

İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURU ÜZERİNE METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONU VE YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ

Nurcan ÖZTÜRK *^{id}
Hasan Basri ŞENTÜRK **^{id}
Ali GÜNDOĞDU ***^{id}
Celal DURAN **^{id}

Alınma: 13.01.2020; düzeltme: 11.08.2020; kabul: 11.08.2020

Öz: Bu çalışmada içme suyu arıtma tesislerinde arıtım aşamaları sonucu oluşan İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurunun (İSATAÇ), atık sularda organik kökenli bir kirletici (boyar madde) olan Metilen Mavisinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan İSATAÇ fiziksel ya da kimyasal ön işleme tabi tutulmamıştır. Öncelikle İSATAÇ'ın nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon, kül tayini yanı sıra elementel, SEM, FT-IR, XRD, XRF ve TGA/DTA analiz gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir. Sonrasında adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle gerçekleştirilmiş ve İSATAÇ'ın sulu çözeltiden bu kirletici türü uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir. Metilen mavisinin uzaklaştırılmasında Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorplama kapasitesi 62,50 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bazı deneysel parametrelerin İSATAÇ üzerinde Metilen Mavisini adsorpsiyonuna etkileri göz önüne alınarak Yapay Sinir Ağı (YSA) modeli geliştirilmiş ve İSATAÇ'ın atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metilen mavisini, Adsorpsiyon, Yapay Sinir Ağları

Methylene Blue Adsorption onto Drinking Water Treatment Plant's Sludge and Modeling by Artificial Neural Network

Abstract: In this work, it was investigated usability of Drinking Water Treatment Sludge (DWTS), obtained as end product at the end of treatment stages, as an adsorbent for removal of Methylene Blue, the organic pollutant (dyestuff), present in wastewaters. DWTS used for the adsorption experiments were not subjected to physical or chemical pre-treatment. Firstly, DWTS was characterized employing various analytical procedures including determination of moisture, density, volatiles, fixed carbon, ash, as well as elemental, SEM, FT-IR, XRD, XRF and TGA/DTA analysis. Then, adsorption experiments were carried out in a batch system and DWTS's removal potential of the pollutant specie from aqueous solution was investigated in terms of equilibrium, kinetics and thermodynamics. DWTS's maximum adsorption capacity obtained from Langmuir model for Methylene Blue was 62.50 mg g⁻¹. Artificial Neural Network (ANN) model was developed considering the effects of certain experimental parameters for adsorption of

* Karadeniz Teknik Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 61830 Of/Trabzon

** Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 61080 Ortahisar/Trabzon

*** Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Müh. Bölümü, 29100 Gümüşhane

İletişim Yazarı: Nurcan ÖZTÜRK (nurcan@ktu.edu.tr)

Methylene Blue on DWTS and it was concluded that DWTS can be used to remove organic pollutants from wastewaters.

Keywords: Methylene blue, Adsorption, Artificial Neural Network

1. GİRİŞ

Katyonik boyar maddelerden biri olan Metilen Mavisi (MM) heterosiklik aromatik bir bileşik olup bitki, hayvan ve sucul ekosistem üzerinde önemli yan etkilere sahiptir. MM, bulunduğu nefes alma güçlüğüne neden olurken direkt temas edilmesi durumunda ise gözlerde kalıcı hasara ve yanma hissine, bulantı, ishal, aşırı terleme, zihin bulanıklığı, mavi hastalığı, sarılık, kol ve bacak felci ve doku kangreni gibi vakalara neden olabilir. MM'nin en yaygın kullanım alanları medikal, pamuk, yün, ahşap, ipek, kâğıt ve deri boyamadır. Ayrıca MM, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde model (indikatör) olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Dolayısıyla MM'nin atık suların giderimini araştırmak uygulama açısından da önem taşımaktadır. Boyar madde içeren atık sularının arıtımında, rahat kullanımı, yüksek verimliliği, basit tasarımı, yenilenme kabiliyeti, hızlı ayırma özelliği, makul ilk yatırım maliyeti ve güvenilirliği sebebiyle adsorpsiyonun diğer fiziko-kimyasal veya biyolojik yöntemlerden daha üstün olduğu düşünülmektedir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002; Bestani ve diğ., 2008; Ponnusami ve diğ., 2008; Gündoğdu, 2010; Rafatullah ve diğ., 2010; Feng ve diğ., 2011; Vuc'urovic' ve diğ., 2012; Öztürk, 2014).

Su ve atıksu arıtım süreçleri sonucu oluşan, kullanılan işleme bağlı olarak kütütlece % 0,25-12 oranında katı madde içeren ve genellikle sıvı veya yarı katı-sıvı haldeki atıklar "Arıtma Çamuru" olarak tanımlanır (Metcalf ve Eddy, 2003; Öztürk, 2014).

Küçük bir su arıtma tesisi (yaklaşık 0,05 m³/s) yılda 800 m³ çamur üretmektedir. Avrupa'da içme suyu arıtma tesislerinde yılda 4 milyon ton çamur üretilmekte ve bu miktarın önümüzdeki yıllarda ikiye katlanması beklenmektedir. Bu rakamların büyüklüğü söz konusu çamurun hammadde değeri göz önüne alındığında daha da büyük önem kazanmaktadır. İçme suyu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları genelde kurutulularak düzenli olarak depolanmaktadır. Depolama işlemi çöp depolama alanlarında yapılabildiği gibi tesisin kendi bünyesinde ve yakın alanlardaki vadi içlerinde de yapılabilmektedir. İçme suyu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları bu tesisler açısından bir atık olarak değerlendirilip atılmaktadır (Kayranlı, 2001; Amini, 2012; Öztürk, 2014).

İçme suyu arıtma çamurlarının bileşimi uygulanan yöntemlere göre de değişmekte ve ana kayaya bağlı olarak da bu çamurların içerisinde bazı mineraller bulunmaktadır. Kontrollü olarak bu arıtma çamurları çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. İçme suyu arıtma tesisi atık çamuru (İSATAÇ) ticari potansiyeli yüksek yeniden kullanılabilir bir materyal olarak değerlendirilmektedir (Babatunde ve Zhao, 2007).

İSATAÇ'ın en yaygın kullanım alanı tarımsal amaçlı kullanımdır. Bu çamurların içerdiği minerallere bağlı olarak özellikle alüminyum içerenlerinin kentsel atıksu içindeki fosforun giderimi amacıyla kullanılabilmesi bazı araştırmalarla ortaya konmuştur (Yang ve diğ., 2006; Razali ve diğ., 2007; Zhao ve diğ., 2007; Li ve Zhao, 2010). Tekstil endüstrisi atıksularındaki boyaların arıtımında, bitki yağı rafinerisi atıksuyunun arıtımında, kanalizasyon suyunda topaklaşma ve yoğunlaşmanın sağlanmasında ve perklorat ile arseniğin arıtılmasında da İSATAÇ'tan yararlanılabilmektedir (Razali ve diğ., 2007). Ayrıca su ortamından Co(II)'nin uzaklaştırılmasında İSATAÇ, adsorban olarak kullanılmıştır (Öztürk ve diğ., 2018).

Yapay sinir ağlarını (YSA) en basit şekilde anlatmak gerekirse beyindeki nöronların çalışma prensibini taklit eder. YSA, girdi ve çıktı değişkenleri arasında belirli türden bir matematiksel ilişki olduğunu varsayarak işe başlamaz. Bu nedenle, geçerli matematiksel model bilinmediğinde veya modelin kesin olmadığı durumlarda kullanılması özellikle faydalıdır. YSA, değişkenler arasındaki karmaşık ilişkileri modellemekte kullanılan çok yönlü ve oldukça esnek yöntemdir (Miller ve Miller, 2005). Bu yöntem; örneklerden olaylar arasındaki ilişkileri öğrenerek daha

sonra hiç görmediği örnekler hakkında öğrendikleri bilgileri kullanarak karar vermektedir. YSA'nın başta mühendislik olmak üzere diğer birçok alanda başarılı uygulamaları bulunmaktadır. Özellikle; sınıflama, tahmin etme, tanıma, yorumlama ve teşhis etme konularında tıp biliminden finans dünyasına kadar birçok alanda başarıyla kullanılmaktadır (Öztemel, 2003).

Bu çalışmada İSATAÇ'ın adsorban olarak kullanılarak çözelti ortamından MM giderilmesinde kullanılabilirliği araştırılmış ve deneysel parametrelerin MM adsorpsiyonuna etkileri göz önünde bulundurularak bir YSA modeli geliştirilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışmada öncelikle İSATAÇ; nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon, kül, elementel, SEM, FT-IR, XRD, XRF ve TGA/DTA analiz gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonra İSATAÇ'ın sulu çözeltiden MM'yi kesikli adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırma potansiyeli çeşitli şartlar incelenerek test edilmiş ve YSA modeli geliştirilmiştir.

