

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ÇEVRESEL KİRLİLİK GİDERİMİNDE NANOKİL TAKVİYELİ
POLİMERİK KOMPOZİT KULLANIMI**

Burak Nail TAŞKIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Muharrem İNCE**

TUNCELİ-2022

T.C.
MUZTUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRESEL KİRLİLİK GİDERİMİNDE NANOKİL TAKVİYELİ
POLİMERİK KOMPOZİT KULLANIMI

Burak Nail TAŞKIN
210160004

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Muharrem İNCE

TUNCELİ-2022

T.C.
MUZNUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRESEL KİRLİLİK GİDERİMİNDE NANOKİL TAKVİYELİ
POLİMERİK KOMPOZİT KULLANIMI**

Burak Nail TAŞKIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Bu tez 26/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza

İmza

İmza

Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
(Munzur Üniversitesi)

Prof. Dr. Muharrem İNCE
(Munzur Üniversitesi)

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
(Kırklareli Üniversitesi)

BAŞKAN

DANIŞMAN

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmemiştir.

Proje No:

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı "Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu"ndaki hükümlere tabidir.

26/05/2022

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza

Burak Nail TAŞKIN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Muharrem İNCE'ye yardımları ve yol göstermeleri için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans eğitim sürecince başarı ve başarısızlıklarım da daima yanımda olan kuzenim ve ev arkadaşlarım olan Mücahit OFLAZ ve Hacı Mehmet AYDOĞDU'ya çalışma boyunca bilgi ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE'ye, Araş. Gör. Burcu AYDOĞDU'ya, Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR'e, Dr. Öğr. üyesi Naim ASLAN'a, Tarık BAYDAR'a ayrıca maddi manevi desteğini desteklerini esirgemeyen tüm sevdiklerime ve canım aileme teşekkürü borç bilirim.

Burak Nail TAŞKIN
TUNCELİ-2022

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
RESİMLER LİSTESİ	X
SEMBOLLER LİSTESİ	XI
KISALTMALAR LİSTESİ	XII
ÖZET XIII	
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji	2
1.1.1. Nanoteknolojinin tarihçesi.....	3
1.1.2. Nanoteknolojinin uygulama alanları	5
1.1.3. Nanopartiküller.....	6
1.1.4. Nanopartiküllerin sentezi.....	7
1.1.5. Nanopartiküllerin karakterizasyonu	9
1.2. Kil.....	13
1.2.1. Kil mineralleri	14
1.3. Aljinat.....	16
1.4. Kompozit Malzemeler	17
1.5. Adsorpsiyon.....	19
1.5.1. Adsorpsiyon türleri.....	19
1.5.2. Adsorpsiyon izotermi.....	21
1.5.4. Adsorpsiyon kinetiği	24
1.5.5. Adsorpsiyon termodinamiği	25
1.6. Yanıt Yüzey Metodolojisi	26
2. MATERYAL VE METOT	29
2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	30
2.3. Nanokil Takviyeli Kompozit Malzemenin Sentezi	31
2.3.1. Nanokil malzemenin hazırlanışı	31
2.3.2. Nanokil takviyeli aljinat ile enkapsüle edilmiş malzemenin sentezi.....	33
2.3.3. Sulu çözeltiden ağır metal ve boyar madde uzaklaştırma çalışmaları.....	36
2.4. Ölçüm ve Kalibrasyon	44
2.5. Deneysel Çalışmaların Merkezi Kompozit Tasarımı	44
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
3.1. Nanokil Takviyeli Kompozit Malzemenin Karakterizasyonu.....	46
3.1.1. SEM-EDS analizleri	46
3.1.2. XRD analizleri	48
3.1.3. FT-IR analizleri	49
3.2. Nanokil Takviyeli Kompozit Malzemenin Ağır Metal Giderim Çalışmaları	51
3.2.1. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin Cu ²⁺ iyonları giderimi için uygun model seçimi.....	51

3.2.2. Nanokil kompozit malzemenin Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları	64
3.2.3. Nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin Cd^{2+} iyonlarının giderimi için uygun model seçimi	69
3.2.4. Nanokil kompozit malzemenin Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları	79
3.3. Nanokil Kompozit Malzemenin Boyar Madde Giderimi	84
3.3.1. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin EST boyar madde giderimi için uygun model seçimi	84
3.3.2. EST boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları .	94
3.3.3. Nanokil kompozit malzemenin MM boyar madde gideriminde uygun model seçimi	100
3.3.4. Nanokil kompozit malzemenin MM boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları	110
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	116
5. KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Nano ölçek boyutu ile ilgili örnekler	2
Şekil 1.2. Nanoteknolojinin uygulama alanları	6
Şekil 1.3. Nanopartiküllerin çeşitlikleri ve sahip oldukları özellikler.....	7
Şekil 1.4. Yukarıdan aşağıya ve Aşağıdan yukarıya sentez yönteminin şematik gösterimi	8
Şekil 1.5. Nanopartiküllerin farklı sentez yöntemleri	9
Şekil 1.6. Nanopartiküllerin analizi için kullanılan mikroskopik yöntemler	10
Şekil 1.7. Nanopartikül karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemler.....	11
Şekil 1.8. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda en çok kullanılan kromotografik yöntemler	12
Şekil 1.9. Kil minerallerinin farklı kristal yapısının gösterimi	15
Şekil 1.10. Kil minerallerinin farklı tabakalı yapıları	15
Şekil 1.11. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	16
Şekil 1.12. Sodyum aljinatın kimyasal yapısı	17
Şekil 1.13. Kompozit malzemelerin gruplandırılması.....	18
Şekil 1.14. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	18
Şekil 1.15. Fiziksel adsorpsiyon mekanizması.....	20
Şekil 1.16. Kimyasal adsorpsiyon mekanizması	20
Şekil 1.17. İyonik (Değişim) adsorpsiyon mekanizması	21
Şekil 1.18. Tam faktöriyel tasarımı	27
Şekil 1.19. Box-Behnken tasarımı.....	28
Şekil 1.20. Merkezi kompozit tasarımı	28
Şekil 2.1. Bağımsız değişken ve seviyelerinin uygulanma işlemi	38
Şekil 2.2. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarının uygulanması	42
Şekil 2.3. Ağır metal iyonları ve boyar madde adsorpsiyon kinetik çalışmalarının uygulanması	43
Şekil 2.4. Merkezi kompozit tasarımın akış şeması	45
Şekil 3.1. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin SEM görüntüsü	46
Şekil 3. 2. a) Cu^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzeme ve b) Cd^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzemenin SEM görüntüsü	47
Şekil 3.3. a) Nanokil takviyeli kompozit malzeme b) Cu^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzeme c) Cd^{2+} iyonları yüklü Nanokil takviyeli kompozit malzemenin EDS görüntüsü	48
Şekil 3.4. a) Nanokil, Cu^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzeme, Cd^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzemenin b) kombine nanokil, Nanokil takviyeli kompozit malzemenin Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile etkileşim XRD diyagramı	49
Şekil 3.5. FT-IR çizimleri a) boyar maddeler ve nanokil b) ağır metal ve nanokil FT-IR spektrumu	50
Şekil 3.6. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı.....	54
Şekil 3.7. Karıştırma süresi-pH'in etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	55
Şekil 3.8. Başlangıç derişimi-pH'in etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	56
Şekil 3.9. Karıştırma hızı-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	57
Şekil 3.10. Başlangıç derişimi-karıştırma süresi arasındaki iki faktörün etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği.....	57
Şekil 3.11. Karıştırma hızı-karıştırma süresi arasındaki etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği.....	58

Şekil 3.12. Karıştırma hızı-başlangıç derişimi süresi arasındaki iki faktörün etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	59
Şekil 3.13. Teşhis grafikleri optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için güç dönüşümü ve düzensizlik grafiği	60
Şekil 3.14. Cu^{2+} iyonları için merkezi kompozit tasarımı modelinin kübik gösterimi	61
Şekil 3.15. Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için istatikselsel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa şekilleri	62
Şekil 3.16. Optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği	62
Şekil 3.17. a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafiği	64
Şekil 3.18. a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı ikinci dereceden c) Parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemi	66
Şekil 3.19. Termodinamik çalışmasını grafiği ve denklemi	68
Şekil 3.20. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	72
Şekil 3.21. Sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	73
Şekil 3.22. pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	74
Şekil 3.23. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	74
Şekil 3.24. Teşhis grafikleri optimum koşullarda Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için güç dönüşümü ve düzensizlik grafiği	75
Şekil 3.25. Cd^{2+} iyonları için merkezi kompozit tasarım modelinin kübik gösterimi	77
Şekil 3.26. Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için istatikselsel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa grafikleri	77
Şekil 3.27. Optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği	78
Şekil 3.28. Cd^{2+} iyonlarının a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafiği ve denklemi	80
Şekil 3.29. Cd^{2+} iyonlarının a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı birinci dereceden c) parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemi	82
Şekil 3.30. Termodinamik çalışması model grafiği ve denklemi	83
Şekil 3.31. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	87
Şekil 3.32. Sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	88
Şekil 3.33. pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	89
Şekil 3.34. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	89
Şekil 3.35. Teşhis grafiklerinin optimum koşullarda EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için a) güç dönüşümü b) düzensizlik grafiği	90
Şekil 3.36. EST boyar maddesi için merkezi kompozit tasarım modelinin kübik gösterimi	92
Şekil 3.37. EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için istatikselsel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa şekilleri	92
Şekil 3.38. Optimum koşullarda EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği	93
Şekil 3.39. EST boyar maddesinin a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafikleri ve denklemleri	95
Şekil 3.40. EST'nin a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı ikinci dereceden c) Parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemi	97
Şekil 3.41. Termodinamik çalışması model grafiği ve denklemi	99
Şekil 3.42. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	103
Şekil 3.43. Sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	104
Şekil 3.44. pH-adsorban etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	105

Şekil 3.45. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	105
Şekil 3.46. Teşhis grafikleri optimum koşullarda EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için güç dönüşümü ve düzensizlik grafiği	106
Şekil 3.47. Metilen mavisi boyar maddesi için merkezi kompozit tasarım modelinin kübik gösterimi	108
Şekil 3.48. Metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılması için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa şekilleri	108
Şekil 3.49. Metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği	109
Şekil 3.50. a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafiği ve denklemi	111
Şekil 3.51. a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı ikinci dereceden c) Parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemi	113
Şekil 3.52. Termodinamik çalışması model grafiği ve denklemi.....	114



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Nanopartiküller için kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve ölçülen nitelikleri	13
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları	29
Tablo 2.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	30
Tablo 2.3. Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan denklemler	37
Tablo 2.4. Cu^{2+} iyonlarının giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri.....	39
Tablo 2.5. Cd^{2+} iyonlarının giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri	40
Tablo 2.6. EST. boyar maddesi giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri	40
Tablo 2.7. Metilen mavisi boyar maddesi giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri	41
Tablo 2.8. Ağır metal iyonları ve boyar madde için adsorpsiyon izoterm çalışması şartları	42
Tablo 2.9. Ağır metal iyonları ve boyar madde adsorpsiyon kinetik çalışması şartları.....	43
Tablo 2.10. Ağır metal iyonları ve boyar maddeler için termodinamik çalışma şartları	44
Tablo 3.1. Nanokil kompozit malzeme için ideal model seçimi.....	51
Tablo 3.2. Nanokil kompozit malzeme için uyumsuzluk testi	52
Tablo 3.3. Yanıt yüzey kuadratik model ANOVA sonuçları	52
Tablo 3.4. Kuadratik modelin istatistiksel özeti	53
Tablo 3.5. Kuadratik modelin Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında alt sınırları ve önem derecesi	60
Tablo 3.6. Olası çözüm önerileri	61
Tablo 3.7 . Cu^{2+} iyonları için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu	63
Tablo 3.8. Cu^{2+} iyonları için kuadratik modelin katsayıları	63
Tablo 3.9. İzoterm modellerinin katsayılarının sonuçları.....	65
Tablo 3. 10. Adsorpsiyon kinetik modellerin katsayıları sonuçları	67
Tablo 3.11. Adsorpsiyon termodinamik modelin katsayılar ve sonuçları	68
Tablo 3.12. Cd^{2+} iyonlarının giderimi için ideal model seçimi	69
Tablo 3.13. Olası modellerin uyumsuzluk testleri	70
Tablo 3.14. Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ANOVA değerleri	70
Tablo 3.15. Kuadratik modelin istatistiksel özeti	71
Tablo 3. 16. Kuadratik modelin Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında alt sınırları ve önem derecesi	75
Tablo 3.17. Olası çözüm önerileri	76
Tablo 3.18. Cd^{2+} iyonları için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu	78
Tablo 3.19. Cd^{2+} iyonları için kuadratik modelden elde edilen katsayılar	78
Tablo 3.20. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin katsayıları.....	80
Tablo 3.21. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kinetik modellerinin katsayıları.....	82
Tablo 3.22. Adsorpsiyon termodinamik modelin katsayılar ve sonuçları	83
Tablo 3.23. EST boyar maddesinin giderimi için ideal model seçimi.....	85
Tablo 3.24. EST boyar maddesinin olası modellerinin uyumsuzluk testi	85
Tablo 3.25. EST boyar maddesinin giderimi için kullanılan kuadratik modelin ANOVA değerleri	85
Tablo 3.26. Kuadratik modelin istatistiksel özeti	86
Tablo 3.27. EST gideriminde kullanılan kuadratik modelin sınırları ve önem derecesi	90
Tablo 3.28. Olası çözüm önerileri	91
Tablo 3.29. EST boyar maddesinin için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu	93

Tablo 3.30. EST için kullanılan kuadratik modelden elde edilen katsayılar	93
Tablo 3.31. İzoterm modellerinin katsayıları.....	95
Tablo 3.32. Adsorpsiyon kinetik modellerin katsayıları sonuçları	97
Tablo 3.33. Adsorpsiyon termodinamik model katsayıları.....	99
Tablo 3.34. MM boyar maddesi için ideal model seçimi	100
Tablo 3.35. Olası modellerin uyumsuzluk testi	101
Tablo 3.36. Metilen mavisi giderimi için kuadratik modelin ANOVA verileri	101
Tablo 3.37. Kuadratik modelin istatistiksel özeti	102
Tablo 3.38. Kuadratik modelin metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılmasında alt sınırları ve önem derecesi	106
Tablo 3.39. Olası çözüm önerileri	107
Tablo 3.40. Metilen mavisi boyar maddesinin için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu	109
Tablo 3.41. Metilen mavisi boyar maddesinin için kuadratik modelden elde edilen katsayılar.....	109
Tablo 3.42. İzoterm modellerinin katsayıları.....	111
Tablo 3.43. Adsorpsiyon kinetik modellerin katsayıları sonuçları	113
Tablo 3.44. Adsorpsiyon termodinamik model katsayıları.....	115

RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Kilin işlenme basamakları.....	32
Resim 2.2. Kilin etüvde a) kurutulmamış hali b) kurutulmuş hali.....	32
Resim 2.3. Kilin havanda a) öğütülmemiş hali b) öğütülmüş hali.....	33
Resim 2.4. Aljinat'ın a) homojen hali b) aljinat/nanokil homojen hali	34
Resim 2.5. Nanokil kompozit malzeme üretimindeki a) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde enkapsülasyonu b) süzme işlemi	34
Resim 2.6. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin boncuk formu	35
Resim 2.7. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin ortalama boncuk çapının ölçümleri .	36

SEMBOLLER LİSTESİ

b_T	: Temkin adsorpsiyon ısısı
C_0	: Başlangıç derişimi
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu
EST	: Eriokrom siyahı T.
K	: Kelvin sıcaklık birimi
K_1	: Yalancı birinci dereceden kinetik hız sabiti
K_2	: Yalancı ikinci dereceden kinetik hız sabiti
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_F	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
K_i	: Partikül içi difüzyon katsayısı hız sabiti
K_L	: Langmuir denge sabiti
K_T	: Temkin maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge sabiti
n_F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
q_e	: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
R	: İdeal gaz sabiti
R_L	: Langmuir düzeltme faktörü
V	: Çözelti hacmi
ΔH°	: Entalpi
ΔG°	: Gibbs serbest enerjisi
ΔS°	: Entropi
$^\circ C$: Santigrat sıcaklık birimi

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al	: Alüminyum
BBT	: Box-Behnken tasarımı
Ca	: Kalsiyum
CaCl₂	: Kalsiyum klorür
Cd	: Kadmiyum
Cu	: Bakır
Dk	: Dakika
EBT	: Eriochrome Black T.
EST	: Erikrom Siyahı T.
Fe	: Demir
FT-IR	Fourier transform infrared
Gr	: Gram
H₂O	: Su
HCl	: Hidroklorik asit
L	: Litre
M	: Molar
Mg	: Magnezyum
mg	: miligram
MKT	: Merkezi kompozit tasarımı
mL	: mililitre
MM	: Metilen mavisi
mm	: milimetre
Na	: Sodyum
NaOH	: Sodyum hidroksit
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
pH	: Asitlik derecesi
Rpm	: Karıştırma hızı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
t	: Zaman
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XPS	: X ışını fotoelektronu
XRD	: X ışını kırınımı
YYM	: Yüzey yanıt metodolojisi

ÖZET

Bu tez çalışmasında, nanokil takviyeli kompozit malzeme doğal aljinat polimeri kullanılarak sentezlendi. Nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin karakterizasyonu FT-IR, XRD ve SEM-EDS kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen aljinat-nanokil takviyeli nanokompozit malzemesi batch çalışmasıyla çevresel kirlilikler olan Cu^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının yanı sıra eriokrom siyahı T (EST) ve metilen mavisinin (MM) adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yanıt yüzey metodolojisi (YYM) ile kombine edilmiş bir merkezi kompozit tasarım (MKT) yaklaşımı kullanılarak kontrollü desorpsiyonu incelendi. Cu^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının yanı sıra EST ve MM'nin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon prosesine etki eden pH, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin optimum koşulları çalışılan her bir kirlilik için tespit edildi. Varyans analizi sonuçları sentezlenen kompozit malzemenin çalışılan çevresel kirliliklerin giderimi için kullanılmasındaki belirleme katsayılarının yüksek olduğunu tespit edildi. Ayrıca kullanılan metotların validasyonları Fisher testi, t-testi gibi çeşitli testlerle gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminin denge davranışı, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanarak test edildi. Langmuir izoterm modelinin Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için deneysel verilere en yakın uyumu sağlarken, EST için Temkin modelinin, MM için ise Freundlich Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere en yakın uyumu sağladığı gözlemlendi. En iyi uyumun sağlandığı modele göre, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının yanı sıra EST ve MM boyar maddelerinin sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 19.2 mg g^{-1} , 14.1 mg g^{-1} , 7.8 mg g^{-1} ve 3.38 mg g^{-1} olarak hesaplandı. Ayrıca, kinetik verileri değerlendirmek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve ayrıca parçacık içi difüzyon denklemi dahil olmak üzere farklı kinetik modeller uygulandı. Bu kirliliklerin gideriminde kinetik veriler ile yalancı ikinci-mertebeden denklem arasında önemli bir uyum olduğu tespit edildi. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin doğasının kendiliğinden ve endotermik olduğunu gösterdi. Desorpsiyon çalışmaları ve sentezlenen kompozit malzemenin tekrar kullanılabilirliği 0.5 M HCl kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen kompozit malzeme, sentetik çözeltilerden çevresel kirliliklerin giderimine başarıyla uygulandı.

