozetine, H., & Berkane, N. (2024). Taguchi method for optimization of Cr(VI) removal, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids*. doi:10.1080/15257770.2024.2308517
- Baalamurugan, J., Kumar, V. G., & Govindaraju, K. (2018). Slag-Based Nanomaterial in the Removal of Hexavalent Chromium. *International Journal of Nanoscience*, 17(1&2), s. 1760013. doi: 10.1142/S0219581X17600134
- 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), s. 219-243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7
- Barrer, R. (1978). Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids. L. B. Sand, & F. A. Mumpton içinde, *Natural Zeolites: occurrence, properties, use*. New york: Pergamon Press.
- Bayar, S. (2018). Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 264 - 272. doi:10.17714/gumusfenbil.344748
- Behnajady, M. A., & Bimeghdar, S. (2014). Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*, 239(1), 105-113. doi:10.1016/j.cej.2013.10.102

- Benzaoui, T., Selatnia, A., & Djabali, D. (2018). Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. *Adsorption Science & Technology*, 36, 114–129. doi:10.1177/0263617416685099
- Boukhatem, H., Ouazene, N., Rezala, H., Djouadi, L., Selami, S., & Zeraif, S. (2023). Removal of methylene blue dye from aqueous media by adsorption using nickel oxide modified montmorillonite composite. *Indian Journal of Chemical Technology*, 30(6), 812-821. doi:10.56042/ijct.v30i6.6546
- Britannica, T. E. (2008, August 19). *tuff*. Encyclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/science/tuff> adresinden alındı
- Cengiz, C. (2024). Bentonit ve toz aktif karbon kullanılarak tekstil sanayisi atık sularında metilen mavisinin giderilmesi. *yüksek lisans tezi*. Uşak, Türkiye: Uşak Üniversitesi.
- Chen, J. P., Chang, S.-Y., & Hung, Y.-T. (2004). Electrolysis. L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shamas içinde, *Physico-chemical Treatment* (Cilt 3, s. 359-378). New Jersey: Humana Press. doi:10.1385/1-59259-820-x:359
- Chouchane, T., Abedghars, M. T., Chouchane, S., & Boukari, A. (2024, February 11). Improvement of the sorption capacity of methylene blue dye using slag, a steel by product. *Kuwait Journal of Science*, 51, s. 100210. doi:10.1016/j.kjs.2024.100210
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), s. 91-106. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.03.006
- Du, G., Li, Z., Liao, L., Hanson, R., Leick, S., & Hoepfner, N. (2012). Cr(VI) retention and transport through Fe(III)-coated natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 221-222, s. 118–123. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.016
- Dubey, S. P., & Gopal, K. (2007). Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 145(3), 465-470. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.041
- Enniya, I., Rghioui, L., & Jourani, A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7, 9-16. doi:10.1016/j.scp.2017.11.003
- Eraslan, E. (2007). Sulu Çözeltilerde Metilen Mavi ve Rhodamine-B'nin Leonardit Adsorbenti Kullanılarak Giderilmesi , Removal of Methylene Blue and Rhodamine-B by Using Leonardite As An Adsorbent from Aqueous Phase. *Yüksek lisans Tezi*. Ankara, Türkiye: Hacettepe Üniversitesi.
- Fang, Y., Yang, L., Rao, F., Zhang, K., Qin, Z., Song, Z., & Na, Z. (2024). Behaviors and Mechanisms of Adsorption of MB and Cr(VI) by Geopolymer Microspheres under Single and Binary Systems. *Molecules*, 29(7), 1560. doi:10.3390/molecules29071560
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, s. 407-418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Gheju, M., Balcu, I., & Mosoarca, G. (2016). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 310(5), 270-277. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.042
- Gorzin, F., & Abadi, M. B. (2018). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by adsorbent prepared from paper mill sludge: Kinetics and thermodynamics studies. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 149-169. doi:10.1177/0263617416686976
- Gupta, S., & Babu, B. (2010, January 28). Experimental, kinetic, equilibrium and regeneration studies for adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using low