2.1. İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ)

Adsorban olarak kullanılan atık çamur Trabzon içme suyu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Çalışma öncesinde atık çamur laboratuvar ortamında bekletilerek kurutulmuş ve daha sonra öğütülmüştür. Öğütülen malzeme 200 numaralı (0,074 mm) elekten elenmiş 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale getirilmiş ve desikatörde saklanmıştır.

2.2. İSATAÇ'ın Karakterizasyonu ve Kullanılan Cihazlar

İSATAÇ çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu amaçla nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül tayinlerinin yanı sıra elementel (C, H, N, S ve O tayinleri), SEM, FT-IR, XRD, XRF ve TG/DTA analizleri de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar boyunca yapılan analizler için kullanılan tüm cihazlar Tablo 1'de verilmiştir.

Nem miktarı, kurutma ve tartma yöntemi olarak bilinen yöntemle kütle esasına göre tayin edilmiştir (TS ISO 11465, 1997). Kül miktarı tayini TS ISO 1171'e, uçucu madde tayini TS 711 ISO 562'ye, yoğunluk tayini TSE CEN ISO/TS 17892-2/AC'ye göre yapılmıştır (TS ISO 1171, 2006; TS 711 ISO 562, 2002; TSE CEN ISO/TS 17892-2/AC, 2007).

Tablo 1. Analizlerde kullanılan cihazlar

		Kullanılan cihaz, marka ve model
Karakterizasyon Analizleri	Nem miktarı tayini	Nüve FN 500 marka etüv
	IR Analizleri	Perkin Elmer Frontier ATR/FT-IR Spektrofotometre
	Elementel analiz	LECO CHNS-932
	SEM analizleri	Zeiss Evo LS-10/BRUKER ve QUANTA 400F Field Emission
	XRD analizi	Rigaku D/MAX-3C
	XRF analizi	Thermo ARL marka UQ programı
	Isıl analiz işlemleri	Seteram Labsys TG/DTA Termal Gravimetrik Analizör
	Kül ve uçucu madde tayinleri	Heatech 4851-1 kül fırını (maks. sıcaklık 1200 °C)
Adsorpsiyon Analizleri	MM tayinleri	Perkin Elmer Lambda 25 UV/GB Spektrometre (Çift ışın demetli)
	Adsorpsiyon testleri	Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı Nuve BD 402 kriyostat (sıcaklık aralığı: -10 ila +40 °C)

	Santrifüjleme	Nüve NF 815 santrifüj cihazı
	pH analizleri	Hanna pH-211 masaüstü pH metre
	Numune tartımları	Sartorius BP1106 analitik terazi
	Saf su sistemi	Sartorius arium® 611VF ultra saf su sistemi
YSA	Model oluşturma	MATLAB 2008a versiyonunda bulunan Neural Fitting Tool (nftool) adlı araç kutusu
	Yazılım	Intel Core i5-3470 CPU 3.20 GHz işlemciye, 8 GB bellek ve Microsoft Windows 8 (64 bit) işletim sistemine sahip ASUS marka bilgisayar

2.3. Sulu Çözümlerden Adsorpsiyon Çalışmaları

İSATAÇ'ın sulu çözeltiden MM'yi adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Adsorpsiyon denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak yorumlanmıştır. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan MM konsantrasyonları UV-Vis spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir.

2.4. Yapay Sinir Ağları ile Modelleme Çalışmaları

İSATAÇ ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonuna bazı deneysel parametrelerin (başlangıç adsorbat konsantrasyonu, başlangıç pH'sı, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi) etkileri birlikte incelenerek Yapay Sinir Ağı (YSA) modelleri geliştirilmiştir.

Geliştirilen YSA modelinin girdi ve çıktı katmanlarındaki işlem elemanı sayıları problemin geometrisine bağlı olarak oluşturulmuştur. MM adsorpsiyon deneyleri için geliştirilen YSA modelinin girdi katmanında, adsorbat konsantrasyonu, başlangıç pH'sı, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi verilerine ilişkin bilgileri içeren 5 adet işlem elemanı ve çıktı katmanında ise yüzde adsorpsiyona ilişkin veriyi içeren 1 adet işlem elemanı bulunmaktadır. Ancak gizli (ara) katman sayısının ve gizli katmanlardaki işlem elemanı sayılarının belirlenmesinde herhangi bir kural yoktur. Literatürde genellikle gizli katman ve bu katmanlardaki işlem elemanı sayıları deneme ve yanılma yöntemi ile belirlenmektedir (Çağlar ve diğ., 2010). Bu çalışmada, YSA modelinin oluşturulmasında kullanılan MATLAB 2008a sürümünde bulunan Neural Fitting Tool adlı araç kutusu bir adet gizli katman kullanmakta olup, bu gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilebilmektedir. Nöron sayısının belirlenmesinde literatürde kullanılan deneme yanılma yöntemi kullanılmıştır. Gizli katmanda sigmoid transfer fonksiyonu (tansig), çıkış katmanında ise doğrusal transfer fonksiyonu (purelin) kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen verilerden girdi matrisi [G] ve çıktı vektörü {C} oluşturulmuştur. Girdi ve çıktı verileri ağı normalizasyon tekniği kullanılarak tanıtılmıştır.

Girdi ve çıktıların ölçeklenmesinde (normalizasyonunda), Eşitlik (1) kullanılmıştır. Bu eşitlikte x' , normalize olmuş değer, x_i gerçek değer, x_{min} en küçük değer, x_{maks} en büyük değeri ifade etmektedir.

$$x' = 0,8 \frac{(x_i - x_{min})}{(x_{maks} - x_{min})} + 0,1 \quad (1)$$

Normalizasyon tekniklerinin yapay sinir ağlarının performansına etkilerinin değerlendirildiği bir çalışmada, Eşitlik (1) kullanılarak gerçekleştirilen normalizasyonun gerçeğe en yakın sonuçlar verdiği belirtilmektedir (Yavuz ve Deveci, 2013).

Ağın eğitilmesinde Levenberg-Marquardt geri yayılım algoritması kullanılmıştır. Bu algoritmanın ileri beslemeli ağlarda sıkça kullanılan, hızlı bir algoritma olduğu bilinmektedir (Daliakopoulos ve diğ., 2005).

Gizli katmandaki nöron sayısını belirlemek için kullanılan deneme yanılma yönteminde, nöron sayısı 8'den 20'ye kadar ikişer artırılarak değiştirilmiştir. Her bir durumda 100'er eğitim yapılarak en iyi ağlar belirlenmiştir. YSA modelinin gizli katmanındaki uygun nöron sayısının belirlenmesinde, eğitim, doğrulama ve test seti için elde edilen R^2 değerleri incelenmiş ve seçim yapılırken eğitim, doğrulama ve test seti R^2 değerlerinin birbirine yakınlığı ve 1'e yakınlığı dikkate alınmıştır. Burada R^2 değerinin 1'e yaklaşması durumunda ortalama karesel hatanın (MSE) azaldığı belirtilmelidir.

3. BULGULAR VE İRDELEMELER

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. Nem, Yoğunluk, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Tayini

Trabzon içme suyu arıtma tesisinden temin edilen ve adsorban olarak kullanılan İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ) için elde edilen nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. İSATAÇ'ın nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarı değerleri

Parametre	Değer
Nem (%)	1,78
Yoğunluk ($g\ cm^{-3}$)	2,46
Kül (%)	84,77
Uçucu madde (%)	10,46
Sabit karbon (%)	4,76

Tablo 2'den de görüldüğü üzere, sabit karbon ve uçucu madde miktarlarının düşük, kül miktarının ise yüksek oluşu, adsorbanın (İSATAÇ) yapısının daha çok inorganik içeriğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu da beklenen normal bir sonuçtur. Çünkü İSATAÇ inorganik madde içeriği çok yüksek adsorbanlar sınıfındadır (Bölüm 3.1.5 ve 3.1.6).

3.1.2. Elementel Analiz

Elementel analizden elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir. Tablo incelendiğinde görülen düşük C içeriği İSATAÇ'ın inorganik yapıda olduğunu kanıtlamıştır.