Anahtar kelimeler: Nanokil, polimerik kompozit malzeme, karakterizasyon, optimizasyon, adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmaları

ABSTRACT

The Use of Nanoclay Reinforced Polymeric Composite for Environmental Pollution Removal

In this thesis, nanoclay reinforced composite material was synthesized using natural alginate polymer. Characterization of nanoclay reinforced composite material was performed using FT-IR, XRD and SEM-EDS. The synthesized nanoclay-reinforced nanocomposite material was used in batch study using a central composite design approach (CCD) combined with response surface methodology (RSM) for adsorption and desorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} ions, Eriochrome Black T (EBT) and Methylene Blue (MB) as environmental impurities. For the adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} ions as well as EBT and MB on nanoclay reinforced composite material, optimum conditions of variables such as pH, temperature and amount of adsorbent affecting the adsorption process were determined for studied each pollutant. The results of the analysis of variance were found to have high determination coefficients in the use of the synthesized composite material for the removal of the studied environmental pollutants. In addition, the validation of the methods was carried out with various tests such as Fisher's test and t-test. The equilibrium behavior of the adsorption process was tested by applying Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. It was observed that the Langmuir isotherm model provided the closest fit to the experimental data for Cu^{2+} and Cd^{2+} ions, while the Temkin model for EBT and the Freundlich Langmuir isotherm model for MB provided the closest fit to the experimental data. According to the model with the best fit, the maximum adsorption capacities of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions as well as EBT and MB dyestuffs were calculated as 19.2 mg g^{-1} , 14.1 mg g^{-1} , 7.8 mg g^{-1} and 3.38 mg g^{-1} , respectively. Also, different kinetic models were applied to evaluate the kinetic data, including pseudo-first-order equation, pseudo-second-order equation as well as intraparticle diffusion equation. It was observed that there is a significant agreement between the kinetic data and the pseudo-second-order equation in the removal of these impurities. Thermodynamic studies showed that the nature of the adsorption process is spontaneous and endothermic. Desorption studies and reusability of the synthesized composite material were performed using 0.5 M HCl. The synthesized composite material has been successfully applied to the removal of environmental pollutants from synthetic solutions.

Keywords: Nanoclay, polymeric composite material, characterization, optimization, adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies

1. GİRİŞ

Su kirliliği dünyanın en önde gelen çevresel sorunlarından biridir. Doğal kaynakların hızlı bir şekilde kirlenmesi dünyada sürdürülebilirliği ve gelecek nesilleri tehdit eden ve öncelikli ele alınması gereken bir problemdir. Sanayileşmenin hızla artması, arıtılmış veya yetersiz şekilde arıtılmış atık suların deşarjı nedeniyle kısıtlı olan su kaynakları hızla kirlenmektedir. Geleneksel arıtma yöntemleri koagülasyon/flokülasyon, iyon değişimi, oksidasyon, adsorpsiyon, membranlar, çökeltme, elektro çökeltme, ileri oksidasyon prosesleri, ultrafiltrasyon arıtma teknolojilerinde kullanılan yöntemlerdir. Geleneksel atık su arıtma teknolojileri doğru kullanılamaması ve uygun maliyetli olmaması sebebiyle arzu edilen deşarj standartlarına ulaşamamıştır (Nasrollahzadeh ve ark., 2021).

Dünyada artan su ihtiyacında dolayı bu geleneksel teknolojilerin geliştirilmesi son derece önemlidir. Nanoteknolojinin son yıllarda hızlı gelişmesiyle, özellikle son yirmi yılda nanoteknoloji bilim ve teknolojinin neredeyse bütün alanlarında uygulamalarıyla büyük önem kazanmıştır. Çevredeki su kirleticilerinin uzaklaştırılması için çeşitli nanomalzemeler hazırlanmış ve kullanılmıştır. Su kalitesini arttırmak için nanoteknolojide meydana gelen ortaya koyduğu olumlu gelişmeleri göz önüne alarak ekonomik ve kolay uygulanabilir farklı nanomalzemeler adsorpsiyon yoluyla yönetimi için malzemeler geliştirilmelidir. Nanomalzemeler geliştirilmesi teşvik edilerek küresel bir problem olan su kirliliği için yeni ve pratik çözümler sunulmalıdır. Gözenek boyutlarının küçük ve aktif yüzeylere sahip olmaları gibi özellikler nanoadsorbanların su kirleticilerinin uzaklaştırılmasında kullanımı için önemli avantajlardır. Ekonomik ve sürdürülebilir çevre uygulamaları için yeni nanoadsorbanlar geliştirilmelidir. Geniş yüzey alanı, önemli kimyasal reaktivite, daha düşük maliyet ve güç tüketimi gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlayan çok işlevli ve benzersiz birçok özelliğe nano yapılardan etkin şekilde yararlanılabilir (Santhosh ve ark., 2016; Sahu ve ark., 2019).

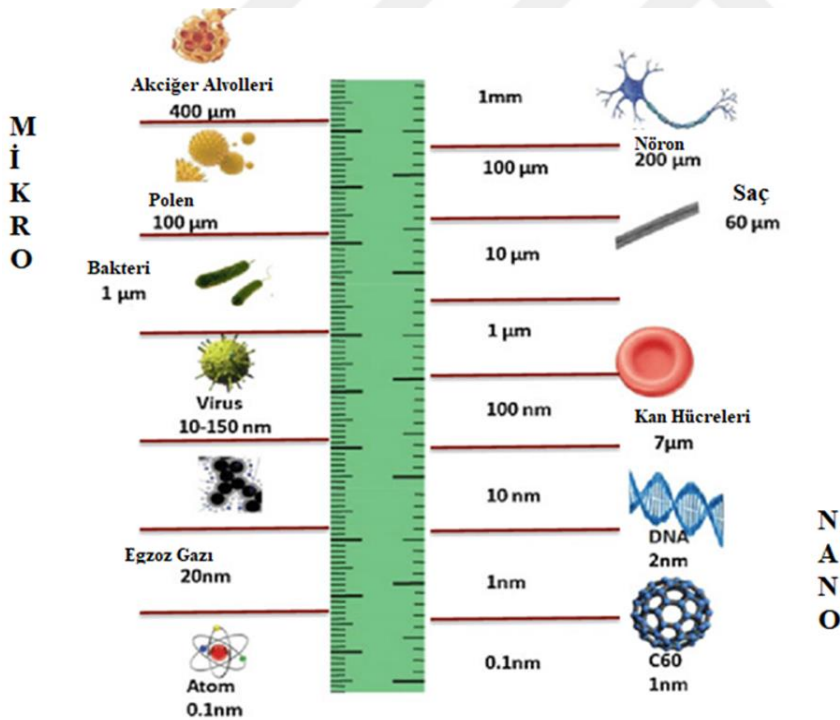
Bu tez çalışmasında çevresel kirliliklerin (ağır metal ve boyar maddeler) uzaklaştırılması için nanokil takviyeli doğal bir polimer olan aljinat ile enkapsüle edilen malzeme geliştirilmiş ve adsorpsiyon için kullanılmıştır. Geliştirilen malzemenin çevresel kirlilikleri giderim potansiyeli değerlendirilmiştir. Üretilen malzeme çevre ve mikroorganizmalara zararsız biyoyumlu bir malzemedir. Ayrıca, çevresel kirliliklerin sulu ortamdan gideriminde proses değişkenleri yüzey yanıt metodolojisi ile optimize edilmiş ve

global çözüm önerilerinde bulunulmuştur. Bu yönüyle bu çalışma diğer benzer çalışmalardan üstün olup daha az kimyasal ve çevreci bir yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

1.1. Nanoteknoloji

Nano kelimesi, Yunanca “nanos” kelimesinden türemiş olup “cüce” anlamına gelmektedir. Bilimsel bir ölçü birimi olan nano herhangi bir fiziksel büyüklüğünün milyarda biri anlamında kullanılmakta olup 1 nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) metrenin milyarda birini ifade etmektedir (Özdoğan ve ark., 2006).

Nanometrenin büyüklüğünü zihninizde canlandırmak gerekirse yaklaşık insanın saç teli kalınlığının yüz binde biri yaklaşık 100.000 nanometreye denk gelmektedir. Çift sarmal yapıdaki DNA yaklaşık 2 nm uzunluğundadır (Erkoç, 2007). Şekil 1.1’de nanometre boyut ölçek ile ilgili örnek gösterilmektedir (Kesari, 2017).



Şekil 1.1. Nano ölçek boyutu ile ilgili örnekler (Kesari, 2017)

Nanoteknoloji, malzemelerin yapıları ve işlevlerini fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerine göre belirli işleve sahip olacak biçimde ve bu malzemelerin kontrollü dizayn

edilmesine imkân sağlamaktadır. Ayrıca, normal maddelere göre daha üstün özellikler gösteren nano boyutta maddelerin üretilerek günlük yaşamı kolaylaştırmayı hedeflemektedir (Erkoç, 2007).

1.1.1. Nanoteknolojinin tarihçesi

“Nanometre” kavramı ilk olarak 1925’te Nobel Kimya Ödülü Sahibi Richard Zsigmondy tarafından öne sürülmüştür. Richard Zsigmondy altın kolloid parçacıklarını mikroskop ile gözlemleyerek parçacık boyutlarını ölçen ilk kişidir (Hulla ve ark., 2015). 29 Aralık 1959’da Caltech’teki Amerikan Fizik Derneği toplantısında, “Aşağıda Çok Yer Var” başlıklı bir konferans vermiştir (Bhushan, 2016). Maddelerin atom düzeylerinde moleküllerin kontrol edilebileceği kavramını ortaya atmıştır. Bu yeni fikir yeni düşünme yollarını doğurmuş ve 1965 yılında Nobel Fizik Ödüllü Richard Feynman modern nanoteknolojinin babası olarak bahsedilmesinin en büyük sebebi nanoteknolojik alanında sunduğu bu yeni hipotezi kanıtlanmış olmasıdır (Hulla ve ark., 2015). 1974 yılında Tokyo’da yapılan uluslararası endüstriyel üretim konferansında “Nanoteknoloji temelde, malzemelerin bir atom veya bir molekül tarafından birleştirilmesi, ayrılması ve deformasyonunun işlenmesidir.” tanımını yapan Norio Taniguchi nanometre düzeyinde oluşan yarı iletken süreçleri tanımlarken “nanoteknoloji” terimini ilk defa kullanmıştır (Tolochko, 2018). Norio Taniguchi nanoteknolojiyi, nanometre boyutunda çok hassas bir üretim teknolojisi olarak görmekteydi (Zarzycki, 2014).

Nanoteknolojinin kurucu babası olarak bilinen Mühendis Eric Drexler moleküler nanoteknoloji fikrinin ilerlemesinde öncülük yapmış, kendisinden önceki herkesten daha çok derinlemesine araştırmalarda bulunmuştur. Bu araştırmaları sonunda 1986 yılında “Motorların Yaratılışı: Nanoteknolojinin Yaratılış Çağı” kitabını yazmıştır. 1991 yılında Drexler MIT doktora tezinde, Nano sistemler: Moleküler Makine, İmalat ve Hesaplama alanında çalışmıştır. Drexler moleküler nanoteknoloji alanını kurarak yaptığı çalışmalarla birçok bilim insanlarına nanoteknolojinin üretim sistemlerini geliştirmesinde molekülleri ve bağları keşfetme konusunda ilham vermiş ve öncülük etmiştir. Drexler mühendislerin ve fizikçilerin mikroskobik sistem kavramlarını moleküler düzeylere indirmelerinde bilim insanlarına ilham veren bir düşünceyi öncülük eden önemli bir kişi olmuştur (Bhagyaraj ve Oluwafemi, 2018). 1980’li yıllarda çeşitli bilimsel çalışmalar nanometre ölçeklerindeki yeni davranışları oraya koymuş, hem de atom hakkında daha çok bilgi elde edilmiş atomu

istediğimiz yere taşımaya olanak sağlamıştır. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü “Scanning Tunneling Microscope” (STM) geliştirilmiş ve gelişmelere pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986’da Nobel Fizik ödülünü almışlardır. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan “Atomic Force Microscope” (AFM) geliştirilmiştir (Özdoğan ve ark., 2006).

Teksas’taki Rice Üniversitesi’nde fizik, kimya ve astronomi profesörü olan Richard Smalley 1996 yılında kimya alanındaki keşfi ile Nobel Ödülünü alamaya layık görülmüştür. 1996 yılından 2022 yılına kadar Nano Ölçekli Bilim ve Teknoloji Merkezinin Direktörü ardından Rice Üniversitesinde yeni Karbon Nanoteknoloji Laboratuvarının direktörü olmuştur. Smalley görev süresince karbon C60, C70 gibi çeşitli fullerenler üzerine kapsamlı şekilde yaptığı çalışmalara büyük ilgi toplamıştır. Smalley’in uzatılmış fullerin üzerine yaptığı araştırma ve çalışmalarında naylon, polipropilen ve kevlar’dan sonra yeni bir teknoloji polimeri olan buckytüpleri bulması ile popülerleşmesini sağlamıştır. O dönemlerde bilinen diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında, buckytüpler daha iletken ve elektronların akışını neredeyse her teknolojide kullanabileceğini kanıtlamıştır (Bhagyaraj ve Oluwafemi, 2018).

1.1.1.1. Nanoteknolojinin kronolojik gelişimi

- 1959: Richard Feynman meşhur konuşmasını yaptı.
- 1974: Aviram ve Seiden ilk moleküler elektronik aygıt için patent aldı.
- 1981: G.K. Binnig ve H. Rohrer atomları tek tek görüntüleyebilmek için STM’yi icat ettiler.
- 1985: R Curl Jr., H. Kroto; R. Smalley C60’ı keşfettiler.
- 1986: G.K. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber AFM’yi icat ettiler.
- 1986: K.E. Drexler "Engines of Creation" kitabını yayınladı (moleküler nanoteknoloji fikri).
- 1987: İletkenliğin kuantum özelliği ilk defa gözlemlendi.
- 1987: T.A. Fulton ve G.J. Dolan ilk defa tek elektron transistörü yaptı.
- 1988: W De Grado ve ekibi ilk defa suni protein yaptılar.
- 1989: IBM (Zurich)’de 35 Xe atomundan IBM yazısı yazıldı.
- 1991: Iijima çok duvarlı karbon nanotüpleri keşfetti.

- 1993: Iijima ve Bethune tek duvarlı karbon nanotüpleri keşfetti.
- 1993: Rice Üniversitesi'nde (ABD) ilk "nanoteknoloji" laboratuvarı kuruldu.
- 1997: N. Seeman ilk defa DNA molekülü kullanarak nano mekanik aygıt yaptı.
- 1997: İlk defa nanotüp kullanarak elektrik akımı ölçüldü.
- 1998: C. Dekker ve ekibi TUBEFET yaptı.
- 1999: M. Reed ve J.M. Tour ilk defa tek organik molekül ile elektronik anahtar yaptı.
- 2000: ABD'de ilk defa nanoteknoloji araştırmaları için 422 Milyon \$ kaynak ayrıldı.
- 2001: İlk defa nanotüplerden transistör ve mantık devreleri yapıldı.
- 2001: ZnO nanotel lazeri yapıldı.
- 2002: Superörgü nanoteller yapıldı.
- 2005: İlk dört tekerlekli nano araba modeli hareket ettirildi.
- 2010: DNA tabanlı robot yapıldı
- 2011: Nano işlemciler için ilk programlanabilir nanotel devreleri DNA moleküler robotları yapıldı (Erkoç, 2007; Bhagyaraj ve Oluwafemi, 2018).

1.1.2. Nanoteknolojinin uygulama alanları

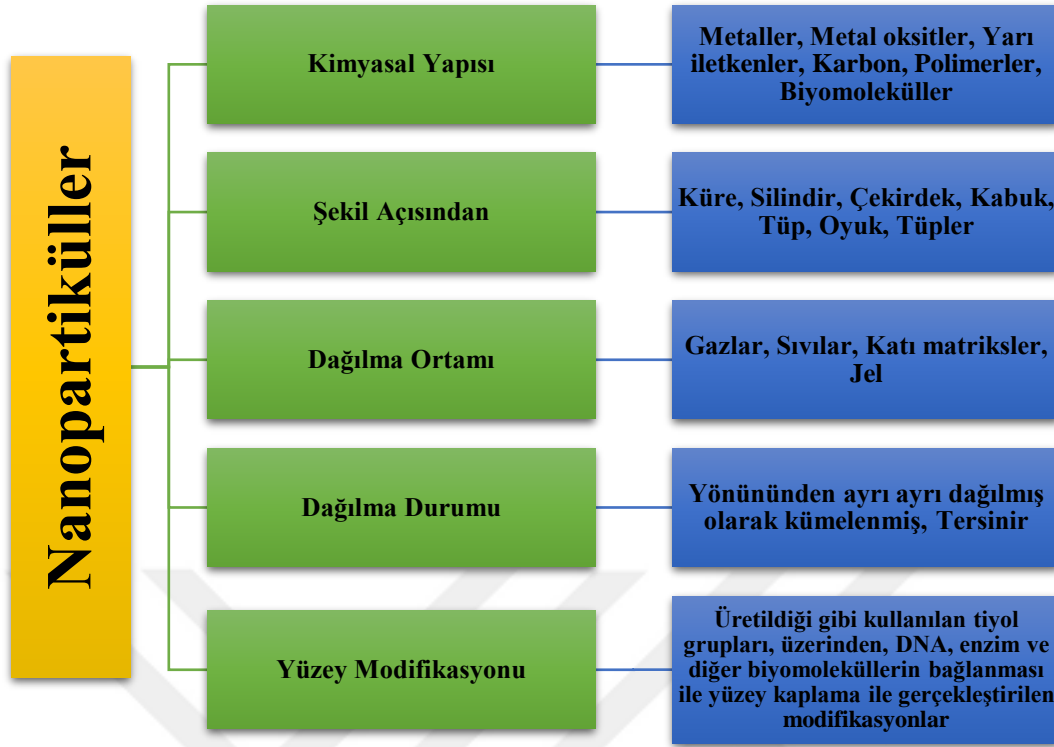
Nanoteknolojide birçok uygulama alanında üretilen üstün özelliklere sahip materyaller kullanılmaktadır. Günümüzde nanoteknoloji kimyadan fiziğe, malzemeden biyoteknolojiye, çevreye, gıda sektöründen elektroniğe kadar farklı birçok alanlarda kullanılarak hayatımızda önemi giderek artmaktadır. Nanoteknolojinin başlıca uygulama alanları Şekil 1.2'de gösterilmektedir (Paul M. Muchinsky, 2012).



Şekil 1.2. Nanoteknolojinin uygulama alanları (Paul M. Muchinsky, 2012)

1.1.3. Nanopartiküller

“Nanopartikül” terimi, boyutları 1 ile 100 nm arasında en az bir boyutlu partikül olarak tanımlanmaktadır. En yaygın kullanılan nanopartiküller metaller, metal oksitler, silikatlar, oksit olmayan seramikler, polimerler, organikler, karbon ve biyomoleküller gibi çeşitli kimyasal yapıya sahip malzemelerden üretilebilir. Bu nanopartiküller, küre, silindir, tüp gibi farklı morfolojide bulunabilirler. Genellikle, uygulanacak alanda ihtiyaçlara göre uyarlanıp tasarlanabilmektedir. Günümüzde nano parçacıkların bu kadar ön plana çıkmasının nedeni, partiküllerin bulunduğu ortamdaki farklı kimyasal yapıları, şekilleri, morfolojileri en önemlisi de yüzey morfolojisinin çeşitliliğidir. Şekil 1.3’te nanopartiküllerin çeşitlilikleri ve sahip oldukları özellikler verilmiştir (Nagarajan, 2008).