- cost adsorbent (activated flyash). *Desalination and Water Treatment*, 20, s. 168–178. doi:10.5004/dwt.2010.1546
- Gupta, S., & Babu, B. V. (2008). Removal of Cr(VI) from Wastewater using Fly ash as an Adsorbent. *Proceedings of International Symposium & 61st Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2008)*. Chandigarh: Panjab University.
- Ibrahim, A. J., Dwesh, H. A., & Al-Sawad, A. R. (2023). Adsorption of methylene blue dye onto bentonite clay: Characterization, adsorption isotherms, and thermodynamics study by using UV-Vis technique. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, 6(03), 5-18. doi:10.24200/amecj.v6.i03.243
- Itoi, S., Nakamura, I., & Kawahara, T. (1980). Electrodialytic recovery process of metal finishing waste water. *Desalination*, 32, s. 383-389. doi:10.1016/S0011-9164(00)86038-5
- Iyer, R., & Scott, J. (2001). Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 31(3), s. 217–228. doi:10.1016/S0921-3449(00)00084-7
- Janoš, P., Buchtová, H., & Rýznarová, M. (2003). Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, 37(20), s. 4938-4944. doi:10.1016/j.watres.2003.08.011
- Javadian, H., Ghorbani, F., Tayebi, H.-a., & Asl, S. H. (2015). Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 837-849. doi:10.1016/j.arabjc.2013.02.018
- Jawad, A. H., M.Saber, S. E., Abdulhameed, A. S., & Farhan, A. (2023). Characterization and applicability of the natural Iraqi bentonite clay for toxic cationic dye removal: Adsorption kinetic and isotherm study. *Journal of King Saud University - Science*, 35(5), 1-9. doi:10.1016/j.jksus.2023.102630
- Jinhua, W., Xiang, Z., Bing, Z., Yafei, Z., Rui, Z., Jindun, L., & Rongfeng, C. (2010). Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes. *Desalination*, 259(1), 22-28. doi:10.1016/j.desal.2010.04.046
- Jovanovic, M., Rajic, N., & Obradovic, B. (2012). Novel kinetic model of the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by natural clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234(30), 57-64. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.06.052
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), s. 183-189. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.027
- Kaya, G. G. (2020). Silika esaslı kserojel ve aerojel kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu / Preparation and characterization of silica based xerogel and aerogel composites. *Doktora Tezi*. Konya, Türkiye: Konya Teknik Üniversitesi.
- Kaya, G. G., Yilmaz, E., & Deveci, H. (2019). A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: parameter optimization using Taguchi experimental design. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94, s. 2729–2737. doi:10.1002/jctb.6089
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96(13), 1518-1521. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.005
- Krishna, B., Murty, D., & Prakash, B. J. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20(1-2), 65-71. doi:10.1016/S0169-1317(01)00039-4

- Kumar, K. V., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, s. 14–21. doi:10.1016/j.jcis.2004.09.063
- Kurniawan, T. A., Othman, M. H., Adam, M. R., Liang, X., & Goh, H. (2023). Chromium Removal from Aqueous Solution Using Natural Clinoptilolite. *Water*, 15(9), s. 1667. doi:10.3390/w15091667
- Lan, G., Zhang, Y., Liu, Y., & Qiu, H. (2019). Modified peach stones by ethylenediamine as a new adsorbent for removal of Cr (VI) from wastewater. *Separation Science and Technology*, 1-12. doi:10.1080/01496395.2019.1604752
- Liu, W., Yang, L., Xu, S., Chen, Y., Liu, B., Li, Z., & Jiang, C. (2018). Efficient removal of hexavalent chromium from water by an adsorption–reduction mechanism with sandwiched nanocomposites. *RSC Advances*, 8(27), 15087-15093. doi:10.1039/C8RA01805G
- Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiye, M., & Syouf, M. Q. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 775–784. doi:10.1016/j.jece.2015.03.027
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G., & Kumar, K. (2002). Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(5), s. 3688-3695. doi:10.1021/ie010667+
- Nandi, B., Goswami, A., & Purkait, M. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3-4), s. 583-590. doi:10.1016/j.clay.2008.03.015
- Özkan, E. (2011). Çeşitli Biyosorbentlerle Sulu Çözeltilerinden Ağır Metal(Cr^{+6}) Ve Boyar Madde (Metilen Mavisi) Gideriminin İncelenmesi. *Doktora Tezi*. Erzurum, Türkiye: Atatürk Üniversitesi.
- Parlayıcı, Ş., & Pehlivan, E. (2019). Comparative study of Cr(VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. *Journal of Analytical Science and Technology*, 10(1), 15. doi:10.1186/s40543-019-0175-3
- Pattarith, K., Tangtubtim, S., & Thupsuri, S. (2023, September 30). Removal of hexavalent chromium and methylene blue in aqueous solutions using activated carbon prepared from rubber seed shell. *Desalination and Water Treatment*, 313, s. 173–185. doi:10.5004/dwt.2023.30080
- Radenovi, A., Medunic, G., & Sofilic, T. (2016). The use of ladle furnace slag for the removal of hexavalent chromium from an aqueous solution. *Metallurgical Research & Technology*, 113, s. 606. doi:10.1051/metal/2016040
- Rajapaksha, A. U., Alam, M. S., Chen, N., Alessi, D. S., Igalavithan, A. D., Tsang, D. C., & Ok, Y. S. (2018). Removal of hexavalent chromium in aqueous solutions using biochar: Chemical and spectroscopic investigations. *Science of the total environment*, 625, 1567-1573. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.195
- Rane, N. M., Admane, S., & Sapkal, R. S. (2019). Adsorption of Hexavalent Chromium from Wastewater by Using Sweetlime and Lemon Peel Powder by Batch Studies: Proceedings of 6th IconSWM 2016. *Waste Management and Resource Efficiency* (s. 1207-1220). içinde Springer. doi:10.1007/978-981-10-7290-1_100
- Rastogi, K., Sahu, J., Meikap, B., & Biswas, M. (2008). Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone. *Journal of Hazardous Materials*, 158, s. 531–540. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.105
- Sablani, S., Goosen, M., Al-Belushi, R., & Wilf, M. (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination*, 141, s. 269-289. doi:10.1016/S0011-9164(01)85005-0