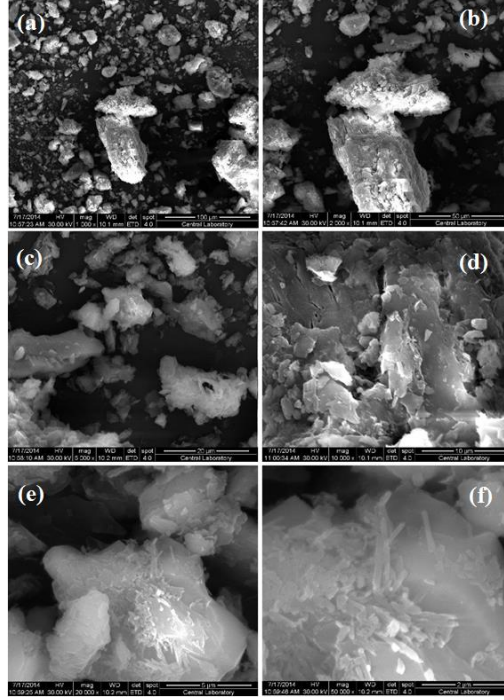
Tablo 3. İSATAÇ'ın elementel analiz sonuçları

Numune	Element içerikleri (%)			
	C	H	N	S
İSATAÇ	2,37	0,91	0,60	0,25

3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

İSATAÇ'ın yüzey şekillerinin görüntülenebilmesi için MM adsorpsiyonundan önce SEM ile çekilen fotoğraflar Şekil 1'de gösterilmektedir. SEM ile yalnızca yüzeydeki boşluklar, yarıklar ya da kanallar görülebilir. Ancak gözenek yapısı hakkında oldukça yararlı bilgiler de elde edilebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Şekil 1'de adsorbanın belli oranlarda büyütülerek çekilmiş

SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarla adsorbanın mikroyapı incelemesi yapılmış ve adsorbanın değişen büyüklüklerde toplanmış, köşeli ve yapraksı tanecikler içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarında materyalin yüzeyinin oldukça pürüzlü ve girinti çıkıntılara sahip olduğu, yüzeyde gözenek yapılarının ve kanalların fazla olmadığı görülmektedir.



Şekil 1:

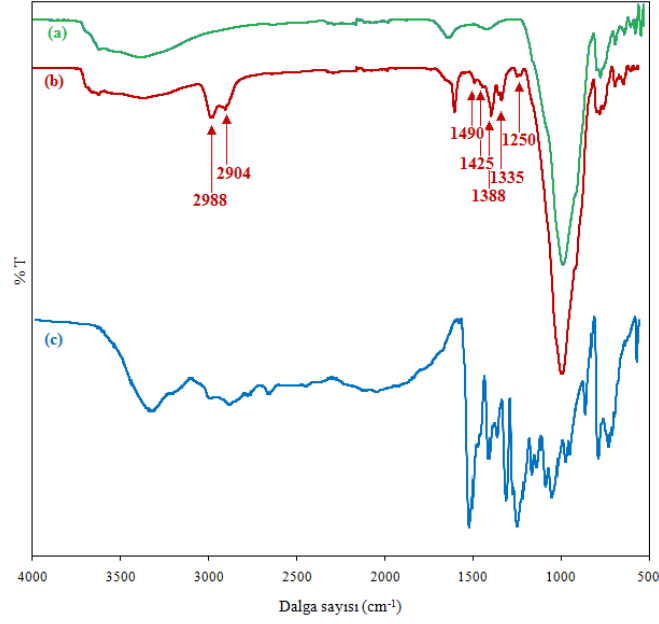
İSATAÇ'ın (a) 1000 kat (b) 2000 kat (c) 5000 kat (d) 10000 kat (e) 20000 kat (f) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

3.1.4. FT-IR Analizleri

Adsorbanların kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının aydınlatılmasında sıkça başvurulan yöntemlerden biri de infrared spektroskopisidir. Asidik ve bazik fonksiyonel gruplar özellikle bu yöntemle kalitatif olarak tayin edilebilir. Adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve ayrıca sulu çözeltiden MM adsorpsiyonundan sonra yapı üzerindeki değişikliklerin gözlenmesi amacı ile alınan adsorbanın FT-IR spektrumları Şekil 2’de gösterilmektedir.

İSATAÇ için alınan IR spektrumundaki (Şekil 2.a) 990 ve 694 cm^{-1} ’deki pikler Si–O piklerini, 776 cm^{-1} ’deki pik Al–O–H pikini, 3385 cm^{-1} ’deki pik O–H ve 1635 cm^{-1} ’deki pik de C=C ve/veya suyun hidroksil deformasyonunu işaret edebilir. 1400 cm^{-1} ’deki pik ise C–H gerilme titreşim pikinden ileri gelebilir.

İSATAÇ üzerinde organik bir molekül olan MM’nin adsorpsiyonundan sonra alınan IR spektrumunda (Şekil 2.b) piklerin adsorpsiyondan önceki IR spektrumundaki piklerle hemen hemen aynı bölgelerde çıktığı görülmektedir. Ancak bu piklere ilaveten 2988 cm^{-1} ve 2904 cm^{-1} ’de görülen yeni –C–H gerilme, 1425 cm^{-1} ve 1388 cm^{-1} ’de görülen –C–H bükülme pikleri (Zong ve diğ., 2011) İSATAÇ’ın yüzeyindeki organik grupların varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, 1490 cm^{-1} ’de aromatik C=C, 1335 cm^{-1} ’de C–N ve 1250 cm^{-1} ’de C–O gerilme pikleri görülmektedir. MM organik bir molekül olduğundan ve IR spektrumunda organik moleküllere ait fonksiyonel gruplar teşhis edildiğinden spektrumda MM’ye ait fazladan pikler görülebilir. Aynı zamanda hem bu fazla piklerin varlığı, hem de geçirgenliğin düşmesi MM’nin İSATAÇ üzerinde adsorplandığının bir kanıtıdır.

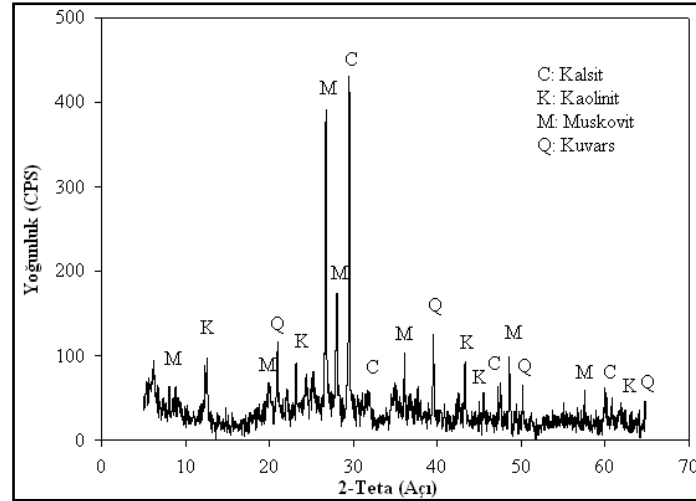


Şekil 2:

a. İSATAÇ, b. Metilen mavisi adsorplamış İSATAÇ c. Metilen mavisinin FT-IR spektrumu

3.1.5. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

XRD metodu ile İSATAÇ'ın mineralojik yapısı kalitatif olarak belirlenmiş, elde edilen veriler Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu verilere göre numune tipik kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerine ait pikler verdiği için İSATAÇ'ın kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerini yoğun olarak içerdiği kabul edilmiştir.



Şekil 3:

İSATAÇ'ın X-Ray difraktogramı

3.1.6. X-Işını Floresans (XRF) Analizi

X-ışınları ile bombardımana tabi tutulan numunedan elde edilen karakteristik X-ışınları analiz edilerek İSATAÇ'ın kimyasal analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. İSATAÇ'ın XRF analizi sonuçları

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO
Değer (%)	52,50	17,70	7,30	4,60	2,70	1,90	1,80	0,6	0,25	0,2

Bileşen	P ₂ O ₅	BaO	SrO	V ₂ O ₅	ZnO	ZrO ₂	CuO	Kızdırma Kaybı	Toplam
Değer (%)	0,2	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	9,70	99,6

İSATAÇ'ın XRF analiz sonucu (Tablo 4) incelendiğinde ana bileşenlerin %52,50 oranında SiO₂, % 17,70 oranında Al₂O₃, % 7,30 oranında Fe₂O₃ olduğu görülmektedir.

SiO₂ kaynağının arıtma tesisinde içme suyu arıtımı sırasında filtrasyon ünitesinde farklı dane çaplarında kullanılan silisli kumdan kaynaklandığı, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ kaynağının ise tesiste arıtım esnasında koloidal maddelerle askıdaki çok küçük taneciklerin çökmesini kolaylaştırmak için suya ilave edilen koagülant (pıhtılaştırıcı) maddelerden kaynaklandığı, diğer bileşenlerin ise içme suyu kaynağından geldiği düşünülmektedir.