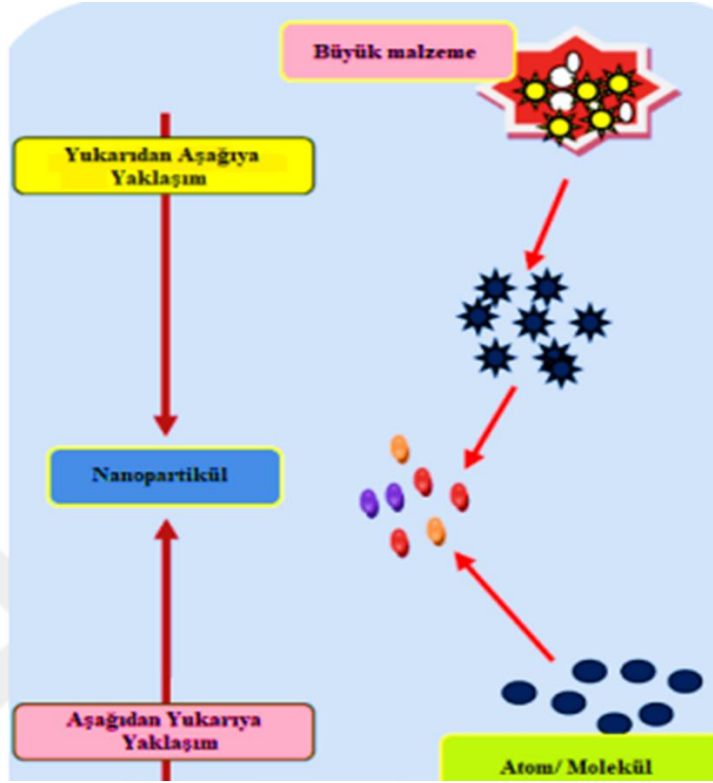
Şekil 1.3. Nanopartiküllerin çeşitlikleri ve sahip oldukları özellikler (Nagarajan, 2008)

Teknolojinin gelişmesiyle nanopartiküller son yıllarda farklı endüstri alanlarında kullanılmaya başlanmış olup bu parçacıkların kullanılmasının temel nedeni ise daha üstün özelliklere sahip olmasıdır. Nanopartiküller ilaç-eczacılık, gıda, malzeme bilimleri, biyomedikal, biyotıp, kimya, elektrik, bilişim sektörleri gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Nanoparçacıkların en temel özelliği yüzey alanını artıran ve yüksek reaktivite sağlaması ile birçok özelliklerin ayarlanabilmesini mümkün kılmasıdır (Tuna ve ark., 2015).

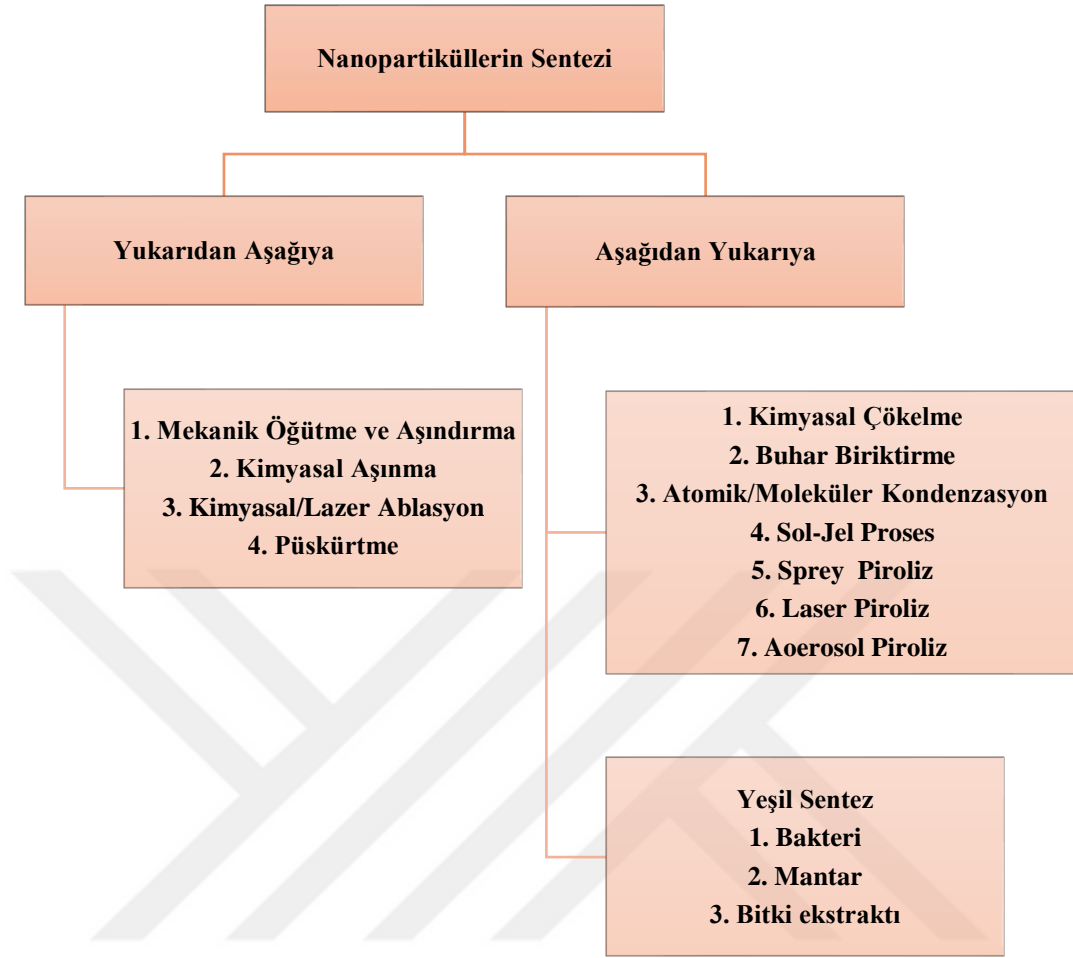
1.1.4. Nanopartiküllerin sentezi

Nanopartiküllerin sentezi için “yukarıdan-aşağıya (top-down)” ve “aşağıdan-yukarıya (bottom-up)” olmak üzere iki ana yaklaşım vardır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda atom-atom veya molekül-molekül en küçük yapı taşları üst üste koyularak kümeler haline getirilerek nanopartiküller elde edilir. Yukarıdan aşağı yaklaşım ise büyük bir parçacığın malzemenin boyutunu fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanarak küçültmektir. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üçe

ayrılabilir. Nanopartiküllerin sentez yaklaşımı Şekil 1.4'te (Yeltekin, 2020), farklı sentez yaklaşımları da Şekil 1.5'te gösterilmektedir (Yılmaz, 2020).



Şekil 1.4. Yukarıdan aşağıya ve Aşağıdan yukarıya sentez yönteminin şematik gösterimi (Yeltekin, 2020)



Şekil 1.5. Nanopartiküllerin farklı sentez yöntemleri (Yılmaz, 2020)

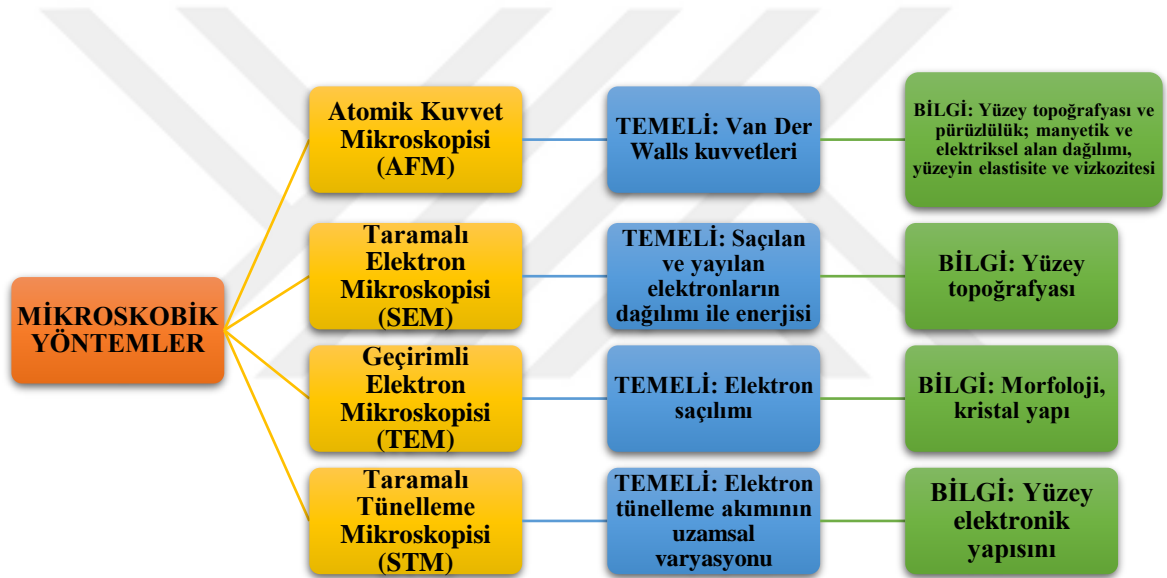
1.1.5. Nanopartiküllerin karakterizasyonu

Nanopartiküllerin karakterizasyonu ile üretilen malzemenin geliştirilmesi ve üretim faaliyetlerinde kullanımı oldukça önemlidir. Boyutları, morfolojisi, kimyasal bileşenleri, yüzey yükleri gibi özellikleri üretilen nanoparçacıkların istenilen nanopartiküller olup olmadığının anlaşılması açısından çok önemli rol oynamaktadır. Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi adına kullanılan karakterizasyon yöntemlerini 4 ana başlık altında toplamak mümkündür;

1. Mikroskopik Yöntemler
2. Spektroskopik Yöntemler
3. Kromatografik Yöntemler
4. Diğer Yöntemler

1.1.5.1. Mikroskopik yöntemler

Günümüzde mikroskopik anlamda görüntüleme tekniklerinde elektron mikroskopları kullanılmaktadır. 17. yüzyılda icat edilen ışık mikroskobu görüntüleme için ışığa ihtiyaç duyması ve ışığın dalga boyunun yüksek olması sonucu çözünürlük düşmekte malzeme yeteri kadar büyük ölçekte görüntülenememekteydi ancak elektron mikroskobu sayesinde elektronların yaydığı ışınları bir milyon kat daha büyütebilmesi sayesinde ışık mikroskobuyla görüntülemeyen birçok mikroorganizma ve küçük yapıların görüntülenmesi mümkün kılmaktadır. Şekil 1.6'da nanopartiküllerin analizi için kullanılan mikroskopik yöntemler özetlenmiştir (Ortadoğulu, 2021).



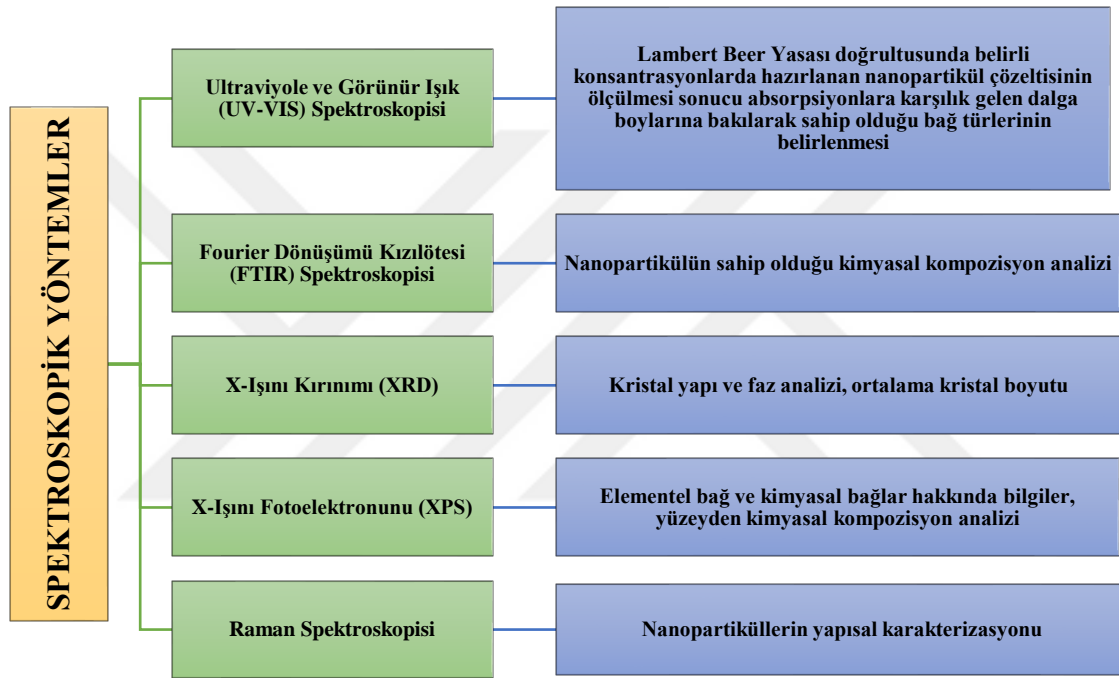
Şekil 1.6. Nanopartiküllerin analizi için kullanılan mikroskopik yöntemler (Ortadoğulu, 2021)

Yaygın olarak kullanılan elektron mikroskopları ise elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobudur.

1.1.5.2. Spektroskopik yöntemler

Spektroskopik yöntemler maddelerin ışınla olan etkileşimlerine dayanan, maddelerin bir enerji düzeyinden diğerine geçerken soğurduğu veya yaydığı ışığı yani

elektromanyetik dalgalar tespit edilerek maddenin yapısı hakkında çıkarımlar sağlayan yöntemdir. Spektroskopik teknikler, numune üzerine uyarıcı bir ışın gönderilerek numunedeki nötron, proton, atom veya moleküllerin gönderilen ışığa karşı verdiği tepkinin ölçüldüğü sistemlerdir. Deneysel frekanslardan yararlanılarak atomlar, moleküller veya çekirdekler arasındaki kuvvetlerin etkileşimleri incelenir. Şekil 1.7’de nanopartiküllerin analiz ve karakterizasyonu için en çok kullanılan spektroskopik yöntemler özetlenmiştir. (Ortadoğulu, 2021)



Şekil 1.7. Nanopartikül karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemler (Ortadoğulu, 2021)

1.1.5.3.Kromotografik yöntemler

Kromotografik yöntemler, numunelerdeki nanopartiküllerin ayrılması için kullanılan hassas, hızlı ve tahribatsız bir yöntemdir. Bazı kromotografik yöntemlerde çözücü kullanılması mümkün olsa bile numune ile çözücü arasında bir etkileşim olabilmektedir. Boyut ayırma işlemlerinde geleneksel analitik cihazlara detektör olarak atomik emisyon spektrometresi (ICP), kütle spektrometresi (MS), dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS) gibi cihazlar eklenerek su, toprak, biyota ve gıdalardaki farklı nano ölçülmesinin yanı sıra aynı zamanda bunların karakterizasyonu ve elementsel analizleri de

yapılabilir. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda en çok kullanılan kromatografik yöntemler Şekil 1.8’de gösterilmektedir (Ortadoğulu, 2021).



Şekil 1.8. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda en çok kullanılan kromatografik yöntemler (Ortadoğulu, 2021)

1.1.5.4. Diğer yöntemler

Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi; katı, toz ya da granül halindeki nanopartiküllerin gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanlarının bulunmasına dayanmaktadır.

Santrifüjleme ve filtrasyon teknikleri; boyut fraksiyonlamada ve numunelerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı olup hızlı, büyük hacimli ve ekonomik olması gibi avantajlara sahiptir.

Zeta potansiyeli tekniği sayesinde sıvı ortamda dağılmış olarak bulunan nanoparçacıkların birbirini itme ve çekme kuvvetleri uygulaması sonucunda yüzey yükleri belirlenebilmektedir. Zeta potansiyel değeri elektrostatik dağılma mekanizması hakkında bilgiler vermekte olup nanoparçacığın elektrik yükünün ölçülmesi ve zamanda yük kararlılığının miktarı hakkında bilgi sağlamaktadır.

Zeta potansiyelini etkileyen parametreler;

- Çözelti içeriği

- Parçacığın yapısı
- Yüzey yük yoğunluğu
- Çiftli katman kalınlığı (Elektriksel çekim kuvvetleri ile difüzyona bağlılık gösterir)
- Potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonu
- Çözelti pH'ı şeklinde sıralanabilir.

Tablo 1.1'de nanopartiküllere ait en çok kullanılan karakterizasyon yöntemleri, bu yöntemlerin dayandığı teknikler ve sonucunda ölçülen nicelikler özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Nanopartiküller için kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve ölçülen nitelikleri

UYGULANAN İŞLEM	TEKNİK	ÖLÇÜLEN ÖZELLİK
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Agregasyon
XRD	Spektroskopik	
Zeta Potansiyeli	Diğer	Boyut
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Boyut dağılımı
FFF, HDC, SEC	Kromatografik	
FT-IR, XRD, XPS	Spektroskopik	Kimyasal yapı
CPC	Diğer	Partikül sayısı
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Şekil
TEM, SEM, AFM	Mikroskopik	Türleşme sayısı
BET	Diğer	
XPS	Spektroskopik	Yüzey kimyası
CE	Kromatografik	Yüzey yükü
Zeta Potansiyeli	Diğer	

1.2. Kil

Kilin ilk tanımını jeolojinin kurucusu Georgius Agricola tarafından 1546 yılında yapıldı. Kil çapı 0.005 mm'den daha küçük ince taneli doğal kaya ve toprak malzemesidir. Killer büyük miktarda organik/doğal malzeme olan turba, çamur ve bazı toprak dışında esas olarak inorganik bir malzemedir. Kil parçacıkları, toprak, seramik killer, kil şeyleri, buzul killer ve mineral grubu olarak feldispat içeren kayaların uzun zaman aşınmaları

sonucunda meydana gelmektedir. Kil az miktarda kuvars (SiO_2), metal oksitler ve organik madde varlığında bir veya daha fazla kil minerali ile birleşebilmektedir. Kil parçacıklarının boyutu disiplinler arasında farklılıklar gösterebilmektedir. Jeolog ve toprak bilimciler için genellikle 0.002 mm, sedimentoloji bilimi ile uğraşan kişiler genellikle 0.004-0.005 mm partikül boyutunu dikkate alırken kimyacılar 0.001 mm olarak kullanırlar. Kil toprak içeriğine bağlı olarak beyazdan donuk, griye kahverengi, koyu turuncu, kırmızı gibi birçok farklı renklerde görülebilmektedir. Kil iki sınıfa ayrılabilir; bunlar kalıntı kil ve sedimanter kildir (Kerr, 1952; URL-2, 2017; URL-1, 2022).

Kalıntı Killer: Bu tür killer buldukları toprak yapısına ve yüzey aşınmalarına göre oluşmaktadır. Bu kil grubunu kendi içinde üç gruba ayrılabilir:

- Silika ve alümina içeren granit gibi kayaların kimyasal ayrışmasıyla oluşan,
- Kireç taşı gibi çözünmeyen kil olarak çöktülen kayaç çözeltileriyle oluşan,
- Şeyl parçalanması ve çözünmesiyle oluşan

Sedimanter Killer: Bu tür killer erozyon, akarsu ve buldukları yerden taşınarak elde edilen kil gurubu olarak tanımlanmaktadır (Kerr, 1952).