- Salgado-Gómez, N., Macedo-Miranda, M., & Olguín, M. (2014). Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff. *Applied Clay Science*, 95, s. 197–204. doi:10.1016/j.clay.2014.04.013
- Salleh, M. A., Mahmoud, D. K., Karim, W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280, s. 1–13. doi:10.1016/j.desal.2011.07.019
- Schmid, R. (1981). Descriptive nomenclature and classification of pyroclastic deposits and fragments. *Geologische Rundschau*, 70, s. 794–799. doi:10.1007/BF01822152
- Schmincke, H.-U. (2003). *Volcanism*. Berlin: Springer.
- Senila, M., & Cadar, O. (2024). Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: Challenges, recent advances, and perspectives. *Heliyon*, 10(3), e25303. doi:10.1016/j.heliyon.2024.e25303
- Seow, T. W., & Lim, C. K. (2016). Removal of Dye by Adsorption : A Review. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(4), 2675–2679.
- Shammas, N. K. (2004). Coagulation and Flocculation. L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shammas içinde, *Physicochemical Treatment Processes* (Cilt 3, s. 103–140). New Jersey: Humana Press. doi:10.1385/1-59259-820-x:103
- Shi, J., Dai, H., Lu, X., & Yang, Z. (2018). Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 3, 621–635. doi:10.2166/WST.2018.249
- Shiferaw, Y., Yassin, J. M., & Tedla, A. (2019, June 16). Removal of organic dye and toxic hexavalent chromium ions by natural. *Desalination and Water Treatment*, 165, s. 222–231. doi:10.5004/dwt.2019.24585
- Singh, D., Gautam, R. K., Kumar, R., & Shukla, B. K. (2014). Citric acid coated magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and application in removal of Cd(II) ions from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, 4(13), 233–241. doi:10.1016/j.jwpe.2014.10.005
- Slater, C., Ahlert, R., & Uchrin, C. (1983). Applications of reverse osmosis to complex industrial wastewater treatment. *Desalination*, 48, s. 171–187. doi:10.1016/0011-9164(83)80015-0
- Solisio, C., & Aliakbarian, B. (2017). Methylene Blue Adsorption using Chabazite: Kinetics and Equilibrium Modelling. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 95, s. 1760–1767. doi:10.1002/cjce.22838
- Song, W., Shi, T., Yang, D., Ye, J., Zhou, Y., & Feng, Y. (2015). Pretreatment effects on the sorption of Cr(VI) onto surfactant-modified zeolite: Mechanism analysis. *Journal of Environmental Management*, 162, s. 96–101. doi:10.1016/j.jenvman.2015.07.010
- Şenturk, H. B., Özdeş, D., Gündoğdu, A., Duran, C., & Soylak, M. (2009). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 353–362. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.019
- Tamang, M., & Paul, K. K. (2023). Taguchi optimisation studies for removal of hexavalent chromium using magnetic chitosan crosslinked tripolyphosphate/TiO₂ hybrid nanocomposite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. doi:10.1080/03067319.2023.2277332
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse* (3 b.). Singapore: McGraw-Hill.

- Theydan, S. K. (2018). Effect of Process Variables, Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies of Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Date Seeds and its Activated Carbon by ZnCl_2 . *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 19(1), 1-12. doi:10.31699/IJCPE.2018.1.1
- Tytlak, A., Oleszczuk, P., & Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr(VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5985-5994.
- Uzun, P. (2013). Yüzey Aktif Maddeler İle Modifiye Edilen Klinoptilolit Atık Sulardan Hekzavalent Krom Gideriminde Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul, Türkiye: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M.-L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 328, 138508. doi:10.1016/j.chemosphere.2023.138508
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, s. 172–184. doi:10.1016/j.cis.2014.04.002
- Yalçın, S., Demirkol, G. T., Elnekave, M., Yurtseven, B., Öz, N., & Tüfekci, N. (2022). Efficient Removal of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution by Cationic Surfactant-Treated Natural Anatolian Clinoptilolite. *Polish Journal of Environmental Studies*, 31(2), s. 1415-1425. doi:10.15244/pjoes/140284
- Yang, X., Fane, A., & MacNaughton, S. (2001). Removal and recovery of heavy metals from wastewater by supported liquid membranes. *Water Science and Technology*, 43(2), s. 341-348. doi:10.2166/wst.2001.0109
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., & Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37(4), s. 948-952. doi:10.1016/S0043-1354(02)00409-8
- Zahid, M., Doshanov, Y., & Saurykova, K. (2025). Modification and Application of Natural Clinoptilolite and Mordenite from Almaty Region for Drinking Water Purification. *Molecules*, 30(9), 2021. doi:10.3390/molecules30092021
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., Anbia, M., & Younesi, H. (2011). Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 192, s. 1046–1055. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.006