3.1.7. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

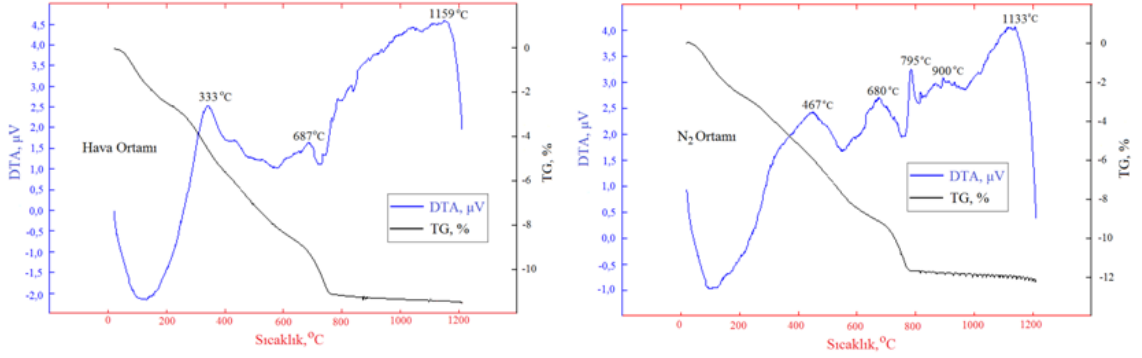
İSATAÇ'ın termal davranışı, İSATAÇ'a hava ve N₂ ortamında ısıl işlem uygulanarak yapısında meydana gelen değişimler, DTA-TGA teknikleri ile incelenmiştir (Şekil 4).

DTA ve TGA eğrilerinde görülen, literatürdekilere benzer endotermik veya ekzotermik pikler, kütle değişimleri hangi reaksiyonların hangi sıcaklık aralığında meydana geldiğini ifade edebilmektedir.

Sıcaklığın yükselmesi ile DTA/TGA eğrilerinden (Şekil 4) de görüldüğü üzere, kütle değişim hızı düşüş eğilimine geçmektedir. Bu düşüş TGA eğrilerinde 0-750°C aralığında görülmekte olup hava atmosferinde %11, N₂ atmosferinde ise %12 civarında kütle kaybı meydana gelmektedir. 750-1200°C aralığında ise kütle kaybının yok denecek kadar az olduğu görülmektedir.

Hava ortamındaki DTA eğrisinde düşük sıcaklık aralığında (0-200°C) görülen endotermik pik (T₁=100°C) fiziksel su kaybına yani numunedeki nemin uzaklaştığına işaret etmektedir. TGA eğrisinde bu sıcaklık aralığında %2 civarında bir kütle değişimi gözlenmektedir. Aynı atmosferde 200-470°C aralığındaki belirgin ekzotermik pik (T₂=333°C) uçucu bileşenlerin CO₂ ve H₂O'ya parçalandığını, 650-700°C aralığındaki ekzotermik pik (T₃=687°C) alfa beta kuvars (SiO₂) dönüşümüne (mullite), 750-1180°C aralığındaki ekzotermik pik (T₄=1159°C) ise numunenin yeniden kristallendiğine işaret etmektedir.

İnert N₂ atmosferindeki DTA/TGA eğrileri incelendiğinde ekzotermik piklerin daha yaygın ve belirgin hale geldiği görülmektedir. DTA eğrisinde düşük sıcaklık aralığında (0-200°C) görülen endotermik pik (T₁=100°C) hava ortamında görülen pik gibi suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır ve TGA eğrisinde bu sıcaklık aralığında %2 civarında bir kütle değişimi gözlenmektedir. 367-533°C aralığındaki belirgin ekzotermik pik (T₂=467°C) ortamda kalan uçucu bileşenlerin ayrıldığına, 634-767°C aralığındaki ekzotermik pik (T₃=680°C) alfa beta kuvars (SiO₂) dönüşümünü (mullite), işaret etmektedir. Hava ortamında görülemeyen 770-800°C (T₄=795°C), 867-967°C (T₅=900°C) aralığındaki ekzotermik pikler ve 1033-1200°C (T₆=1133°C) aralığındaki ekzotermik pik sıcaklık artışıyla numunenin yeniden kristallendiğini göstermektedir.



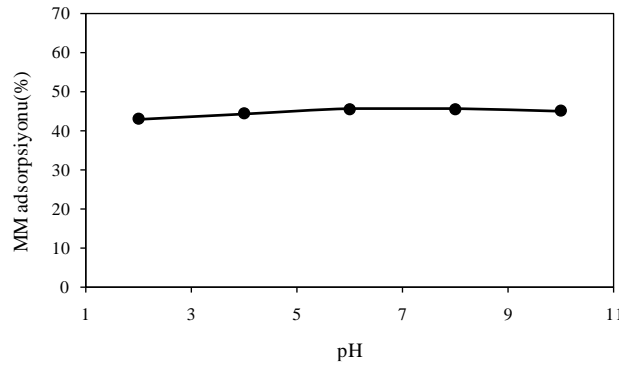
Şekil 4:
İSATAÇ'ın hava ve N₂ ortamında DTA/TGA grafiği

3.2. Sulu Çözeltiden İSATAÇ ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

İSATAÇ'ın sulu çözeltiden MM moleküllerini adsorplama yeteneği sırasıyla başlangıç pH'sı, çalkalama süresi, denge, kinetik, adsorban miktarı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyona etki eden çeşitli parametreler açısından incelenmiştir.

3.2.1. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Adsorpsiyona ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelenmiş, elde edilen sonuçlardan başlangıç pH'sına karşı MM adsorpsiyonu (%) grafiği çizilmiş ve adsorpsiyonunun incelenen tüm pH değerlerinde çok fazla değişmediği pH'dan bağımsız olduğu görülmüştür (Şekil 5). Sonraki çalışmalar pH 7,0'de gerçekleştirilmiştir. Çoğu boyar maddenin çeşitli adsorbanlar üzerinde pH değerinden bağımsız olarak geniş bir pH aralığında adsorbe olduğu pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır (Yener ve diğ., 2008; Altınor ve diğ., 2009; Luo ve Zhang, 2009; Gündoğdu, 2010).



Şekil 5:
Sulu çözeltiden İSATAÇ üzerinde metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1100 mg L⁻¹; İSATAÇ miktarı: 5,5 g L⁻¹; çalkalama süresi: 12 saat; adsorban tanecik boyutu: <74 µm)

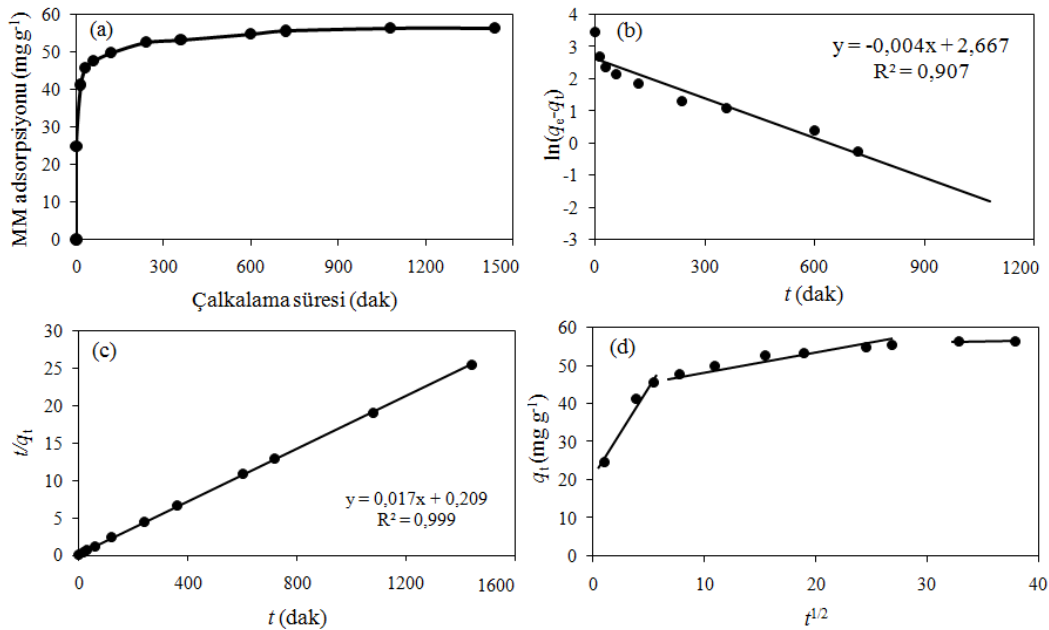
3.2.2. Metilen Mavisinin İSATAÇ Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği

İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için denge süresinin tayini 0–24 saat aralığında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlardan çalkalama süresi (dak)'ne karşı MM adsorpsiyonu (mg g⁻¹)

grafiği çizilmiş ve adsorpsiyonunun ilk 240 dakika içerisinde dengeye ulaştığı görülmüştür (Şekil 6(a)).