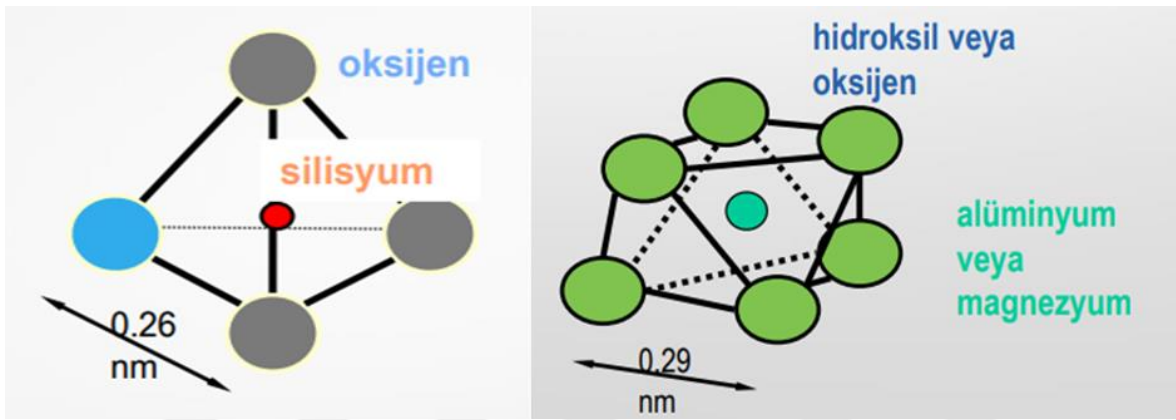
1.2.1. Kil mineralleri

Kil mineralleri demir, magnezyum, alkali metaller, alkalın topraklar ve diğer katyonlar gibi değişken miktarda iyon içeren dünya yüzeyinde bulunan kayaçların atmosferle temas eden yüzey çevresinde bulunan minerallerdir. Kil mineralleri kayanın kimyasal olarak ayrışmasından oluşmaktadır. Genellikle şeyl, çamur taşı ve sil taşı gibi ine taneli tortul kayaçlarda bulunurlar. Kil mineralleri toprağın önemli bir bileşeni olup, oluşması için su gereklidir. Kil mineralleri toprağın en önemli bileşenlerinden olup genellikle 0.002 mm'den küçük parçacıklara sahip ultra ince parçacıklardır. Kil minerallerinin çoğu sulu alümina silikat veya sulu alüminyum fillosilikat olarak bilinir. Kil mineralleri, yüzeylerindeki bazı dengesiz elektrik yük varlıkları sebebiyle diğer minerallerden aşınan su ve çözünmüş bitki besinlerini tutma kapasitesine sahip olduklarından toprakta kimyasal sünger gibi görev göstermektedir. Toprağın şişme-büzülme kapasitesi, katyon değişim kapasitesi gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerinin birçoğu topraktaki kil minerallerinden kaynaklanmaktadır. Kil mineralleri tanımlayan özellikler, kil mineralinde bulunan kimyasal bileşiklerden atom ve iyonları birbirilerine

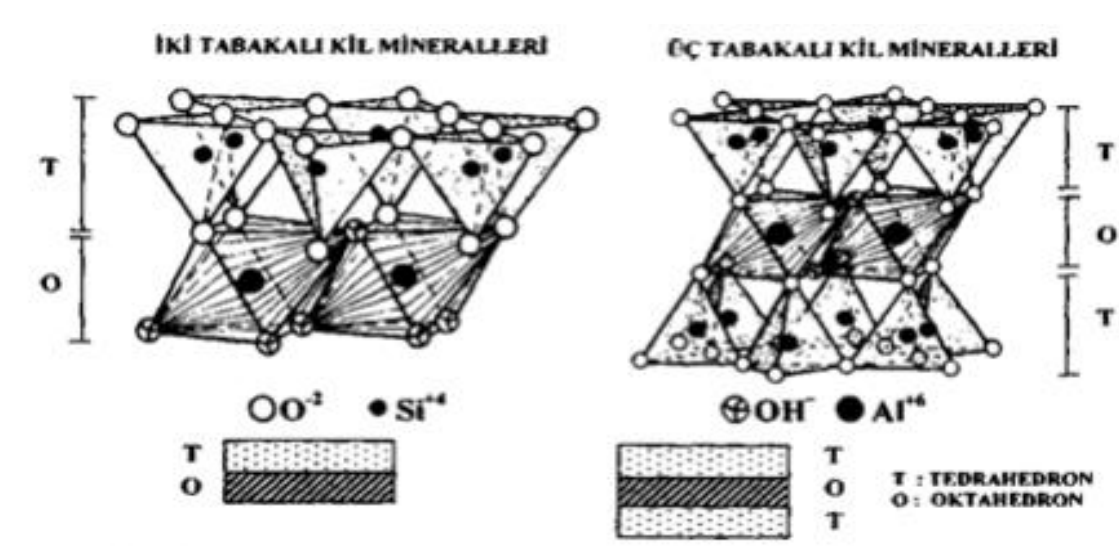
bağlayan kuvvetler ve simetrik dizilişleriyle tanımlanır. Bu iyonların dizilişine göre kil mineralleri iki tür kristal yapıya sahiptir (Hassan ve ark., 2012).

1. **Silisyum-oksijen tetrahedron:** Dört oksijen atomu tarafından çevrelenen silisyumdan oluşur ve silika tabakasını oluşturur.
2. **Alüminyum ve magnezyum oktahedron:** Altı hidroksil birimiyle çevrelene alüminyum/magnezyum birleşerek oluşur

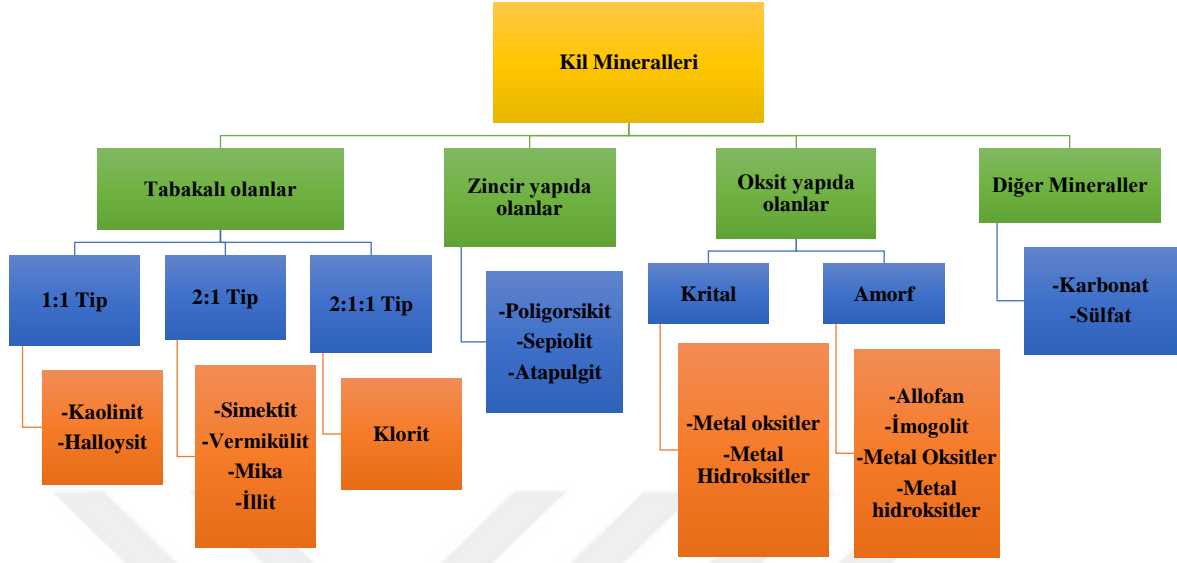
Kil minerallerinin kimyasal yapıları Şekil 1.9'da ve Şekil 1.10'da, sınıflandırılması ise Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Kil minerallerinin farklı kristal yapısının gösterimi (URL-3, 2022)



Şekil 1.10. Kil minerallerinin farklı tabakalı yapıları (Güreş, 2011)

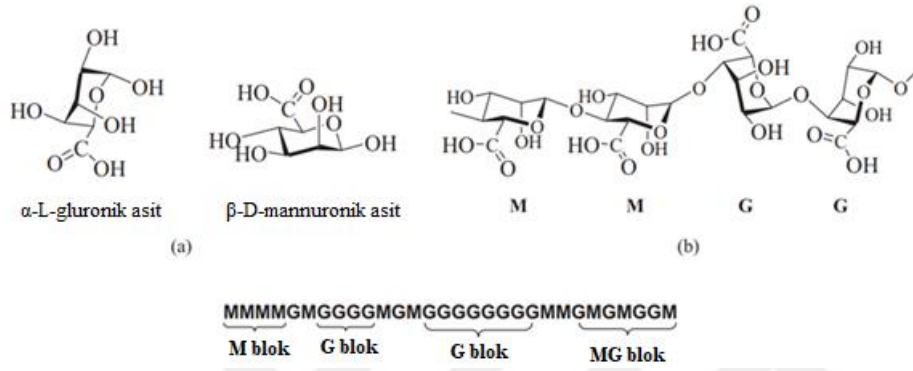


Şekil 1.11. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Hassan ve ark., 2012)

1.3. Aljinat

Aljinat İngiliz kimyacı E.C.C. Stanford tarafından 1881’de keşfedilmiştir (Draget, 2009). Aljinat, doğada bol miktarda bulunan kahverengi makro alglerin dış hücre yapısından ekstrakte edilerek elde edilen doğal bir polisakkarittir ve doğal bir polimerdir. Aljinatın ana bileşeni aljinik asit olup sodyum aljinatın ise aljinik asidin Na tuzudur (Sutirman ve ark., 2021). Aljinat, uzun doğrusal ikili dallanmış kopolimer ailesinden olup β -1.4-D-mannuronik asit (M) ve α -1.4-L-gluronik asitin (G)’in birleşiminden başka bir deyişle üronik asitten oluşmaktadır. (Sakai ve Kawakami, 2007; Ramdhan ve ark., 2020). Aljinat üç fraksiyonda bulunabilir, mannüronik fraksiyon (M), gluronik fraksiyon (G) ve mannüronik-gluronik fraksiyonu (MG) birleşimidir (Ramdhan ve ark., 2020). Aljinat, biyolojik olarak parçalanabilen, toksik olmayan, biyolojik olarak uyumlu, maliyeti düşük bir maddedir (Paques ve ark., 2014). Alg’dan sentezlenen aljinatının G içeriği %30-70 arasında değişmektedir (Andersen ve ark., 2015). Aljinat üretilen alglerin yetiştiği bölgeler ve farklı mevsimlerde temin edilmelerine göre M ve G içeriklerinde değişiklik görülmektedir. Alglerin M/G oranının değişmesi aljinatın fiziksel özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Aljinatın mekanik özellikleri G bloğunun uzunluğu ve molekül

ağırlığın artırılması ile değişmektedir. G bloğu derişimi yüksek olan aljinatların jel yapıları daha yüksek bir mukavemete sahipken düşük derişimler de ise daha zayıf ve daha güçsüzdürler (Lee ve Mooney, 2012). Aljinat'ın kimyasal yapısı Şekil 1.12'deki şekilde gösterilmiştir. Aljinat türevlerinin sulardaki çözünürlükleri değişkenlik göstermektedir. Aljinik asit ve kalsiyum aljinat suda çözünmezken sodyum aljinat, kalsiyum aljinat ve amonyum aljinat suda çözünmektedir (Küçükçapraz ve ark., 2016).



Şekil 1.12. Sodyum aljinatın kimyasal yapısı (Sutirman ve ark., 2021)

1.4. Kompozit Malzemeler

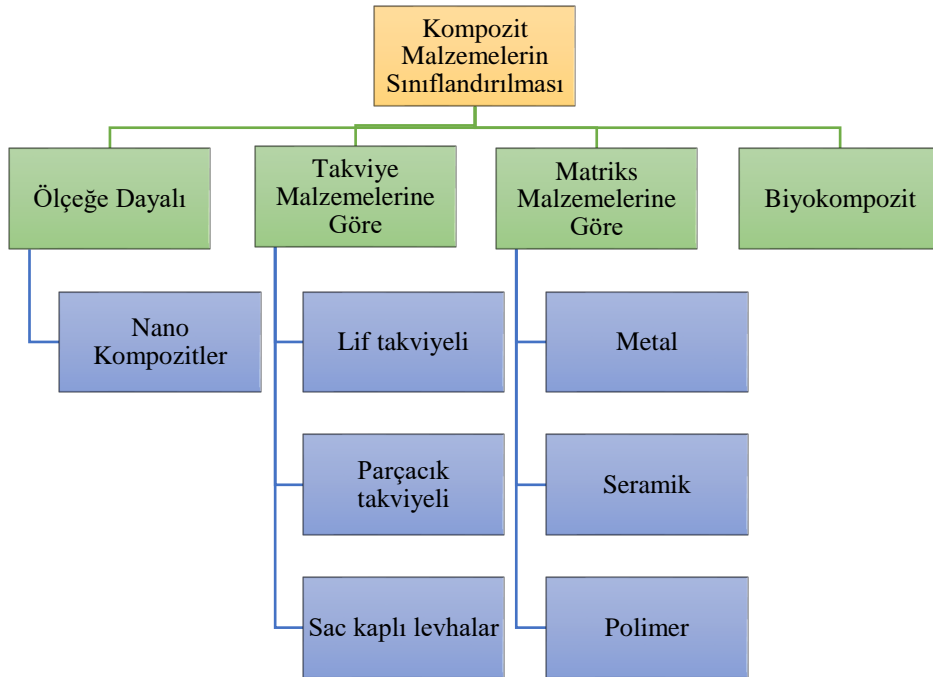
Kompozit malzemeler, diğer malzemelerde elde edilemeyen ve istenilen özelliklere göre iki veya daha fazla malzeme birleşiminin kullanılmasıyla geleneksel malzemelerden daha üstün yeni özellikler kazanmasıyla oluşturulan malzemelerdir (Balasubramanian, 2013). Başka bir deyişle farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere iki ve daha fazla malzemenin bileşen malzemeleri bir araya getirerek oluşturulan tek tek malzemelerin sahip olduğu özelliklerle karşılaştırıldığında daha üstün özellikler gösteren malzemeler olarak da tanımlanabilir. Kompozit malzemenin bileşenleri karışmaz, çözülmez ve bireysel özelliklerini kaybetmezler budan dolayı daha etkili malzemeler oluştururlar (Rajak ve ark., 2019). Kompozit malzemelerde bileşen malzemelerden biri matriks görevi görürken diğer malzemelerden kompozit de takviye görevini üstlenmektedir. Matriks malzemesi, takviye malzemesini korumak, gerilmeyi takviye malzemesine dağıtmak ve kompozit parçanın son şeklinin oluşumunu sağlamakta görev alır. Takviye malzemesi, kompozite yüksek mekanik özellikler sağlamak ve matrisi istenilen güçlendirilmesinde şeklinde rol oynamaktadır (Fu ve ark., 2020). Kompozit malzemeler için çok farklı sınıflandırmalar yapılmasına rağmen, genel olarak metal, seramik ve polimerler olarak üç ana gruba Şekil 1.13'te ayrılmaktadır.

Bu malzemelerin hepsinin kendisine göre üstün veya zayıf yönleri bulunmaktadır (Kaya, 2016).



Şekil 1.13. Kompozit malzemelerin gruplandırılması (Hecht ve Srebnik, 2016)

Kompozit malzemelerin takviye malzemelerine göre sınıflandırılması Şekil 1.14’te gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması (Rajak ve ark., 2019)

1.5. Adsorpsiyon

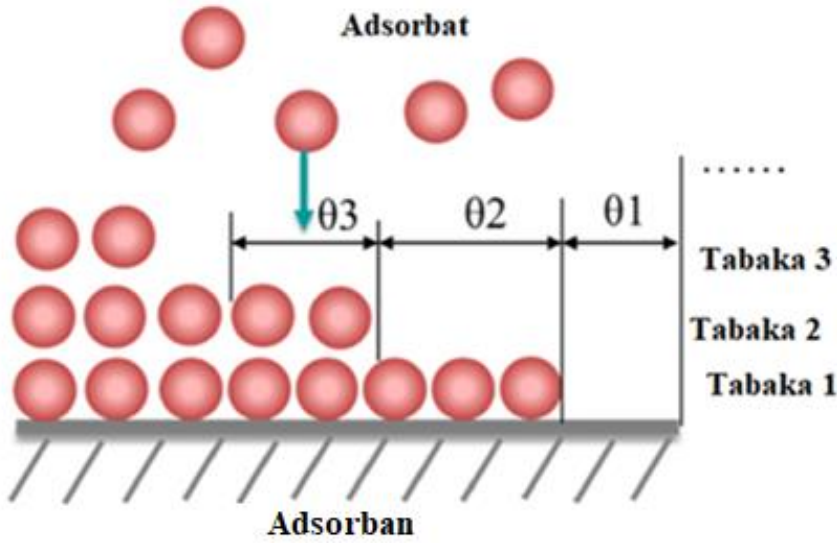
Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bir katının gözenekli yüzeyine çok bileşenli sıvı veya gaz karışımlarının kimyasal ve fiziksel bağlarla transfer işlemidir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020a). Adsorpsiyonda katı maddeye adsorban, yüzeyine adsorplanan, tutulan maddeye ise adsorbat adı verilmektedir (Wang ve Guo, 2020a). Adsorpsiyon işlemi, adsorbana bağlı olduğundan adsorbanın doğasını daha iyi anlayabilmek için, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon dengesi hakkındaki bilgi sahibi olmak büyük önem taşımaktadır (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020a). Adsorpsiyon maliyeti düşük, verimli, uygulanması basit ve çevre dostu olduğu için su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang ve Guo, 2020b).

1.5.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon olayı moleküler etkileşimleri ve oluşum mekanizmalarına göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tiptir.

1.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

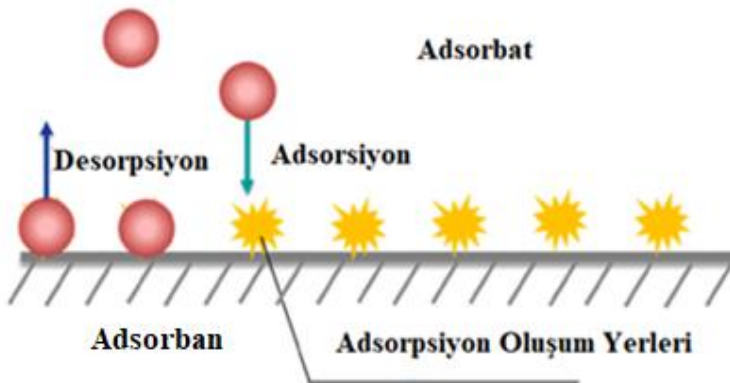
Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ve adsorbat molekülleri veya atomların van der Waals kuvvetleriyle birbirini çekmesiyle oluşmaktadır (Králik, 2014). Fiziksel adsorpsiyonda adsorban yüzeyi ile elektron paylaşımında bulunmadığından oluşan zayıf elektrostatik kuvvete sahiptir. Fiziksel adsorpsiyonda çok tabakalı katmanlar oluşmaktadır. Fiziksel olarak adsorbe bir molekül adsorban ara yüzeyinde hareket ederek genellikle yapısını korur ve desorpsiyon işlemi uygulanarak eski formuna geri dönebilir (Choi ve ark., 2001). Fiziksel adsorpsiyon mekanizması Şekil 1.15'te gösterilmektedir.



Şekil 1.15. Fiziksel adsorpsiyon mekanizması (Wang ve Guo, 2020b)

1.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

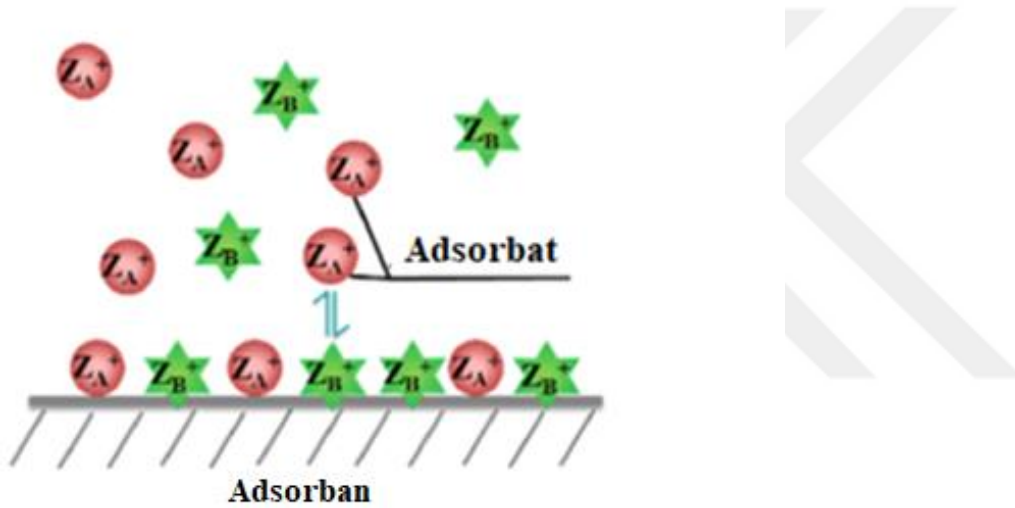
Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki yüzeyde elektronların paylaşılması ve aktarılmasıyla kovalent bağ yaparak gerçekleşen bir işlemdir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan iki kat daha güçlüdür. Fiziksel adsorpsiyonda çok tabakalı katmanlar oluşurken kimyasal adsorpsiyonda tek katmanlı tabaka oluşumu gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine rağmen her sıcaklıkta da meydana gelebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek entalpiye sahiptir, tüm sıcaklıklarda meydana gelir ve geri döndürülemez (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020a). Kimyasal adsorpsiyon mekanizması Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Kimyasal adsorpsiyon mekanizması (Wang ve Guo, 2020b)

1.5.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki elektrostatik çekim kuvveti etkisi ile birlikte iyonik özelliklere sahip maddelerin adsorban yüzeyine tutunmasıdır. Adsorban yüzeyine adsorplanan adsorbat iyonik güçleri ve moleküler kuvvetleri önemlidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona göre tek bir tür adsorpsiyon açıklamak zordur. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon üçü aynı anda veya farklı şekillerde görülebilir (Demir, 2017). İyonik adsorpsiyon mekanizması Şekil 1.17’de gösterilmiştir.