Denge kinetik verilerle adsorpsiyon hızı, yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı mekanizmayla incelenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon hızının yalancı birinci mertebeden hız modeliyle uyum içerisinde olmadığını fakat yalancı ikinci mertebeden hız modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. q_e (den.) değerleriyle teorik q_e (hes.) değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, deneysel verilerin ikinci mertebeden hız ifadesiyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca r^2 değerleri de bunu desteklemektedir (Tablo 5). Yalancı birinci mertebeden hız grafiğine bakıldığında (Şekil 6(b)), korelasyonunun ($r^2=0,907$) ikinci mertebeden kinetik model kadar uyum göstermediği görülmektedir. Buradan yalancı birinci mertebeden kinetik modelin adsorpsiyonun denge durumunu açıklamada yetersiz kaldığı sonucu çıkarılmıştır.

Tanecik içi difüzyon modeli için çizilen $t^{1/2}-q_t$ grafiği (Şekil 6(d)) eğimi birbirinden farklı üç doğru içermektedir. Bu da adsorpsiyonu birden fazla işlemin etkilediğine işaret etmektedir. İkinci doğru tanecik içi difüzyonu temsil etmektedir. Grafikten elde edilen sabitler de Tablo 5'te verilmiştir. Eğer hız kontrol basamağı sadece tanecik içi difüzyon ise, doğrunun orijinden geçmesi gerekmektedir. Eğer geçmiyorsa hız kontrol işlemi yalnızca tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edilemez, hızlı ilk kısımdaki sınır tabaka difüzyonu da belli oranda kontrol etmektedir. Yani bu durumda tanecik içi difüzyon tek başına hız belirleyen basamak olamaz. Dolayısıyla tanecik içi difüzyon grafiği (2. doğru) orijinden geçmediğinden hızı belirleyen basamak sadece tanecik içi difüzyonla açıklanamamaktadır. Tanecik içi difüzyon modeli (Şekil 6(d)) ile üç farklı aşamanın her birinin adsorpsiyon verimine katkısına bakıldığında, adsorpsiyonun %43,8'i sınır tabaka difüzyonu (1.doğru) ile %10,2'si tanecik içi difüzyonla (2. doğru), %1'den az bir kısmı ise denge durumunda (3. doğru) gerçekleşmektedir. Dolayısıyla başta sınır tabaka difüzyonu olmak üzere, adsorpsiyon hızı iki basamakla kontrol edilmektedir.



Şekil 6:

Sulu çözeltiden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon kinetiği: **a.** Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, **b.** yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, **c.** yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, **d.** tanecik içi difüzyon modeli (Başlangıç pH'ı: 7,0; başlangıç MM kons.: 520 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm)

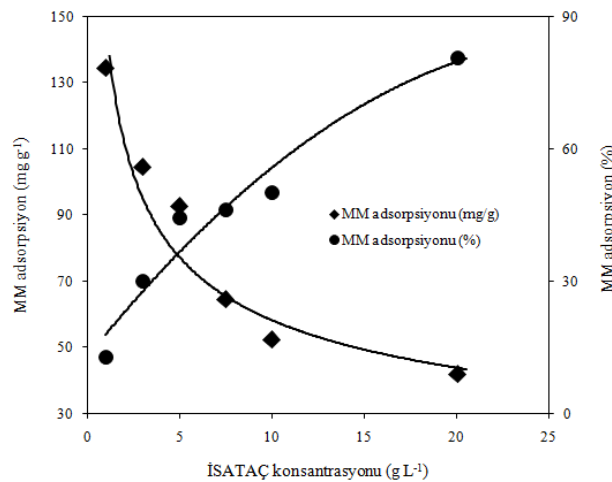
Tablo 5. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

İSATAÇ (g L ⁻¹)	q_e (den) (mg g ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik model			İkinci mertebeden kinetik model		
		q_e (hes) (mg g ⁻¹)	k_1 (dak ⁻¹)	r^2	q_e (hes) (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	r^2
		14,40	0,004	0,907	56,8	0,001	0,999
		Tanecik içi difüzyon model					
5,0	56,4	k_{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})		C (mg g ⁻¹)		r^2	
		0,392		45,5		0,954	

3.2.3. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Metilen mavisi adsorpsiyonuna İSATAÇ miktarının etkisini incelenmiş, elde edilen sonuçlardan İSATAÇ konsantrasyonuna karşı MM adsorpsiyonu grafiği çizilmiş artan İSATAÇ miktarıyla % MM adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan MM miktarında düşme gözlenmiştir (Şekil 7).

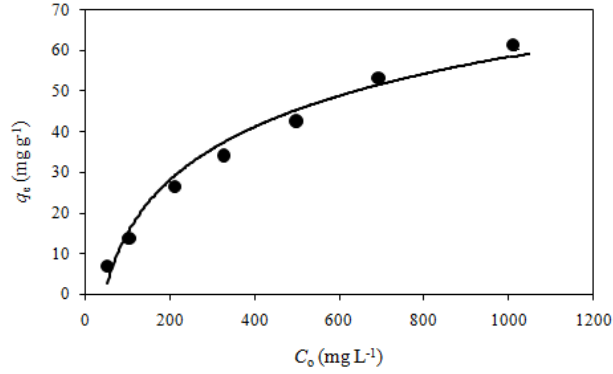
Bu düşüşler ilk sebebi, sabit MM konsantrasyonunda artan İSATAÇ miktarının, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış bölgelerin oluşumuna yol açması, ikincisi ise yüksek miktardaki İSATAÇ taneciklerinin toplanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açacağından İSATAÇ'ın adsorpsiyon kapasitesinin azalmasıdır.

**Şekil 7:**

Sulu çözeltilerden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1045 mg L⁻¹; başlangıç pH'i: 7,0; İSATAÇ miktarları: 10, 30, 50, 75, 100, 200 mg; çalkalama süresi: 4,0 saat; tanecik boyutu: < 74 µm)

3.2.4. Adsorpsiyona Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermleri

MM adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisini araştırmak üzere sabit miktarda İSATAÇ (7,5 g L⁻¹) ile 50–1000 mg L⁻¹ aralığında bir seri MM çözeltileri optimum şartlarda muamele edilmiştir. Veriler ışığında çizilen $C_0 - q_e$ grafiği (Şekil 8), başlangıçta adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğunu, daha sonra artışın yavaşladığını göstermektedir.



Şekil 8:

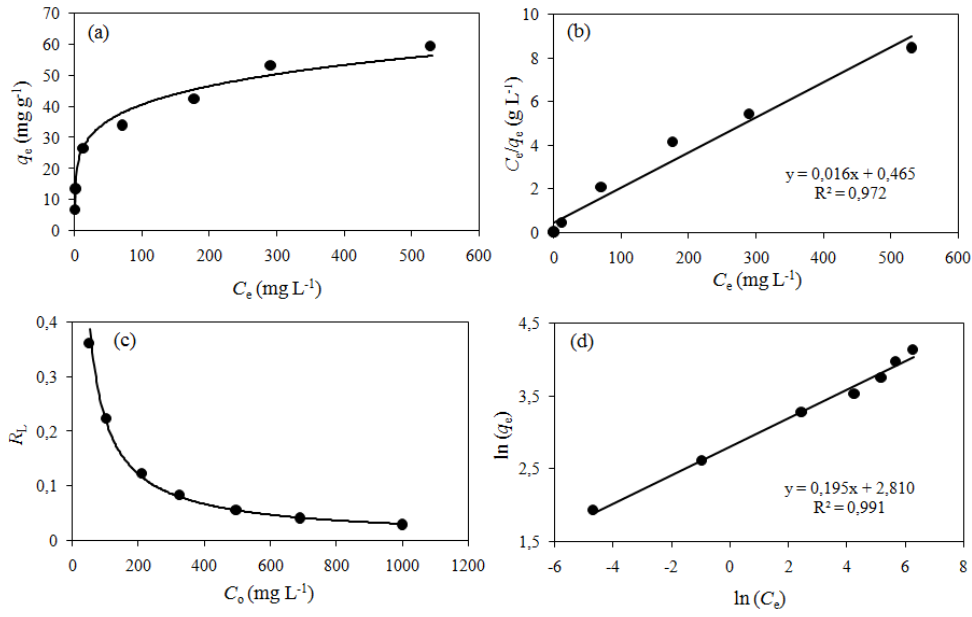
İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç pH'i: 7,0; başlangıç MM kons.: 50–1000 mg L⁻¹; İSATAÇ miktarı: 7,5 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm, çalkalama süresi: 4,0 saat)

Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için kullanılan en yaygın iki izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Bu izoterm modelleri dengede çözeltide kalan adsorbat molekülleri (C_e) ile adsorban üzerinde tutunan adsorbat molekülleri (q_e) arasında bir ilişki kurarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaktadırlar.