Şekil 1.17. İyonik (Değişim) adsorpsiyon mekanizması (Wang ve Guo, 2020b)

1.5.2. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri adsorban ve adsorbat arasında etkileşimde bulunan malzemelerin doğasını ve adsorpsiyon kapasitesini anlamamız açısından önemlidir. Ayrıca madde yüzeyinde tek katman mı yoksa çok katmanlı bir tabaka mı oluştuğu hakkında fikir vermektedir. Birçok farklı adsorpsiyon izoterm modeli bulunmakta olup yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri olarak sınıflandırılabilir (Saadi ve ark., 2015).

1.5.2.1. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeyde etkileşen çok katmanlı adsorpsiyon için kullanılmaktadır (Wang ve Guo, 2020b). Bu izoterm aşağıdaki Denklem 1.1'de lineer olmayan verilen formülle ifade edilmektedir.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n_f} \quad (1.1)$$

Freundlich izoterm modeli denkleminin ile aşağıdaki Denklem 1.2 elde edilmektedir (Wang ve Guo, 2020b).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad (1.2.)$$

Burada;

q_e : Denge de adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg g⁻¹)

C_e : Denge de çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg L⁻¹)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

n_f : Freundlich için adsorpsiyon sabiti

$\log q_e$ 've karşı $\log C_e$ grafiği çizildiğinde kesim noktası K_F , eğimi ise n_f değerini vermektedir. $n_f = 1$ eşit lineer olduğunu, $n_f < 1$ olması kimyasal adsorpsiyon, $n_f > 1$ olması fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir (Abedpour ve ark., 2020).

1.5.2.2. Langmuir izotermi

Langmuir izoterm modeli, adsorbanın aktif bölgeleri ile adsorbe edilen adsorbat arasında herhangi bir etkileşim olmaksızın tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini varsayar (Abedpour ve ark., 2020). Langmuir denklemi aşağıda (Denklem 1.3.) verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.3)$$

Langmuir denklemi doğrusallaştırıldıktan sonra aşağıdaki Denklem 1.4 elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (1.4)$$

Burada;

q_e : Denge anındaki adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg g⁻¹)

C_e : Denge halinde çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg L⁻¹)

K_L : Langmuir denge sabiti

q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasiti (mg g⁻¹)

C_e/q_e ve C_e 'ye karşılık çizilen grafikte, grafiğin eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{max}$ ve $1/K_L q_{max}$ değerleri vermektedir (Wang ve Guo, 2020b).

Langmuir izoterminde doğrusallaştırma denklemi oluşturduktan sonra hesaplarda hatalar oluşması nedeniyle Weber ve Chakkrovorti tarafından R_L düzeltme faktörü olarak ayrı bir hesaplama önerildi (Abedpour ve ark., 2020; Wang ve Guo, 2020b). Bu Denklem 1.5'te gösterilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (1.5.)$$

Burada;

C_0 : En yüksek başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹)

K_L : Langmuir denge sabitini ifade edilmektedir.

Eşitlikten elde edilen sonuçlara göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değil

$R_L = 1$ ise lineer

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmez

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur.

1.5.2.3. Temkin izotermi

Temkin izotermi adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi göz önüne alarak tüm moleküllerin sıcaklığını, entalpisini, ve çok katmanlı tabakayı tanımlamada kullanılmaktadır (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020a; Wang ve Guo, 2020b). Temkin izoterminde kullanılan hesaplama Denklem 1.6'da gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.6.)$$

Burada;

R: İdeal gaz sabiti (J/mol °K)

T: Mutlak sıcaklık (°K)

q_e : Denge anındaki adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg g⁻¹)

b_T : Adsorpsiyon ısı

K_T : Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge sabiti

q_e 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizildiğinde grafiğin eğimi ve kesim noktasından sırasıyla

b_T ve K_T değerleri bulunur.

1.5.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi ve adsorpsiyonun gerçekleşme hızını anlamamızı sağlar. Adsorpsiyon çalışmalarında parçacığın difüzyonu ve reaksiyon kinetiğini anlamamıza olanak sağlamaktadır. Genellikle incelenen kinetik modeller birinci dereceden yalancı, ikinci dereceden yalancı ve parçacık içi difüzyon modelleridir (Malamis ve Katsou, 2013).

1.5.4.1. Yalancı birinci dereceden model

Yalancı birinci derecen model sıvı-katı sistemindeki adsorpsiyonu anlamak için kullanılmaktadır (Hokkanen ve Sillanpää, 2020). Aşağıdaki denklemde (Denklem 1.7.) gösterilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1.7)$$

Burada;

q_t : t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

q_e : Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

t : Temas süresi (dak)

k_1 : Yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti (1 dak⁻¹)

$\log(q_e - q_t)$ 've karşı t grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi k_1 'i kesim noktası ise q_e 'yi vermektedir.

1.5.4.2. Yalancı ikinci dereceden model

Yalancı ikinci derecen model adsorpsiyon kinetiğini tanımlayan ayrı bir denklem olup hız belirleyici adım olarak bir kimyasal yüzey reaksiyonu olacağını varsaymaktadır (Hokkanen ve Sillanpää, 2020). Yalancı ikinci dereceden model eşitliği Denklem 1.8'de gösterilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.8.)$$

Burada;

q_t : t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden kinetik hız sabiti (g mg.dak⁻¹)

q_e : Denge zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

t : Temas süresi (dak)

t/q_t 'ye karşılık t grafiği çizildiğinde grafiğin eğimi k_2 sabitini, doğrunun kesim noktası q_e^{-1} değerini vermektedir.

1.5.4.3. Parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Parçacık içi difüzyon kinetik modeli, adsorpsiyonda kontrol adımı olup film ve gözenek difüzyonunun olup olmadığını anlamak için kullanılmaktadır (Hokkanen ve Sillanpää, 2020). Parçacık difüzyon kinetik model eşitliği Denklem 1.9'da verilmiştir.

$$q_t = K_i t^{0,5} + I \quad (1.9.)$$

Burada;

q_t : t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

K_i : Partikül içi difüzyon kat sayısı sabiti (mg (g.dk^{1/2})⁻¹)

$t^{0,5}$: Saniyedeki yarı ömür

I : Tabaka difüzyon etkisi (mg/g.dk^{1/2})

q_t 'ye karşılık $t^{0,5}$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi K_i 'yi doğrunun kesim noktası I değerini vermektedir.

1.5.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), standart entalpi değişimi (ΔH) ve standart entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak değerlendirilmiştir. Termodinamik parametrelerden adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak mümkündür (Çelik Okumuş ve Doğan, 2019; Manzar ve ark., 2021). Termodinamik hesaplamalarında kullanılan denklemler Denlem 1.10-1.13'te verilmiştir.

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (1.10.)$$

$$\Delta G^0 = -RT * \ln K_d \quad (1.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.12.)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.13.)$$

Burada;

ΔG^0 : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol⁻¹)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ mol.K⁻¹)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ mol⁻¹)

R: İdeal gaz sabiti (J mol.K⁻¹)

T: mutlak sıcaklık (K)

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

q_e : Denge de adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

C_e : Denge de adsorbe edilmeyen madde miktarı (mg L⁻¹)

ΔG^0 belirli bir sıcaklıkta negatif bir değerse, reaksiyon kendiliğinden geręekleřir. Adsorpsiyon, ΔH^0 negatif bir değer olduğunda ekzotermik reaksiyon, ΔH^0 pozitif ise endotermik bir reaksiyon olarak kabul edilir. ΔS^0 pozitif olduğunda adsorbanın adsorbata olan afinitesini gstermektedir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020b).

$\ln K_d$ 'ye karşılık 1/T grafiği çizildiğinde eğiminden ΔH kesim noktasından ΔS^0 değeri bulunmaktadır.

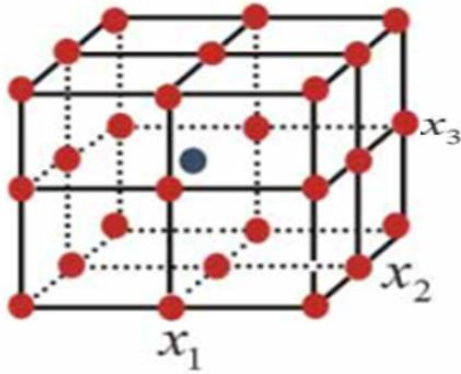
1.6. Yanıt Yüzey Metodolojisi

Yanıt yüzey metodolojisi (YYM), deneysel tasarım verilerini kullanarak oluşturulan matematiksel modelleri, bağımsız değişkenler (faktör) ile bağımlı değişkenlerin (cevap) arasındaki ilişkileri tanımlamaktadır. Bu modeller bağımsız değişkenlerin ve bunların yanıt üzerindeki etkileşimlerin analiz edilmesi ve sürecin optimizasyonu için kullanılan bir tekniktir. Sonuçlar iki boyutlu ve üç boyutlu grafiklerle sunulmaktadır. Yanıt yüzey metodolojisini anlamak için istatistiksel deneysel tasarım, doğrusal regresyon modelleme ve optimizasyon yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Optimizasyon için belli aşamalar uygulanabilmektedir. Bunlar;

- Bağımsız değişkenlerin ve aralıkların seçimi
- Deneysel tasarımın seğilmesi ve deneylerin yapılması
- Deneysel sonuçlarına dayalı olarak doğrusal regresyon denkleminin oluşturulması
- Model yeterliliğinin doğrulanması
- Model grafikleri gsterimi ve optimum koşulların belirlenmesi olabilir.

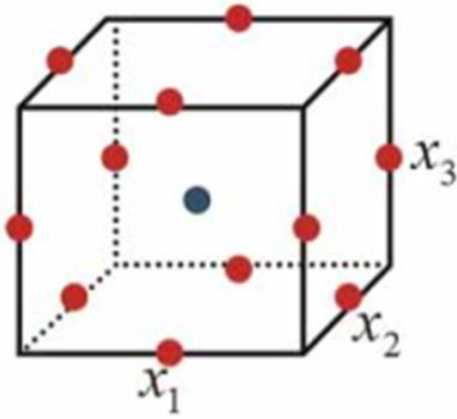
Yanıt yüzey metodolojisi temel olarak, deneyleri tasarlama, parametrelerin etkileşimlerini göz önüne alarak model geliştirilmesi ve proses optimizasyonu için kullanılan matematiksel ve istatistiksel metodlardır. YYM matematiksel modellerle (doğrusal, kare polinom fonksiyonları ve diğerleri), deney seti ve istatistiksel tekniklerle modelin doğrulanmasıyla elde edilen deney sonuçlarının uygunluğuna dayanır (Nair ve ark., 2014; Karimifard ve Alavi Moghaddam, 2018).

Deneyleri yürütmek için farklı tasarımlar mevcuttur olup deney noktası seçimleri ve çalışma sayıları birbirlerinden farklılık göstermektedir. Yaygın olarak kullanılan deneysel tasarımlar Box-Behnken tasarımı, merkezi kompozit tasarımı ve üç seviyeli faktöriyel tasarımıdır. Tüm faktör seviyeleri -1, 0, +1 olmak üzere üç seviyede ve bu seviyeler arasında eşit aralıklar olacak şekilde ayarlanmalıdır (Nair ve ark., 2014). Tam faktöriyel tasarımı Şekil 1.18’de gösterilmiştir.



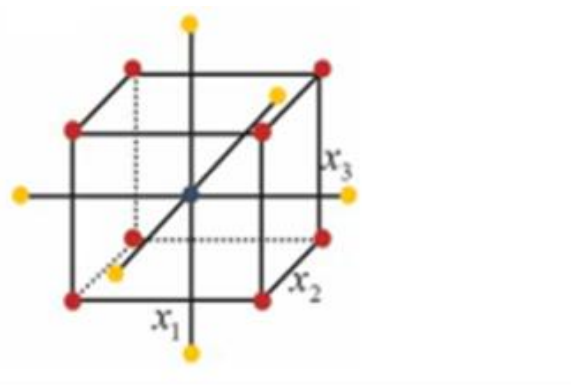
Şekil 1.18. Tam faktöriyel tasarımı

1960 yılında Box-Behnken tarafından önerilen Box-Behnken tasarımı, iki seviyeli faktöriyel tasarımı eksik blok sisteminin birleştirilmesiyle oluşmaktadır. BBT tüm deney noktaları $\sqrt{2}$ yarı çaplı bir küre üzerinde yer almaktadır. Tam faktörlü tasarıma oranla karşılaştırıldığında daha az sayıda çalışma yapılması nedeniyle genellikle verimlidir. BBT kübik bölgenin köşelerinde herhangi bir deney noktası olmamasından dolayı, köşedeki noktaların deneysel çalışmalarını yapmak maliyetli ve zor olduğu zaman avantajlı olabilmektedir. Deney sayısı $2k*(k-1) + c_p$ ifadesi ile bulunmaktadır. Burada k faktör sayısını c_p merkez noktaki tekrar sayısını ifade etmektedir (Nair ve ark., 2014). Box-Behnken tasarımı Şekil 1.19’da gösterilmiştir.



Şekil 1.19. Box-Behnken tasarımı

Merkezi kompozit tasarımı (MKT), 1951 yılında Box ve Wilson tarafından tam seviye faktöriyel tasarıma alternatif olarak ortaya sürüldü. MKT iki seviyeli faktöriyel tasarım, bir merkezi nokta ve deney noktalarının α değerine uzaklıkta olduğu ek bir tasarım metodudur. MKT yaklaşık beş veya altı faktöre kadar oldukça yüksek verim sağlar ve ardından hızla azalmaktadır. MKT tüm deneyler ardışık yerine paralel olarak gerçekleştirilebiliyorsa, çok sayıda faktörlü optimizasyon için uygulanabilir. Genellikle $\alpha = \sqrt{k}$ olarak kullanılmaktadır. Deney sayısı $2^k + 2k + c_p$ şeklinde hesaplanır. Burada k faktör sayısı olup c_p merkezi noktadaki tekrar sayısını ifade etmektedir (Nair ve ark., 2014). Merkezi kompozit tasarımı Şekil 1.20’de gösterilmektedir.



Şekil 1.20 Merkezi kompozit tasarımı

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Kullanılan kimyasalların adları, kullanım amaçları, markaları ve menşeleri tabloda 2.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları

Kimyasal Madde	Kullanım Amacı	Marka-Menşei
Sodyum hidroksit, NaOH	Asit-baz dengesi için	Merck, Almanya
Hidroklorik asit, HCl	Asit-baz dengesi	Merck, Almanya
Kalsiyum klorür, CaCl ₂	Nano boncuk eldesi için Çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı	Merck, Almanya
Asetik asit	Desorpsiyon çözeltisi olarak kullanıldı	Merck, Almanya
Nitrik asit	Desorpsiyon çözeltisi olarak kullanıldı	Merck, Almanya
Sülfürik asit	Desorpsiyon çözeltisi olarak kullanıldı	Merck, Almanya
Etanol	Nanokil'deki safsızlıkların giderilmesinde kullanıldı	Sigma-Aldrich, USA
Sodyum aljinat	Enkapsüle işleminde kullanıldı	Sigma-Aldrich, USA
Eriokrom Siyahı T (EST)	Boyar madde gideriminde	Sigma-Aldrich, USA
Metilen mavisi	Boyar madde gideriminde	ChemBio, Türkiye
Cu ²⁺ standart çözeltisi	Kalibrasyon eğrisi çizilmesinde ve deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanıldı	Merck, Almanya
Cd ²⁺ standart çözeltisi	Kalibrasyon eğrisi çizilmesinde ve deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde kullanıldı	Merck, Almanya

2.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda ölçüm amaçlı ve/veya nanokompozit malzemenin karakterizasyonu için faydalanılan cihazlar Tablo 2.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz Adı	Kullanım Amacı	Marka-Menşei
Fourier dönüşümlü infrared (FTIR)	Sentezlenen kompozit malzemenin fonksiyonel gruplarının aydınlatılmasında kullanıldı	JASCO, 67000, Japonya
X-ray spektrometresi (XRD)	Sentezlenen kompozit malzemenin kristal yapısının aydınlatılmasında kullanıldı	RigakuMiniFlex-600, Japonya
SEM-EDS	Sentezlenen kompozit malzemenin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanıldı	Hitachi SU3500, Japonya
UV-GB	Boyar maddelerin derişimlerinin ölçümlerinde kullanıldı	Shimadzu UV-1800, Japonya
Peristaltik pompa	Nanokil takviyeli kompozit malzemenin boncuk formunun eldesinde kullanıldı	Shenchen-Almanya
Manyetik karıştırıcı	Çözeltilerin homojen olarak karıştırılmasında kullanıldı	MTOPS, Güney Kore
pH metre	Çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesinde kullanıldı	(EZDO, PL-700PV, Tayvan)
Su banyosu	Deneysel tasarımda süre ve sıcaklık değerlerinin optimizasyonunda kullanıldı	DAIHAN Scientific, Wisd-Çin
Santrifüj	Çözeltilerde katı veya asılı taneciklerin çöktürülmesi ve katı sıvı ayrımının gerçekleştirilmesinde kullanıldı	Nüve, NF200- Türkiye
Vorteks	Çözeltilerin homojenizasyonunda kullanıldı	Dragon Lab, Çin
Hassas terazi	Katı örnek miktarlarının tartılmasında kullanıldı	Radwag AS220/R/2, Polonya

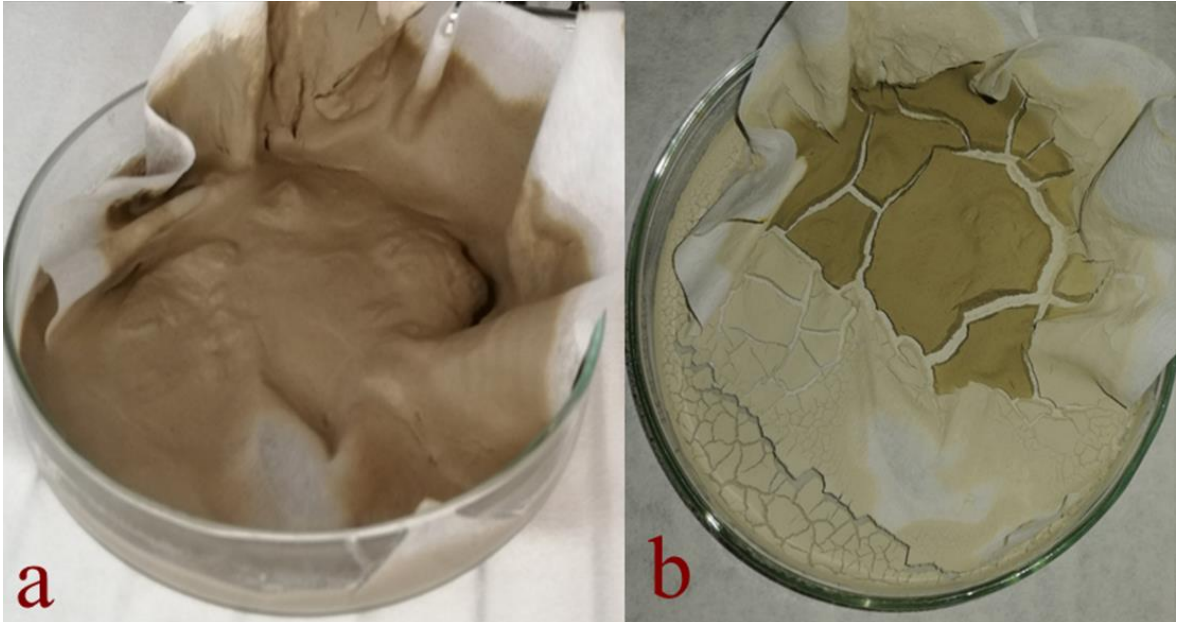
2.3. Nanokil Takviyeli Kompozit Malzemenin Sentezi

2.3.1. Nanokil malzemenin hazırlanışı

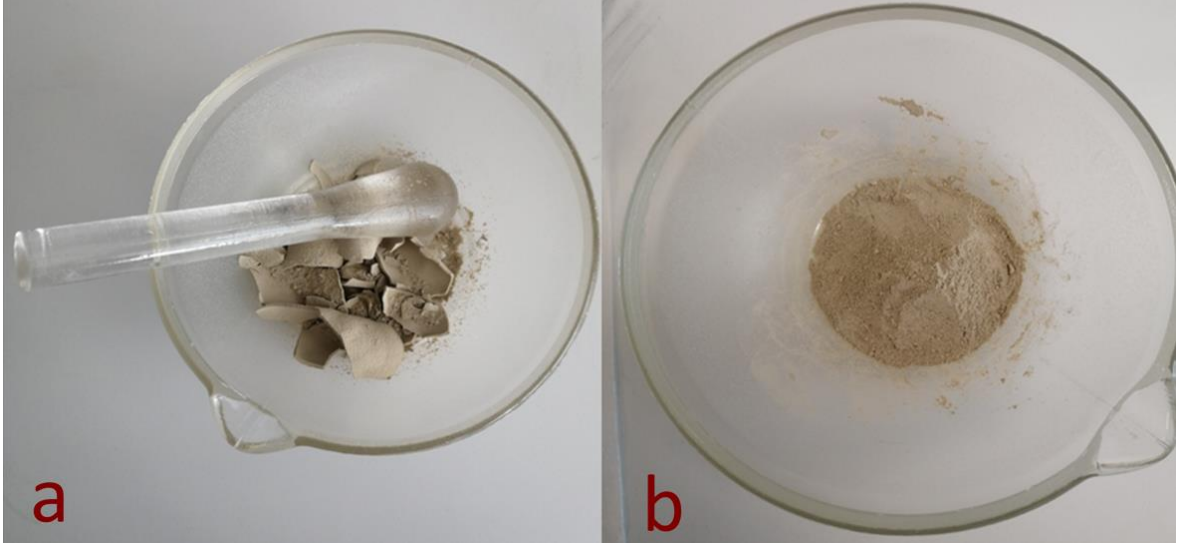
İşlenmemiş kili aktifleştirmek için bir falkona konularak hassas terazi yardımıyla tartılıp darası alındı. 46 gr işlenmemiş kil bir 250 mL'lik bir behere konuldu ve 100 mL ultra saf su eklenerek 15-20 dakika karıştırıldı. Saf su ile yıkanan kil bir huni ve süzgeç kâğıdı yardımıyla süzüldü. Yıkanan kil etüvde 100 °C'de 24 saat kurutuldu. Etüvden alınan killer bir havana konulup öğütüldü. Öğütme işlemi sonunda kil 0.5 M 100 mL NaOH ile 3 saat karıştırılarak etkileştirildi ve süzüldü. Süzülen kil 0.5 M 100 mL HCl asit ile 6 saat karıştırılıp etkileştirildi ve süzüldü. Bu aşamadan sonra safsızlıkları gidermek için 100 mL saf etanol ile 3 saat etkileştirildi. Süzülme işleminden sonra ultra saf su ile 3 defa 30 dakika süreyle etkileştirildi ve süzüldü. Süzülen kil daha sonra 100 °C de 24 saat etüvde kurutuldu. Etüvden alınan kurumuş kil bir havan yardımıyla öğütüldü ve küçük parçacıklar haline getirildi. Boyutları küçültülen kil 0.150 mm ve 0.125 mm'lik elekten geçirildi. Elde edilen aktifleştirilmiş nanokil bir falkon tüpe konularak kompozit malzeme üretimi için karanlık bir ortamda muhafaza edilmeye bırakıldı. Nanokilin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi aşamaları Resim 2.1'de, kilin kurutma işlemi Resim 2.2'de kilin havanda öğütülmesi ise Resim 2.3'te sunulmuştur.



Resim 2.1. Kilin işlenme basamakları



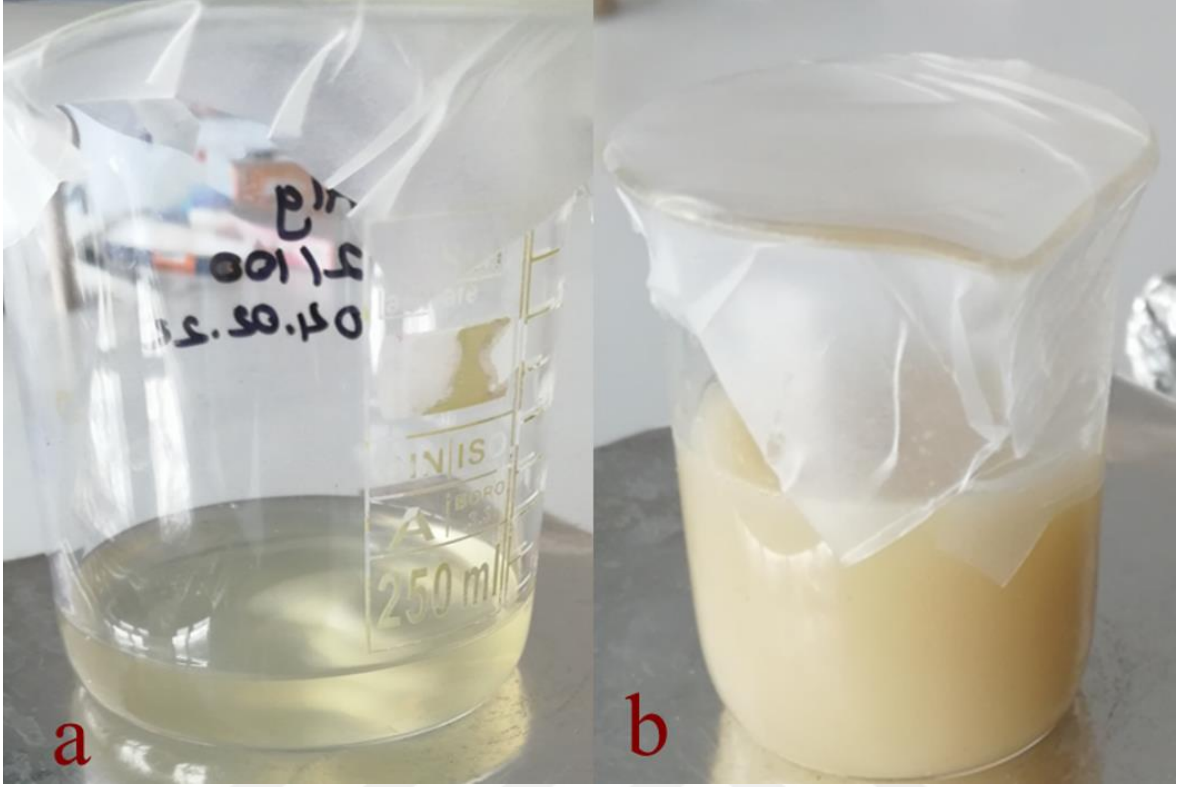
Resim 2.2. Kilin etüvde a) kurutulmamış hali b) kurutulmuş hali



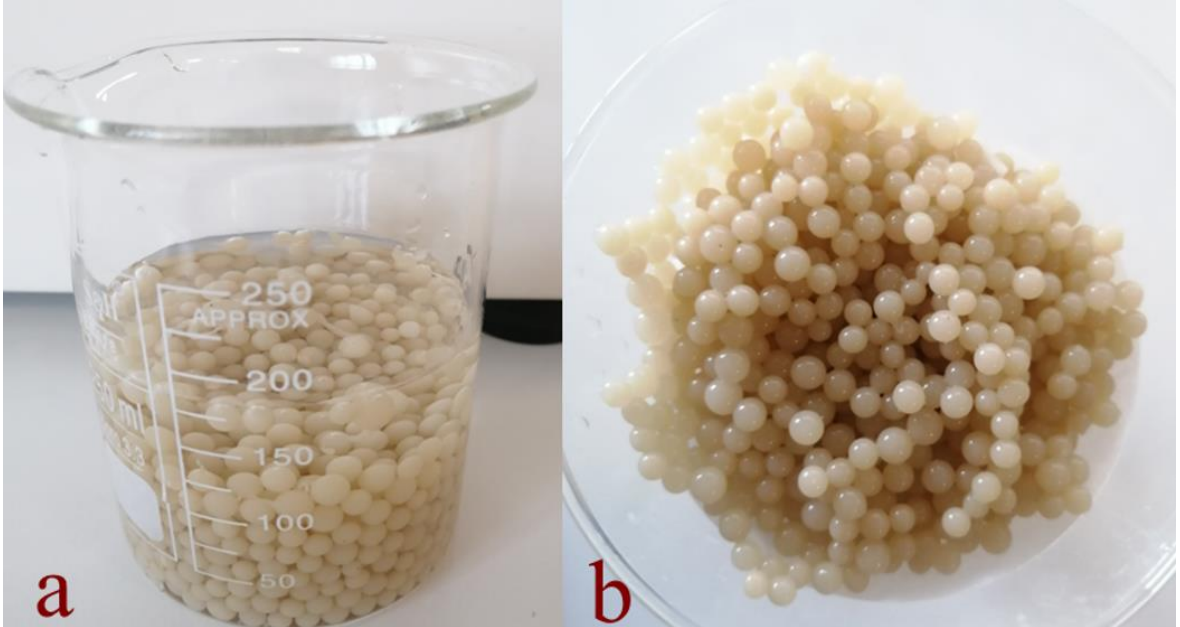
Resim 2.3. Kilin havanda a) öğütülmemiş hali b) öğütülmüş hali

2.3.2. Nanokil takviyeli aljinat ile enkapsüle edilmiş malzemenin sentezi

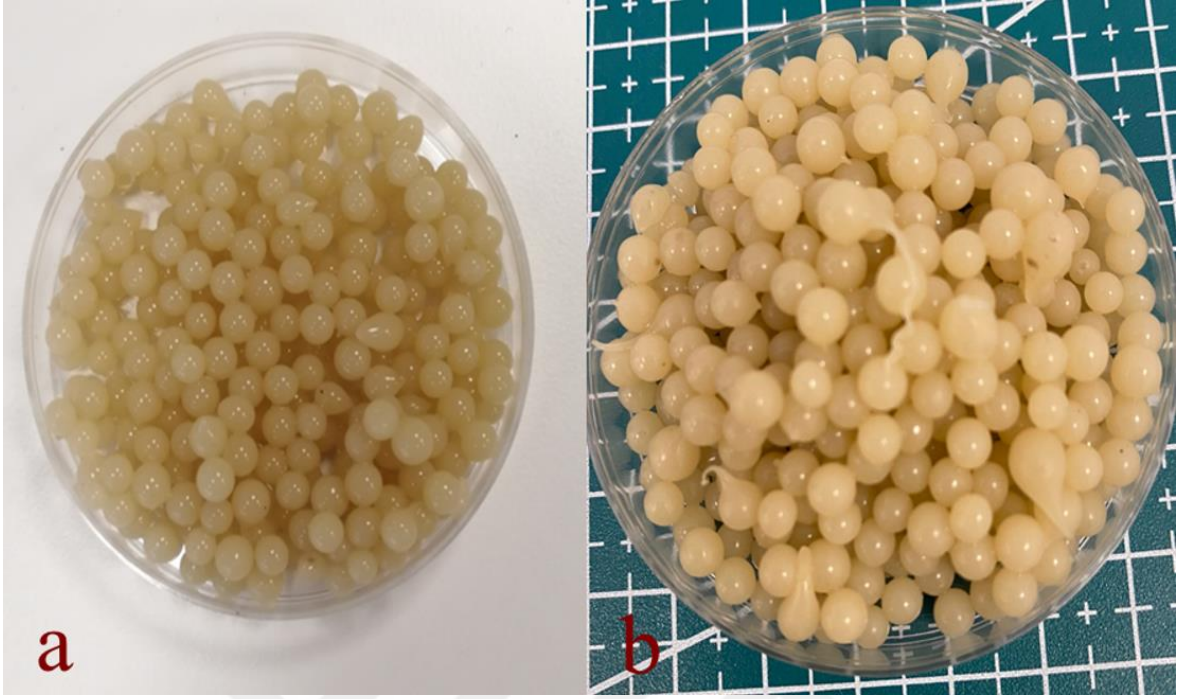
Kompozit malzemeyi sentezlemek amacıyla aljinik asit sodyum tuzundan 2 gr tartılıp 250 mL'lik behere konularak 100 mL ultra saf su eklenerek 90°C'de 200 rpm hızda 4 saat homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Homojen hale gelen aljinat önceden üretilen nanokilden 1 gr tartılıp homojen haldeki aljinata eklendi ve 1 saat oda sıcaklığında nanokil/aljinat homojen olana kadar 200 rpm de karıştırıldı. Ağırlıkça %1'lik $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlamak için 10 gr CaCl_2 katısı tartılıp 1 L'lik balon jöjeye alındı ve ultra saf su ile 1 L'ye tamamlanarak %1'lik $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden bir miktar behere konuldu. Homojen haldeki nanokil/aljinat homojen jeli peristaltik bir pompa yardımıyla çapraz bağlayıcısı olarak $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 1mL/dk hızında damla damla ilave edilerek nanokil ile enkapsüle edilmiş boncuklar üretildi. Elde edilen boncuklar 1 saat kadar $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bekletildi. Bekletildikten sonra süzülerek 3-4 defa ultra saf su ile yıkandı. Elde edilen nanokil takviyeli kompozit malzeme Cu^{2+} , Cd^{2+} iyonları, EST ve MM boyar maddelerini çözeltilerden uzaklaştırılmak için kullanıldı. Bir kısım nanokil takviyeli kompozit malzeme ise karakterizasyon işlemleri için kurutuldu ve oda sıcaklığında ağzı kapatılarak muhafaza edildi. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin sentez aşamaları Resim 2.4, Resim 2.5, Resim 2.6 ve Resim 2.7'de sunulmuştur.



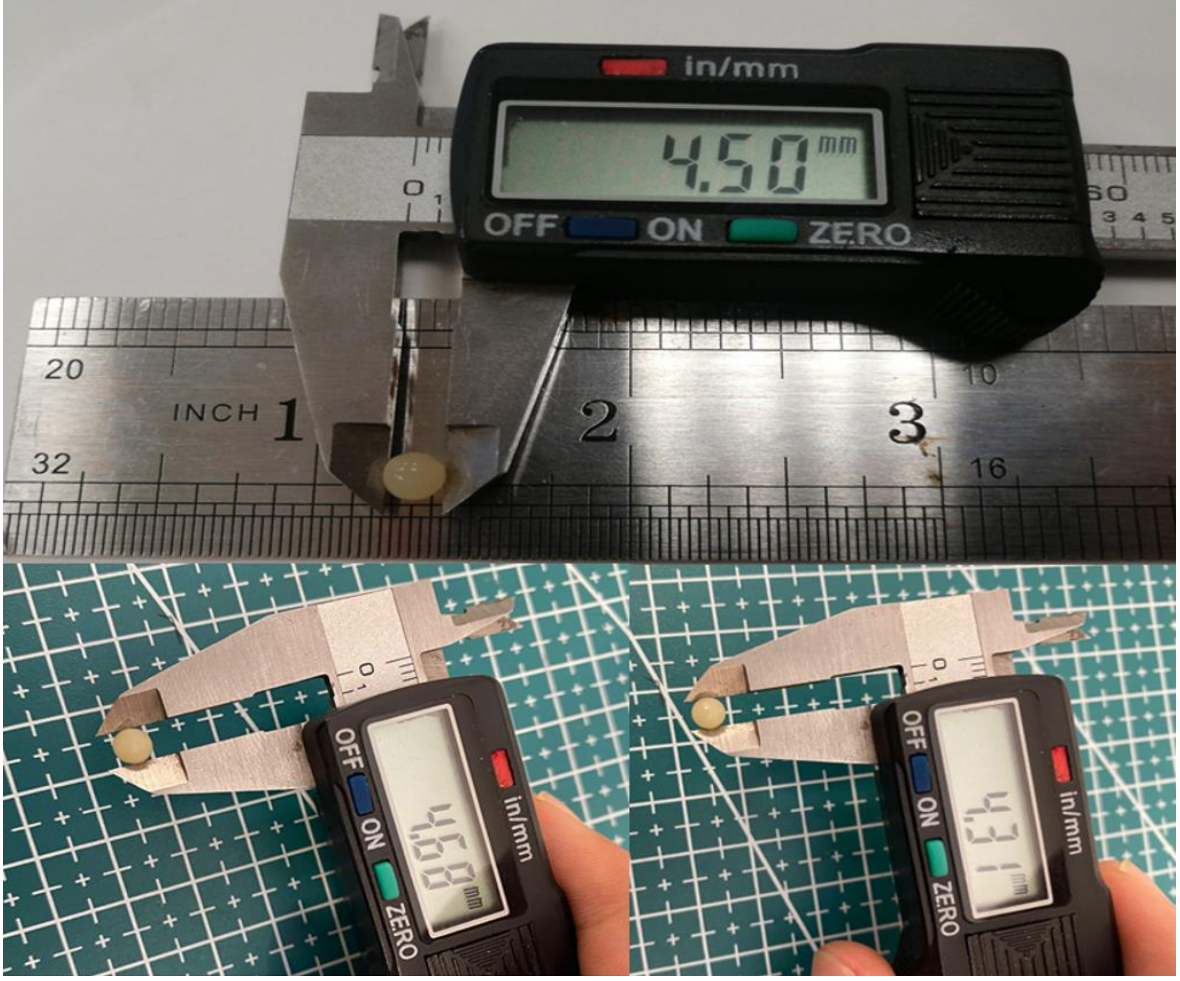
Resim 2.4. Aljinat'ın a) homojen hali b) aljinat/nanokil homojen hali



Resim 2.5. Nanokil kompozit malzeme üretimindeki a) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde enkapsülasyonu b) süzme işlemi



Resim 2.6. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin boncuk formu



Resim 2.7. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin ortalama boncuk çapının lümleri

2.3.3. Sulu özeltiden ağır metal ve boyar madde uzaklaştırma alışmaları

Sentetik özeltilerden ağır metal iyonları ve boyar madde giderim için adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri tercih edildi. Adsorbannın adsorpsiyon kapasitesini ve yüzde adsorpsiyonunu hesaplamak için formül 2.1.ve 2.2 kullanıldı.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.1.)$$

$$\%Adsorpsiyon = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2.2.)$$

Bu denklemde;

Q_e : Denge de adsorbannın gram başına adsorplama miktarı ($mg_{Metal/Boyar} / g_{Nanokompozit}$)

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg L⁻¹)

C_e : Çözeltinin son denge konsantrasyonu (mg L⁻¹)

V : Çözeltinin hacmi (L)

m :Çözeltiye ilave edilen adsorbanın miktarı (g) olarak tanımlanır.