İzoterm için çizilen C_e ' ye karşı q_e grafiği bir temel teşkil etmekte ve çözeltide adsorplanmadan kalan miktarla (mg L⁻¹) adsorban üzerinde adsorplanan (mg g⁻¹) miktar arasında doğrusal olmayan bir ilişki kurmaktadır (Şekil 9(a)). Homojen yüzeylerde gerçekleşen tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Langmuir izoterm modeli için C_e ' ye karşı q_e grafiği adsorpsiyonda başlangıçta hızlı bir artışı ve hemen sonra dengenin kurulmasını ön görmektedir. Bu anlamda İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için C_e ' ye karşı q_e grafiği Langmuir modele uyumlu gibi görünmektedir. Heterojen yüzeylerde gerçekleşen çok tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Freundlich izoterm modeli için C_e ' ye karşı q_e grafiği, adsorpsiyonun başında hızlı bir artışın oluştuğunu ve daha sonra artış hızının yavaşladığını, ancak ikinci tabaka adsorpsiyonu anına kadar az da olsa adsorpsiyonda yine bir artışın olduğunu ön görmektedir. Çoklu tabaka adsorpsiyonu genelde gazların adsorpsiyonunda görülürken sulu çözeltiden organik ve inorganik türler için tek tabakalı adsorpsiyon gözlenmektedir. Bu anlamda C_e ' ye karşı q_e grafiğine bakıldığında Freundlich izoterm modeliyle de uyumlu görünmektedir.

Doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich modellerinin kullanımı sonuçların daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Şekil 9(b) ve (d) İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerini göstermektedir. r^2 değerlerine bakıldığında verilerin Freundlich modeline daha yüksek korelasyonla uyduğu görülmektedir ($r^2=0,991$). Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi olan ve adsorpsiyonun uygunluğunu tanımlayan R_L değerleri de hesaplanmış ve Şekil 9(c)'deki C_e 'a karşı R_L grafiği çizilmiştir. R_L değerlerinin 1'den çok küçük olması artan başlangıç MM konsantrasyonuyla daha da düşmesi İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun son derece uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

MM'nin İSATAÇ üzerinde maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesine (q_{maks}) bakıldığında (Tablo 6) 62,5 mg g⁻¹ (0,195 mmol g⁻¹) olduğu görülmektedir. Tablo 7'de literatürde MM adsorpsiyonu için kullanılan çeşitli adsorbanların maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitelerini (q_{maks}) gösterilmektedir.

**Şekil 9:**

Dengedeki MM molekülleri ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM molekülleri arasındaki ilişki: **a.** C_e 'ye karşı q_e grafiği, **b.** Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, **c.** C_o 'a karşı R_L grafiği, **d.** Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 50–1000 mg L⁻¹; başlangıç pH'i: 7,0; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)

Tablo 6. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

İSATAÇ (g L ⁻¹)	Langmuir sabitleri					Freundlich sabitleri			
	q_{maks}		b		r^2	K_f		n	r^2
	(mmol g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(L mmol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mmol g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)		
7,5	0,195	62,50	10,88	0,034	0,972	0,052	16,62	5,1	0,991

Tablo 7. Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Alg biyokütle	1,0	6,00	Sarat Chandra ve diğ., 2014
Pirinç kabuğu aktif karbonu	10,0	9,83	Sharma ve Uma, 2010
NaOH ile aktifleştirilmiş diatomit	5,0	27,86	Jian ve diğ., 2013
Hurma ağacı yaprağı	10,0	43,10	Gouamid ve diğ., 2013
Sarı çarkıfelek meyvesi	10,0	44,70	Pavan ve diğ., 2008
İSATAÇ	7,5	62,50	Bu çalışma
Modifiye montmorillonit kil	2,0	69,11	Cottet ve diğ., 2014

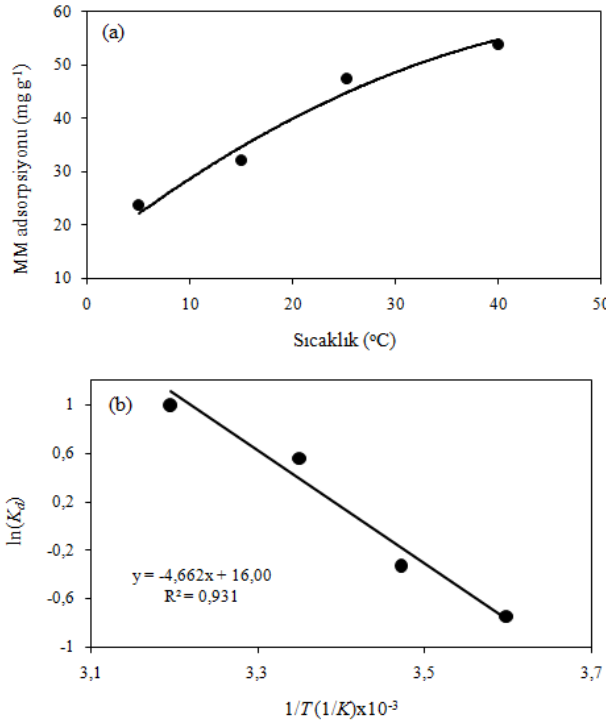
Fındık kabuğu	10,0	76,30	Ferrero, 2007
Doğal paligorskit (asbest)	2,0	77,92	Zhang ve diğ., 2015
Polidopamin mikroküreler	0,5	88,89	Fu ve diğ., 2015

3.2.5. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık değişimleri adsorpsiyonu etkileyen dolayısıyla incelenmesi gereken önemli bir parametredir. Bu amaçla farklı sıcaklıklarda İSATAÇ üzerinde adsorplanmış MM miktarları hesaplanmıştır. Çizilen Sıcaklık–MM miktarı grafiğine bakıldığında, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 10(a)).

Sıcaklığın artışıyla çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbat moleküllerinin dış sınır tabakasından adsorban taneciklerinin iç gözeneklerine doğru difüzyon hızında bir artış olmaktadır. Çözelti sıcaklığının artışı adsorpsiyon hızını, dolayısıyla İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM miktarını artırmaktadır.

Sıcaklık değişimi ile belirlenebilen termodinamik parametreler; ΔG , ΔS ve ΔH 'nin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafiği çizilmiştir (Şekil 10(b)). Grafikten hesaplanan değerler Tablo 8'de verilmiştir. Tablodaki ΔG değerlerine bakıldığında, 5 ve 15 °C hariç artan sıcaklıkla değerler negatif olmaktadır. Dolayısıyla bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için toplam entalpi değişimi de $38,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kimyasal adsorpsiyon için ΔH değerinin $21,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha büyük olduğu düşünüldüğünde, İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun daha çok kimyasal bir işlemle yürüdüğü düşünülmektedir.



Şekil 10:

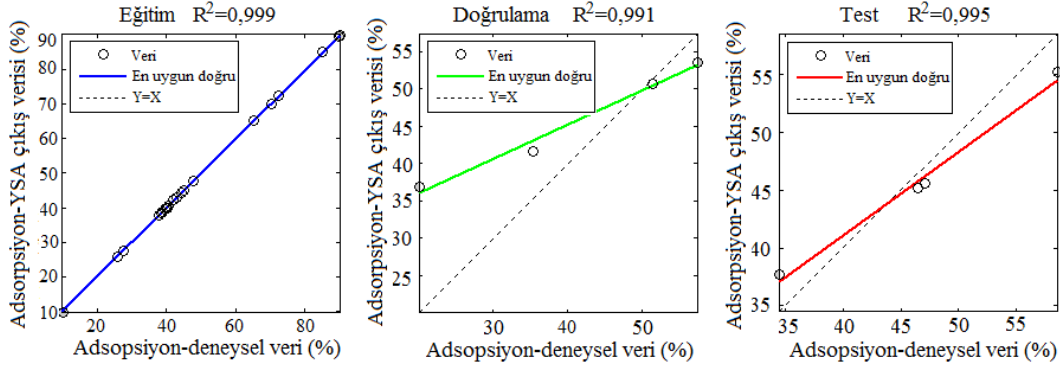
a. Sulu çözeltiden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, **b.** Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 550 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7,0; seçilen sıcaklık aralığı: 5–40 °C; İSATAÇ miktarı: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$, çalkalama süresi: 4,0 saat)

Tablo 8. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T (K)	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (j mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
278	0,47	1.732		
288	0,68	0.925	133,05	38,76
298	1,92	-1.613		
313	2,69	-2.580		

3.3. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 12 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) 0,00000028 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,999, doğrulama veri kümesi için 0,991 ve test veri kümesi için 0,995 olduğu belirlenmiştir (Şekil 11).

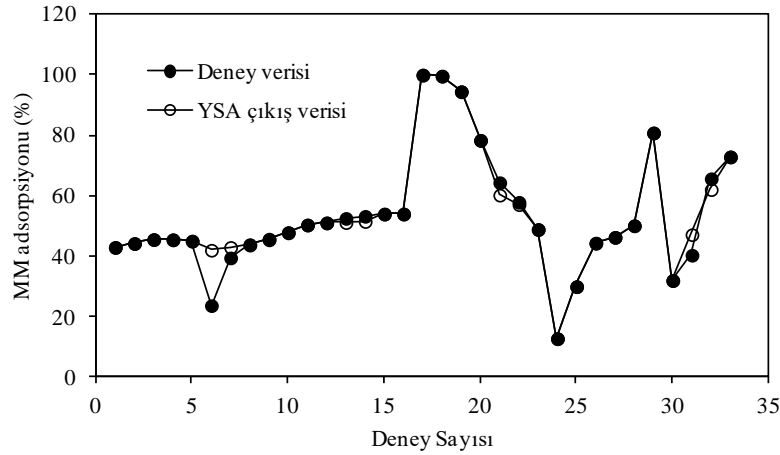
**Şekil 11:**

İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 9'daki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut MM adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 12'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 9. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0 – 20,0
Başlangıç MM konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	51,8 – 1197,7
Başlangıç pH'sı	2,0 – 10,0
Sıcaklık (°C)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 24,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	12,9 – 99,9



Şekil 12:

İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

4. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında elde edilen bazı önemli sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında İSATAÇ'ın sabit karbon ve uçucu madde miktarlarının düşük, kül miktarının ise yüksek oluşu yapısının daha çok inorganik içeriğe sahip olduğunu göstermiştir. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde düşük C içeriği İSATAÇ'ın inorganik yapıda olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyondan önce çekilen SEM fotoğraflarıyla adsorbanın mikroyapı incelemesi yapılmış ve adsorbanın değişen büyüklüklerde topaklanmış, köşeli ve yapraksı tanecikler içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarında İSATAÇ yüzeyinin oldukça pürüzlü ve girinti çıkıntılara sahip olduğu, yüzeyde gözenek yapılarının ve kanalların fazla olmadığı görülmüştür. MM'yi adsorpladığı düşünülen İSATAÇ'ın FT-IR spektrumlarına bakıldığında geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyondan sonra fonksiyonel grupların bir kısmı adsorbat iyonları ile işgal edildiğinden geçirgenlik değerleri azalmıştır. Azalan bu değerler sulu çözeltiden kirletici türlerin İSATAÇ üzerinde adsorplandığının bir kanıtıdır. Ayrıca MM adsorpsiyonundan sonra alınan IR spektrumunda İSATAÇ'ın IR spektrumuna ilaveten MM'nin varlığına işaret eden ilave pikler gözlenmiştir. İSATAÇ'ın mineralojik yapısı XRD metodu ile kalitatif olarak belirlenmiş ve İSATAÇ'ın kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerini yoğun olarak içerdiği görülmüştür. XRF analizi sonucu İSATAÇ'ın ana bileşenlerinin %52,50 oranında SiO₂, % 17,70 oranında Al₂O₃, % 7,30 oranında Fe₂O₃ olduğu görülmüştür. DTA-TGA teknikleri ile İSATAÇ'ın termal davranışı izlenmiş ve termel kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür.

- İSATAÇ üzerinde bu kirletici türün adsorpsiyonu için optimum başlangıç pH değeri 7,0, adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi 4,0 saat olarak belirlenmiştir. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunu Freundlich izoterm modeli temsil etmiştir. Langmuir izoterm modelinden elde edilen İSATAÇ'ın MM'yi maksimum adsorplama kapasitesi ise 62,50 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, İSATAÇ'ın bir çok adsorbandan daha yüksek performans gösterdiği görülmüştür. Sulu çözeltiden İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiş adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmüştür. ΔH değerlerinin pozitif çıkması, İSATAÇ üzerinde bu kirletici türlerin adsorpsiyon davranışının endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

• Yapay Sinir Ağları (YSA) yaklaşımı ile bazı deneysel parametrelerin İSATAÇ üzerinde Metilen Mavisini (MM) adsorpsiyonuna etkileri göz önüne alınarak Yapay Sinir Ağı (YSA) modeli geliştirilmiştir. Gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 12 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama, test veri kümesi için R^2 değerlerinin 1'e çok yakın, ortalama karesel hata (MSE) değerlerinin çok küçük ve modelin tahmin ettiği çıkış verileriyle deneysel verilerin uyum içerisinde oluşu geliştirilen bu YSA modelinin söz konusu kirletici tür için İSATAÇ üzerindeki adsorpsiyonunu temsil ettiğini göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, İSATAÇ ile atık suların Metilen Mavisini (MM)'nin uzaklaştırılmasında hiçbir fiziksel ve kimyasal aktifleştirme gereksiz bir adsorban olarak kullanılabilmesi görülmüştür. Arıtma tesisleri için kimyasal içerikli ve Katı Atıkların Kontrol Yönetmeliğine göre bertaraf edilmesi zorunlu İSATAÇ gibi atıkların işlenmesi ve bertaraf edilmesi gittikçe büyüyen bir problem haline gelmiştir. Uygun koşullarda depo edilemediklerinde ya da direkt olarak alıcı ortamlara deşarj edildiklerinde bazı çevre sorunlarına yol açmaktadırlar. Atık bir madde olan İSATAÇ'ın arıtım aşamalarının kaçınılmaz bir yan ürünü olmasından dolayı sıfır maliyetinin oluşu ve kolay elde edilişi onu kullanışlı bir adsorban yapmaktadır. Bu atıkların hammadde değeri göz önüne alındığında Türk ekonomisinin gereksinimi olan malzemelerin üretilmesinde İSATAÇ gibi atıkların yeniden değerlendirilmesi (geri dönüşüm) önem kazanmaktadır. Ayrıca atıkların işlenip tekrar ekonomiye kazandırılması insan ve çevre sağlığını koruma açısından da son derece önemlidir. Ekonomik değeri olmayan İSATAÇ'ın atık suların arıtımında bir adsorban olarak kullanımıyla içme suyu arıtma tesislerinin bir külfetten kurtarılması, ekonomiye yeni bir adsorbanın kazandırılması ve önemli bir çevre sorununun çözümüne yardımcı olunması bu çalışmayı anlamlı kılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Adbulkarim, M. ve Al-Rub, F. A. (2004) Adsorption of Lead İons from Aqueous Solution onto Activated Carbon and Chemically-Modified Activated Carbon Prepared from Date Pits, *Adsorption Science Technology*, 22(2), 119-134. doi:10.1260/026361704323150908
2. Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.-J. ve Gaspard, S. (2009) Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1029–1039. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.133
3. Amini, P. (2012) Stenotaphrum Secundatum (Walter) Kuntze ile Kurulu Çim Alanlarda Kapak Malzemesi Olarak İçme Suyu Arıtma Çamuru Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
4. Ayyappan, R., Carmalin-Sophia, A., Swaminathan, K. ve Sandhya, S. (2005) Removal of Pb(II) from Aqueous Solution using Carbon Derived from Agricultural Wastes, *Process Biochemistry*, 40, 1293-1299. doi:10.1016/j.procbio.2004.05.007
5. Babatunde, A. O. ve Zhao, Y. Q. (2007) Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management: An International Review of Beneficial Reuses, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 2, 129-164. doi:10.1080/10643380600776239
6. Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M. ve Addou, A. (2008) Methylene Blue and İodine Adsorption onto An Activated Desert Plant, *Bioresource Technology*, 99, 8441–8444. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.053
7. Collins, G.L. and Jameson, G.J. (1972) Experiments on the Flotation of Fine Particles, The Influence of Particle Size and Charge, *Colloid and Surface Chemistry Pure Applied Chemistry*, 31, 578. doi:10.1016/0009-2509(76)87019-4