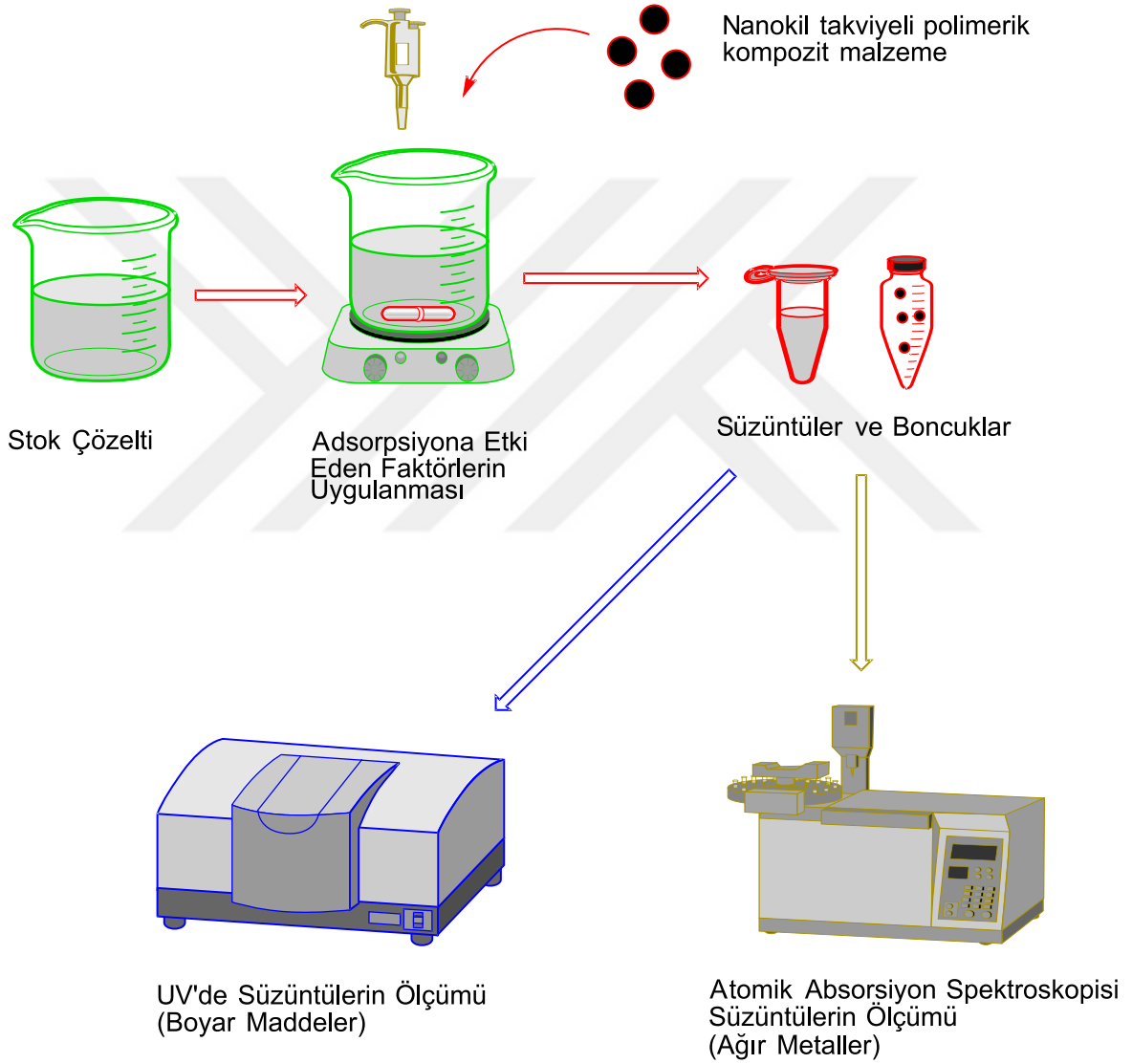
Deneysel çalışmalarda ağır metallerin ve boyar maddelerin izoterm, kinetik ve termodinamik hesaplamalarını yapmak için kullanılan formüller Tablo 2.3'te sunulmuştur.

Tablo 2.3. Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan denklemler

Model	Doğrusal Denklem	Grafik	Hesaplanan Katsayılar
İzoterm Modelleri			
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_f} \log C_e$	Log q_e 'ye karşı log C_e	K_f n_f
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$	C_e/q_e 'ye karşı C_e	q_e K_L
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e 'ye karşı $\ln C_e$	b_T K_T
Kinetik Modelleri			
1. Dereceden	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	log($q_e - q_t$)'ye karşı t	q_e k_1
2. Dereceden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t}$ 'ye karşı t	q_e^{-1} k_2
Parçacık içi difüzyonu	$q_t = K_i t^{0.5} + I$	q_t 'ye karşı $t^{0.5}$	K_i I
Termodinamik Modeller			
Entalpi ve entropi değişimi	$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$	$\ln K_d$ 'ye karşı 1/K	ΔH^0 ΔS^0
Gibbs serbest enerji değişimi	$\Delta G^0 = -RT * \ln K_d$		ΔG^0

Sentetik olarak hazırlanan Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları dizayn expert yazılımından faydalanılarak oluşturuldu ve Tablo 2.4'te gösterilen bağımsız değişken ve seviyeleri gerçekleştirildi. Ayrıca, Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları, Tablo 2.5'te gösterilen bağımsız değişken ve seviyeleri her biri ayrı ayrı olarak

yirmi farklı deneye uygulandı. Benzer şekilde, EST (Tablo 2.6) ve MM boyar maddelerini adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları Tablo 2.7’de gösterilen bağımsız değişken ve seviyeleri her biri için ayrı ayrı uygulandı. Bütün deneye çalışmalarda 15 mL sentetik çözelti ve 15 mg kompozit malzeme kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. Ağır metal ve boyar maddelerin giderimi için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyelerinin uygulanma prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.1’de de sunulmuştur.



Şekil 2.1. Bağımsız değişken ve seviyelerinin uygulanma işlemi

Tablo 2.4. Cu²⁺ iyonlarının giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Sıra	<u>Faktör 1</u>	<u>Faktör 2</u>	<u>Faktör 3</u>	<u>Faktör 4</u>	<u>Cevap 1</u>
	pH	Karistima suresi (dk)	Baslangic derisimi (mg L ⁻¹)	Karistirma hizi (rpm)	mg Cu/ g Kompozit malzeme
1	5	20	50	150	18.0
2	3	15	40	200	14.4
3	3	25	40	100	15.3
4	5	20	30	250	12.6
5	7	15	20	100	9.1
6	9	20	30	150	14.1
7	3	15	40	100	13.5
8	5	30	30	150	13.5
9	5	20	30	150	12.6
10	5	20	30	150	13.9
11	7	25	20	100	9.3
12	7	15	40	200	18.4
13	1	20	30	150	8.1
14	7	25	40	200	19.2
15	5	20	30	150	12.3
16	5	20	10	150	4.3
17	3	15	20	200	7.7
18	3	25	20	200	8.3
19	5	20	30	50	14.3
20	3	15	20	100	7.3
21	3	25	40	200	15.0
22	5	20	30	150	12.3
23	5	10	30	150	11.3
24	5	20	30	150	13.8
25	3	25	20	100	7.8
26	7	15	20	200	9.4
27	7	25	40	100	19.2
28	7	15	40	100	19.0
29	7	25	20	200	8.3
30	5	20	30	150	14.2

Tablo 2.5. Cd²⁺ iyonlarının giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Sıra	Faktör 1 pH	Faktör 2 Sıcaklık (°C)	Faktör 3 Adsorban miktarı (mg)	Cevap 1 mg Cd / g kompozit malzeme
1	7	40	20	6.0
2	3	25	20	5.0
3	3	40	20	4.4
4	5	32.5	5	17.1
5	5	32.5	15	6.7
6	7	25	10	11.4
7	3	40	10	10.9
8	5	32.5	15	6.8
9	5	32.5	15	6.9
10	9	32.5	15	9.7
11	5	47.5	15	8.5
12	5	32.5	25	5.4
13	3	25	10	8.1
14	7	25	20	6.9
15	5	17.5	15	6.4
16	7	40	10	14.2
17	5	32.5	15	6.9
18	5	32.5	15	7.0
19	1	32.5	15	5.1
20	5	32.5	15	6.8

Tablo 2.6. EST. boyar maddesi giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Sıra	Faktör 1 pH	Faktör 2 Sıcaklık (°C)	Faktör 3 Adsorban miktarı (mg)	Cevap 1 mg EST / g kompozit malzeme
1	1.5	30	45	8.3
2	6	20	60	3.3
3	4.5	30	15	4.6
4	4.5	30	45	4.0
5	4.5	30	45	4.1
6	3	40	30	7.4
7	3	20	30	7.5
8	6	20	30	2.9
9	6	40	60	1.3
10	4.5	10	45	4.5
11	4.5	30	45	4.3
12	7.5	30	45	1.6
13	3	20	60	3.4
14	3	40	60	3.4
15	4.5	50	45	2.8

16	6	40	30	1.9
17	4.5	30	45	4.1
18	4.5	30	45	4.0
19	4.5	30	45	3.9
20	4.5	30	75	1.4

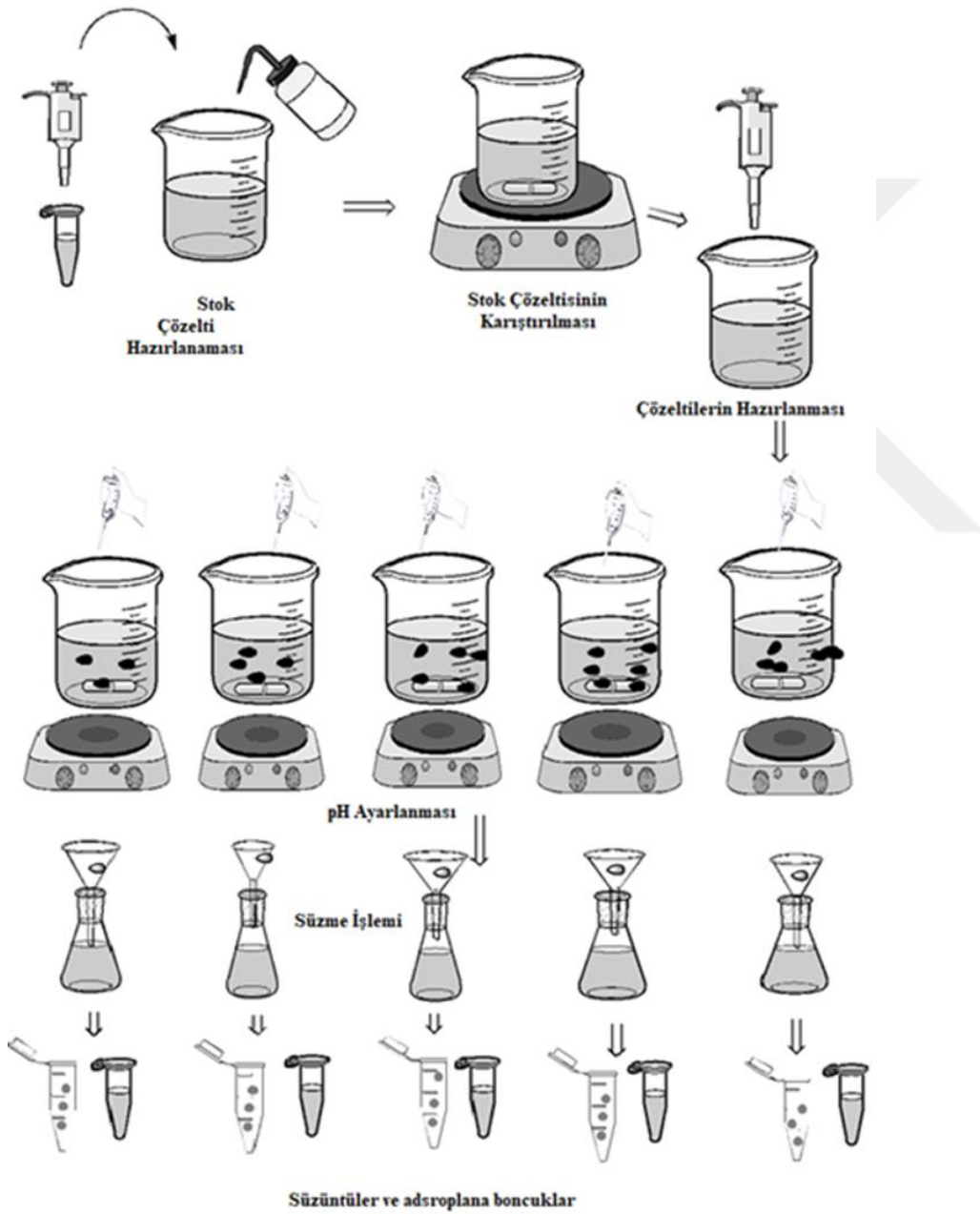
Tablo 2.7. Metilen mavisi boyar maddesi giderimi için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Sıra	Faktör 1 pH	Faktör 2 Sıcaklık (°C)	Faktör 3 Adsorban miktarı (mg)	Cevap 1 mg MM / g kompozit malzeme
1	5.5	30	45	2.1
2	8	35	30	3.2
3	8	35	60	1.8
4	5.5	30	45	2.2
5	5.5	30	45	2.2
6	5.5	21	45	2.2
7	5.5	30	45	2.2
8	8	25	60	1.7
9	5.5	30	72	1.7
10	5.5	30	18	3.8
11	5.5	39	45	1.9
12	10	30	45	2.3
13	3	25	30	2.4
14	1	30	45	1.5
15	3	25	60	1.6
16	3	35	30	2.5
17	5.5	30	45	2.3
18	5.5	30	45	2.2
19	8	25	30	3.4
20	3	35	60	1.7

Design Expert programı kullanılarak belirlenen bağımsız değişkenler ve seviyelerinin deneysel çalışmaları Tablo 2.4, Tablo 2.5, Tablo 2.6 ve Tablo 2.7'deki deneysel tasarım sırası izlenerek çalışıldı ve elde edilen cevap kısmına işlenerek optimum koşullar her bir çevresel kirlilik için belirlendi. İzoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalarını gerçekleştirmek üzere Tablo 2.8'de gösterilen değerler kullanılarak gerçekleştirildi. Ağır metal iyonları ve boyar maddelerin adsorpsiyon izoterm çalışmalarının Şekil 2.2'de şematik gösterim kullanılarak tamamlandı.

Tablo 2.8. Ağır metal iyonları ve boyar madde için adsorpsiyon izoterm çalışması şartları

	Adsorban Miktarı (mg)	Hacim (mL)	pH	Karıştırma Hızı (rpm)	Derişim (mg L ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dk)
Cu ²⁺	10-30	15	5.5-6	200	40	25	20
Cd ²⁺	5-30	15	5-5.5	150	20	32.5	15
MM	5-35	15	7.5-8	150	7.5	30	20
EST	15-75	15	2.5-3	150	30	30	20



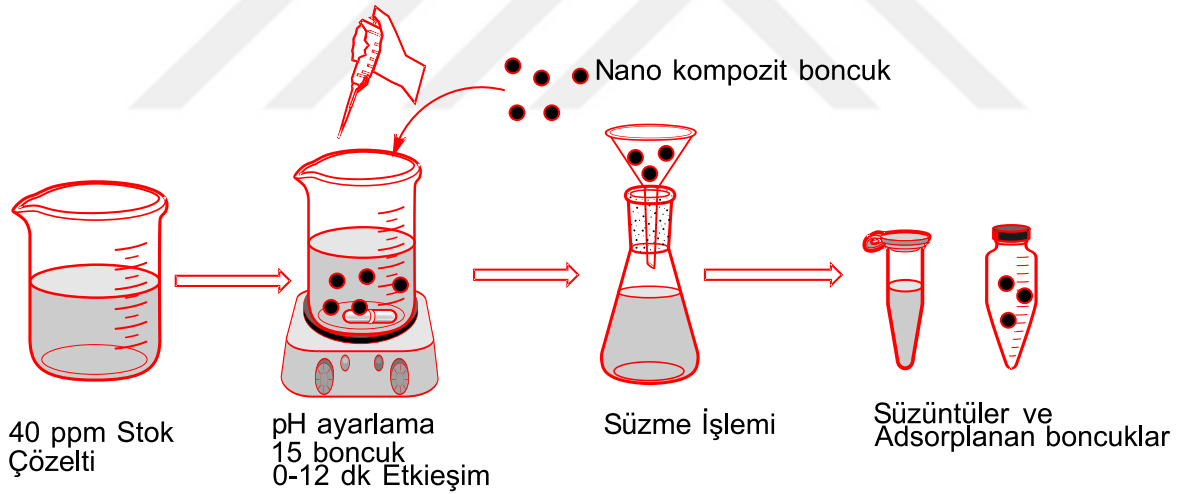
Şekil 2.2. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarının uygulanması

Ağır metal iyonlarının ve boyar maddelerin adsorpsiyon izoterm çalışmalarından elde edilen verilerle ideal adsorban miktarı belirlendi. Ağır metal iyonlarının ve boyar maddelerin kinetik çalışmaları Tablo 2.9’da gösterile şartlara göre gerçekleştirildi. Kinetik çalışmaları ise Şekil 2.3’teki şematik gösterim izlenerek tamamlandı.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları analizi ve sonucunda ideal adsorban miktarı 15 mg belirlendi. Adsorpsiyon kinetik çalışması için şartlar Tablo 2.9’da gösterilmiş ve uygulanmıştır.

Tablo 2.9. Ağır metal iyonları ve boyar madde adsorpsiyon kinetik çalışması şartları

Kirleticiler	pH	Adsorban Miktarı (mg)	Karıştırma Hızı (Rpm)	Hacim (mL)	Süre (Dk)	Sıcaklık (°C)	Derişim (mg L ⁻¹)
Cu ²⁺	5.5-6	15	200	15	0-12	25	40
Cd ²⁺	5.5-6	10	150	15	2-12	32.5	20
MM	7.5-8	10	150	15	2-12	30	7.5
EST	2.5-3	15	150	15	2-12	30	30



Şekil 2.3. Ağır metal iyonları ve boyar madde adsorpsiyon kinetik çalışmalarının uygulanması

Ağır metal iyonları ve boyar maddelerin adsorpsiyon izoterm çalışmasında elde edilen verilere ek olarak adsorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda yapılan ölçüm ve hesaplamalarda ideal adsorban miktarı ve karıştırma süresi tespit edildi. Daha sonra hem adsorpsiyon izoterm değerleri hem de kinetik değerleri kullanılarak her bir çevresel kirlilik için termodinamik çalışmaları Tablo 2.10’da verilen şartlara göre gerçekleştirildi.