8. Cottet, L., Almeida, C.A.P., Naidek, N., Viante, M.F., Lopes, M.C. ve Debacher N.A. (2014) Adsorption Characteristics of Montmorillonite Clay Modified with Iron Oxide with Respect to Methylene Blue in Aqueous Media, *Applied Clay Science*, 95, 25–31. doi:10.1016/j.clay.2014.03.023
9. Çağlar, N., Garip, Z. Ş., ve Pala, M. (2010) Neural Network Based Seismic Assessment Model for Existing Reinforced Concrete Buildings, *9th International Congress on Advances in Civil Engineering*, Eylül, Trabzon, Bildiriler Kitabı: 27-30.
10. Daliakopoulos, I.N., Coulibaly, P. ve Tsanis, I.K. (2005) Groundwater Level Forecasting using Artificial Neural Networks, *Journal of Hydrology*, 309, 229–240. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.12.001
11. Demirbas, E., Kobya, M. ve Sulak, M. T. (2008) Adsorption Kinetics of A Basic Dye from Aqueous Solutions onto Apricot Stone Activated Carbon, *Biosource Technology*, 99, 5368-5373. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.019
12. Dubinin, M.M., Gregg, S.J., Sing, K.S.W. ve Stoeckli, H.F. (1979) In Characterisation of Porous Solids, Society of Chemical Industry.
13. Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P.G. ve Yang, L. (2011) Basic Dye Adsorption onto An Agro-Based Waste Material – Sesame Hull (*Sesamum Indicum L.*), *Bioresource Technology*, 102, 22, 10280–10285. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.090
14. Ferrero, F. (2007) Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison With Wood Sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 144–152. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.072
15. Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R. ve Xu, Q. (2015) Adsorption of Methylene Blue by a High-Efficiency Adsorbent (Polydopamine Microspheres): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 259, 53–61. doi:10.1016/j.cej.2014.07.101
16. Genç, N. (2005) Applicability of Agricultural By-product as Adsorbent in Wastewater Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 101-116.
17. Ghosh, D. ve Bhattacharyya, K.G. (2002) Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite, *Applied Clay Science*, 20, 295–300. doi:10.1016/S0169-1317(01)00081-3
18. Gouamid, M., Ouahrani, M.R. ve Bensaci, M.B. (2013) Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Date Palm Leaves, *Energy Procedia*, 36, 898 – 907. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.103
19. Gündoğdu, A. (2010) Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
20. Gürten, İ. I. (2008) Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
21. Issabayeva, G., Aroua, M. K. ve Sulaiman, N. M. N. (2006) Removal of Lead from Aqueous Solutions on Palm Shell Activated Carbon, *Biosource Technology*, 97, 18, 2350-2355. doi:10.1016/j.biortech.2005.10.023
22. İpek, B. (2014) Kadmiyum(II) ve Nikel(II) İyonlarının Karayosunu (*Homalothecium Sericeum*) Üzerinde Adsorpsiyonla Su ve Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

23. Jian, Z., Qingwei, P., Meihong, N., Haiqiang, S. ve Na, L. (2013) Kinetics and Equilibrium Studies from the Methylene Blue Adsorption on Diatomite Treated with Sodium Hydroxide, *Applied Clay Science*, 83–84, 12–16. doi:10.1016/j.clay.2013.08.008
24. Jiang, M-Q., Wang, Q-P., Jin, X.Y. ve Chen, Z.L. (2009) Removal of Pb(II) from Aqueous Solution using Modified and Unmodified Kaolinite Clay, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 332-339. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.092
25. Kayranlı, B., 2001. İçme Suyu Arıtma Tesisi Çamurlarının Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Koagülant Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
26. Li, W. C. ve Zhao, Y. Q. (2010) Phosphorus Immobilization in Al-Drinking Water Treatment Sludge (Al-DWTS) and Soil Under Laboratory Conditions, Centre of Water Resources Research, School of Architecture, Landscape and Civil Engineering, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland.
27. Luo, X. ve Zhang, L. (2009) High Effective Adsorption of Organic Dyes on Magnetic Cellulose Beads Entrapping Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 340–347. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.009
28. Marsh, H. ve Rodriguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books.
29. Metcalf ve Eddy (2003) *Wastewater Engineering : Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, 4th ed., Boston.
30. Miller, J.N. ve Miller, J.C. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education. Çeviri: Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri, Çeviri Ed.: Uyanık, A., 2008. İlke Yayınevi, Ankara.
31. Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. ve Das, S. K. (2009) Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions on Activated Alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, 14-26. doi:10.1016/j.jcis.2009.01.003
32. Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A. (2009) Removal of Copper from Aqueous Solutions by Adsorption onto Chesnut Shell and Grapeseed Activated Carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1118-1125. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.148
33. Öztemel, E. (2003) *Yapay Sinir Ağları*, Papatya Yayıncılık, İstanbul.
34. Öztürk, N. (2014) İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurunun Sulu Çözeltilerden Bazı Kirlenici Türlerin Adsorpsiyonla Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
35. Öztürk, N., Şentürk, H. B., Gündoğdu, A. ve Duran, C. (2018) Modeling of Co(II) adsorption by artificial bee colony and genetic algorithm, *Membrane Water Treatment*, 9, 363 – 371. doi:10.12989/mwt.2018.9.5.363
36. Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P. ve Mazzocato, A.C. (2008), Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 703–712. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.023
37. Ponnusami, V., Madhuram, R., Krithika, V. ve Srivastava, SN. (2008) Effects of Process Variables on Kinetics of Methylene Blue Sorption onto Untreated Guava (*Psidium guajava*) Leaf Powder: Statistical Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 140-609. doi:10.1016/j.cej.2007.11.003

38. Rafatullah, M., Sulaimana, O., Hashima, R. ve Ahmadb, A. (2010) Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047
39. Razali, M., Zhao, Y. Q. and Bruen, M. (2007) Effectiveness of a Drinking-Water Treatment Sludge in Removing Different Phosphorus Species from Aqueous Solution, *Separation and Purification Technology*, 55, 300–306. doi:10.1016/j.seppur.2006.12.004
40. Sarat Chandra, T., Mudliar, S.N., Vidyashankar, S., Mukherji, S., Sarada, R., Krishnamurthi, K. ve Chauhan, V. S. (2014) Defatted Algal Biomass as a Non- Conventional Low- Cost Adsorbent: Surface Characterization and Methylene Blue Adsorption Characteristics, *Bioresource Technology*, 184, 395–404. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.018
41. Sharma, Y.C. ve Uma (2010) Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon, *Journal of Chemical Engineering Data*, 55, 435–439. doi:10.1021/je900408s
42. Srivastava, V. C., Mall, I. D. ve Mishra, I. M. (2008) Adsorption of Toxic Metal Ions onto Activated Carbon Study of Sorption Behaviour Through Characterization and Kinetics, *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1269-1280. doi:10.1016/j.cep.2007.04.006
43. TSE CEN ISO/TS 17892-2/AC (2007) Geoteknik Etüt ve Deneyle- Zemin Laboratuvar Deneyle- Bölüm 2: İnce taneli zeminde yoğunluk tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
44. TS ISO 1171 (2006) Katı Mineral Yakıtlar-Kül Miktarı Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
45. TS ISO 11465 (1997) Toprak Kalitesi - Kütle Esasına Göre Kuru Madde ve Su Muhtevasının Tayini - Gravimetrik Metot, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
46. TS 711 ISO 562 (2002) Taş Kömürü ve Kok - Uçucu Madde Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
47. Vucurovic', V.M., Razmovski, R.N. ve Tekic, M.N. (2012) Methylene Blue (Cationic Dye) Adsorption onto Sugar Beet Pulp: Equilibrium Isotherm and Kinetic Studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 108–111. doi:10.1016/j.jtice.2011.06.008
48. Yang, Y., Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Wang, L., Ren, Y. X. ve Han, Y. (2006) Characteristics and Mechanisms of Phosphate Adsorption on Dewatered Alum Sludge, *Separation and Purification Technology*, 51, 2, 193-200. doi:10.1016/j.seppur.2006.01.013
49. Yavuz, S. ve Deveci, M. (2013) İstatiksel Normalizasyon Tekniklerinin Yapay Sinir Ağın Performansına Etkisi, Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 40, 167-187.
50. Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. ve Dogu, T. (2008) Dynamic Analysis of Sorption of Methylene Blue Dye on Granular and Powdered Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144, 400–406. doi:10.1016/j.cej.2008.02.009
51. Yetilmezsoy, K. ve Demirel, S. (2008) Artificial Neural Network (ANN) Approach for Modeling of Pb(II) Adsorption from Aqueous Solution by Antep Pistachio (*Pistacia Vera L.*) Shells, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1288–1300. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.092
52. Zhang, Y., Wang, W., Zhang, J., Liu, P. ve Wang, A. (2015) A Comparative Study about Adsorption of Natural Palygorskite for Methylene Blue, *Chemical Engineering Journal*, 262, 390–398. doi:10.1016/j.cej.2014.10.009

53. Zhao, Y. Q., Razalı, M., Babatunde, A. O., Yang, Y. ve Bruen, M., 2007. Reuse of Aluminium-based Water Treatment Sludge to Immobilize a Wide Range of Phosphorus Contamination: Equilibrium Study with Different Isotherm Models, Centre of Water Resources Research, School of Architecture, Landscape and Civil Engineering, University College Dublin, Earlsford Terrace, Dublin 2, Ireland.
54. Zhou, Y.F. ve Haynes, R. J. (2011) Removal of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from Aqueous Solutions using Alum-Derived Water Treatment Sludge, *Water Air and Soil Pollution*, 215, 631-643. doi:10.1007/s11270-010-0505-y
55. Zong, G.X., Hou Chen, Qu, R.J., Wang, C.H. ve Ji, N.Y., 2011. Synthesis of polyacrylonitrile-grafted cross-linked N-chlorosulfonamidated polystyrene via surface-initiated ARGET ATRP, and use of the resin in mercury removal after modification, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 614–621. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.043