Tablo 2.10. Ağır metal iyonları ve boyar maddeler için termodinamik çalışma şartları

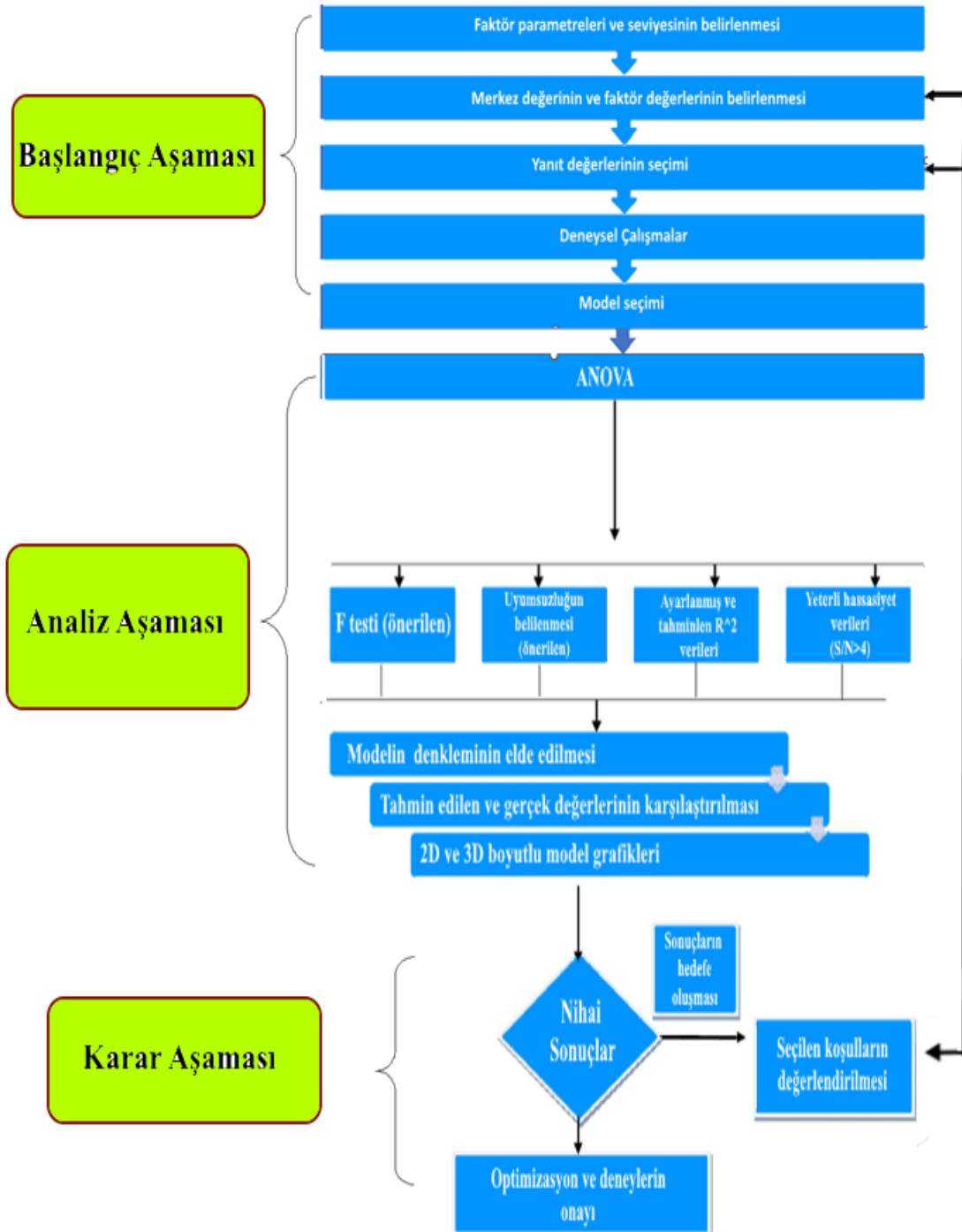
Deneyler	pH	Adsorban Mikarı	Hacim (mL)	Karıştırma Hızı (rpm)	Derişim (mg L ⁻¹)	Süre (Dk)	Sıcaklık (°C)
Cu ²⁺	5.5-6	15	15	200	40	8	15-45
Cd ²⁺	5-5.5	10	15	150	20	6	20-45
MM	7.5-8	10	15	150	7.5	10	20-45
EST	2.5-3	15	15	150	30	4	20-45

2.4. Ölçüm ve Kalibrasyon

Sentetik Cu²⁺, Cd²⁺ iyon çözelti derişimlerinin kantitatif analizi yapmak için PerkinElmer AAnalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Cu²⁺ iyonlarının atomik absorpsiyon spektrometresinde 324.8 dalga boyunda 0.1-1-2-2.5-5 mg L⁻¹ standartlar kullanılarak R² değeri 0.9995 ve kalibrasyon eğrisinin denklemi $y = 0.027x - 0.008$ olarak bulundu. 0.5-2 mg L⁻¹ standart çözeltileri kullanılarak 228.8 nm’de Cd²⁺ iyonlarının kalibrasyon eğrisi oluşturuldu ve R² değeri 0.9995, eğri denklemi $y = 0.0976x + 0.0025$ olarak elde edildi. Boyar maddelerin sulu çözeltilerinde Eriokrom siyahı T. (EST) ve metilen mavisi boyar maddelerinin kantitatif analizi yapmak için Shimadzu UV-1800 kullanıldı. EST boyar maddesi UV’de 526 nm dalga boyunda 0.5-40 mg L⁻¹ standartlar hazırlanıp absorbansları okunduğunda R² değeri 0.9993, denklemi ise $y = 0.0918x + 0.0568$ şeklinde elde edildi. Metilen mavisi boyar maddesi UV’de 664 nm dalga boyunda 0.5-10 mg L⁻¹ standart çözeltileri yardımıyla oluşturuldu. R² değeri 0.9949 iken doğru denklemi $y = 0.2086x + 0.0758$ olarak bulundu.

2.5. Deneysel Çalışmaların Merkezi Kompozit Tasarımı

Deneysel çalışmalarda kullanılan merkezi kompozit tasarımı (MKT) adsorpsiyon üzerinde etkili olan parametreler ve optimizasyon için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem bir grup istatistiksel ve matematiksel modeller kullanılarak bağımsız değişken üzerinde verilen cevapları analiz etmek için kullanışlı bir tekniktir. Bu tekniğin uygulama aşamaları Şekil 2.4’te özetlemiştir.



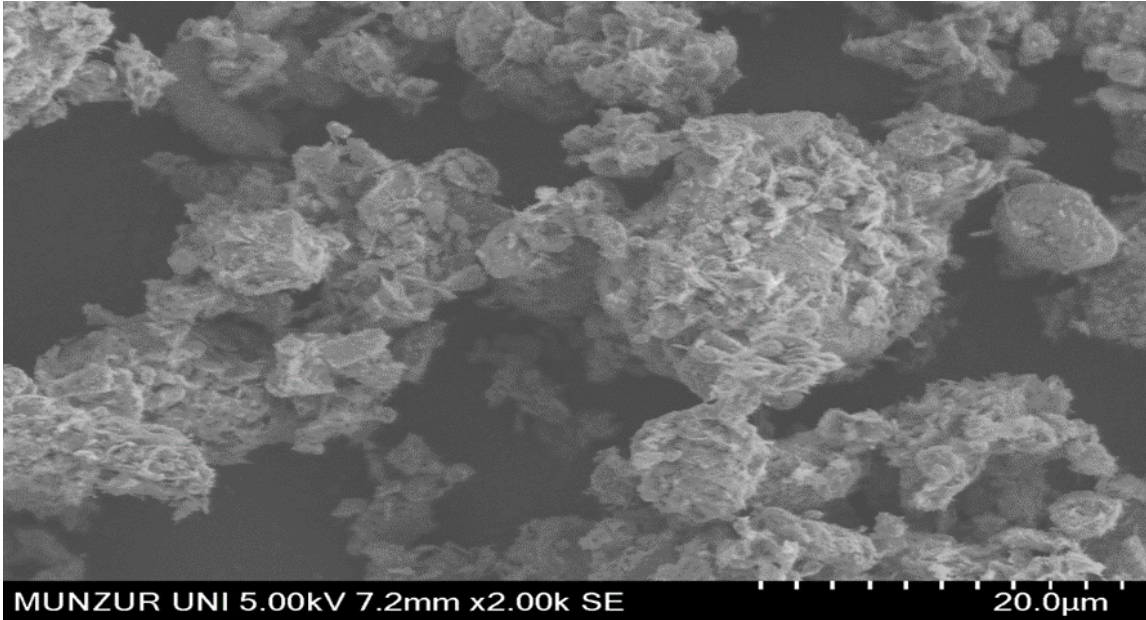
Şekil 2.4. Merkezi kompozit tasarımının akış şeması

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

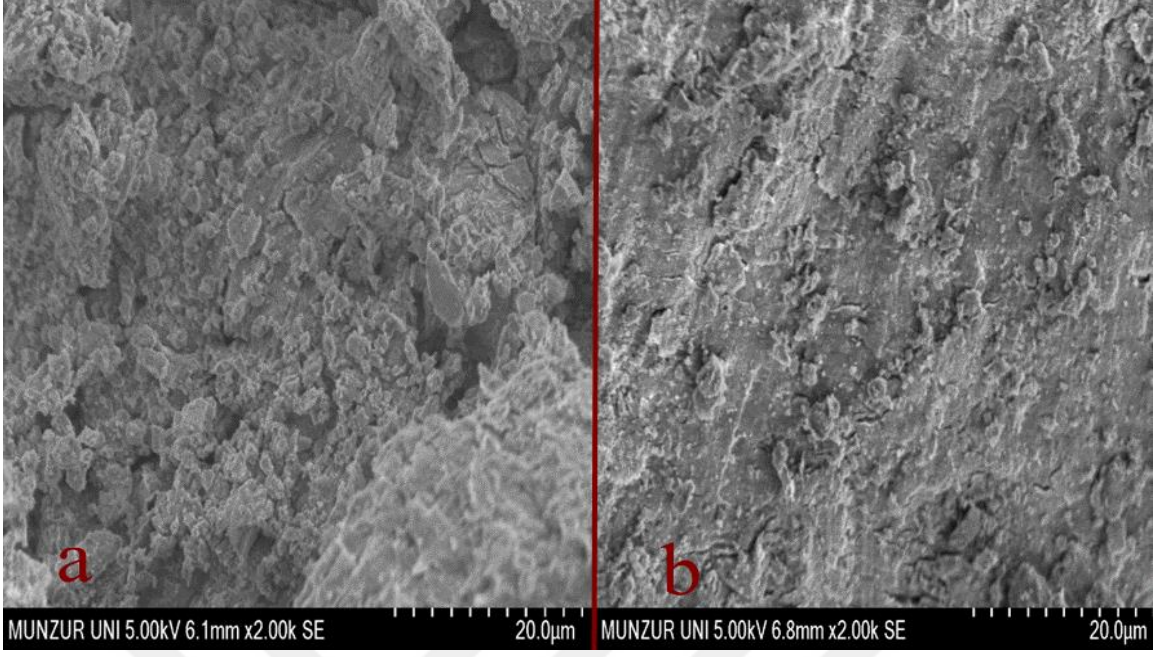
3.1. Nanokil Takviyeli Kompozit Malzemenin Karakterizasyonu

3.1.1. SEM-EDS analizleri

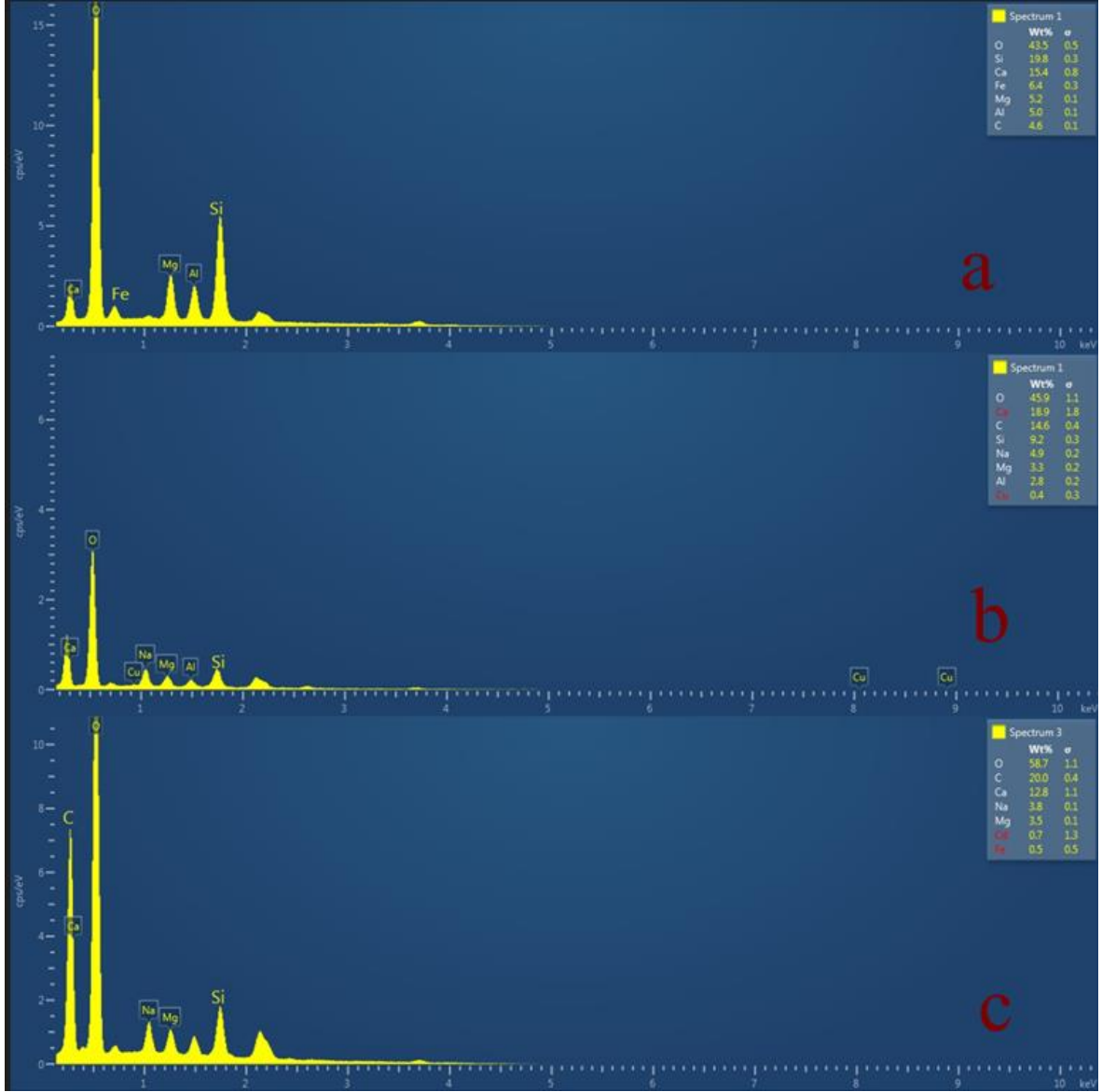
Sentezlenen nanokil takviyeli kompozit malzemenin yüzey morfolojisi Hitachi SU3500 marka taramalı elektron mikroskobu vasıtasıyla incelendi. Numuneler bir karbon bandı üstüne konularak işlem öncesi numune yüzeyi altın ile kaplandı ve elde edilen yüzey morfolojileri Şekil 3.1’de sunulmuştur. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin EDS sonuçları Şekil 3.3’te incelendiğinde % ağırlıkça oranları yüksek olan elementler O, Si, Al, Fe, Mg ve Ca elementlerinin olduğu ve sonuç olarak nanokil olduğu tespit edildi. Nanokompozit malzemenin Si, O ve Ca elementleri yüksektir. Aljinat-nanokil kompozit malzemenin Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon işlemi uygulandıktan sonra yüzey morfolojileri sırasıyla Şekil 3.2’de sunulmuştur. EDS sonuçlarında Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını adsorpladığı belirlendi ve aljinat Na tuzu olduğu Şekil 3.3’te tespit edildi. Adsorbanın Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını adsorpladığı gözlemlendi.



Şekil 3.1. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin SEM görüntüsü



Şekil 3. 2. a) Cu^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzeme ve b) Cd^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzemenin SEM görüntüsü

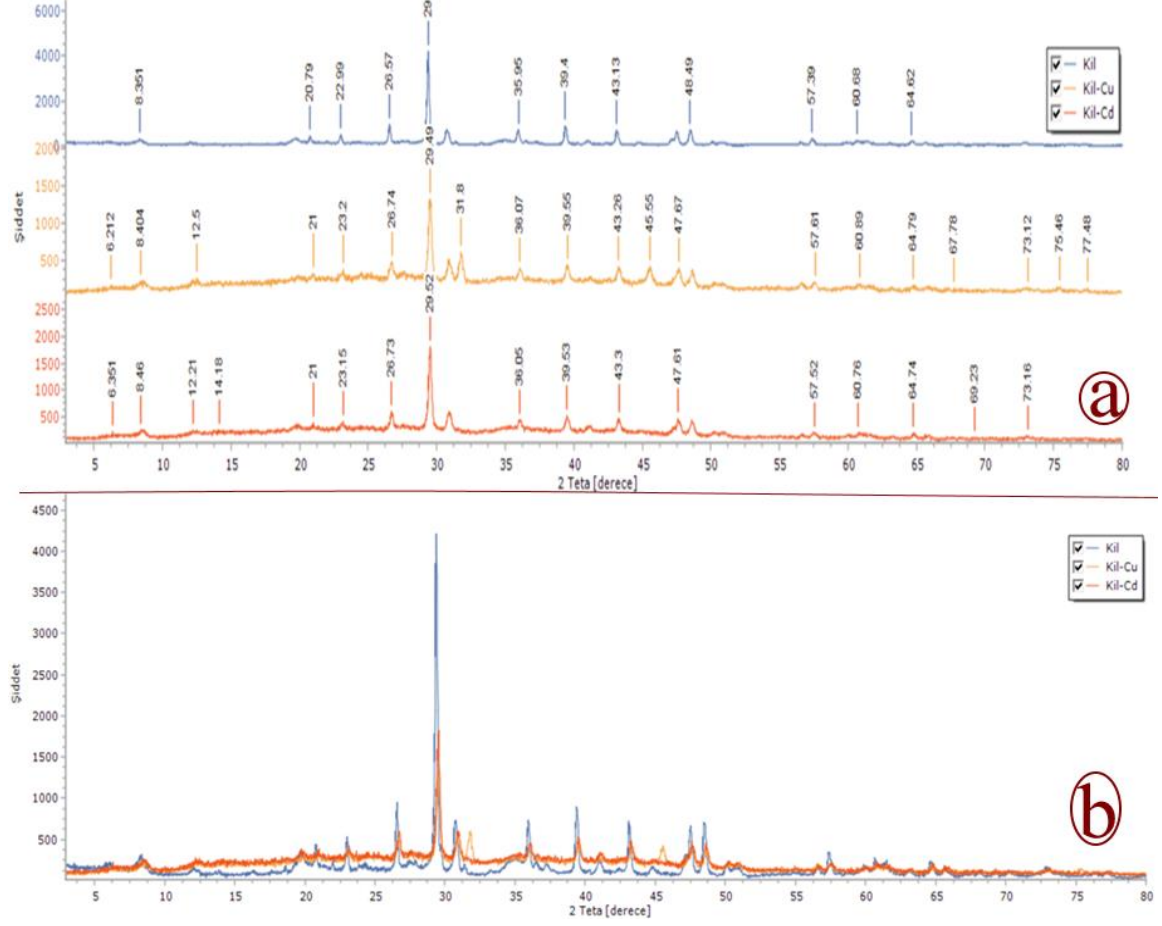


Şekil 3.3. a) Nanokil takviyeli kompozit malzeme b) Cu^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzeme c) Cd^{2+} iyonları yüklü Nanokil takviyeli kompozit malzemenin EDS görüntüsü

3.1.2. XRD analizleri

X ışını kırınımı nanopartikül maddenin yapı tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca maddenin gözenek yapısı hakkında doğruca bir bilgi veren bir tekniktir. Düşük açı aralıklarında mezo gözenekli malzeme pikleri kristal yapısı (gözenek yapısı) hakkında bilgi verirken, amorf silikaya ait pikler daha yüksek açılarda yer almaktadır. Bu çalışmada sentezlenen üç farklı kompozit malzemenin yapısı hakkında bilgi almak için XRD analizleri 0.5° ile 80° açı aralığında gerçekleştirildi. X-ışını kırınım desenleri, $0.02^\circ/\text{dk}$

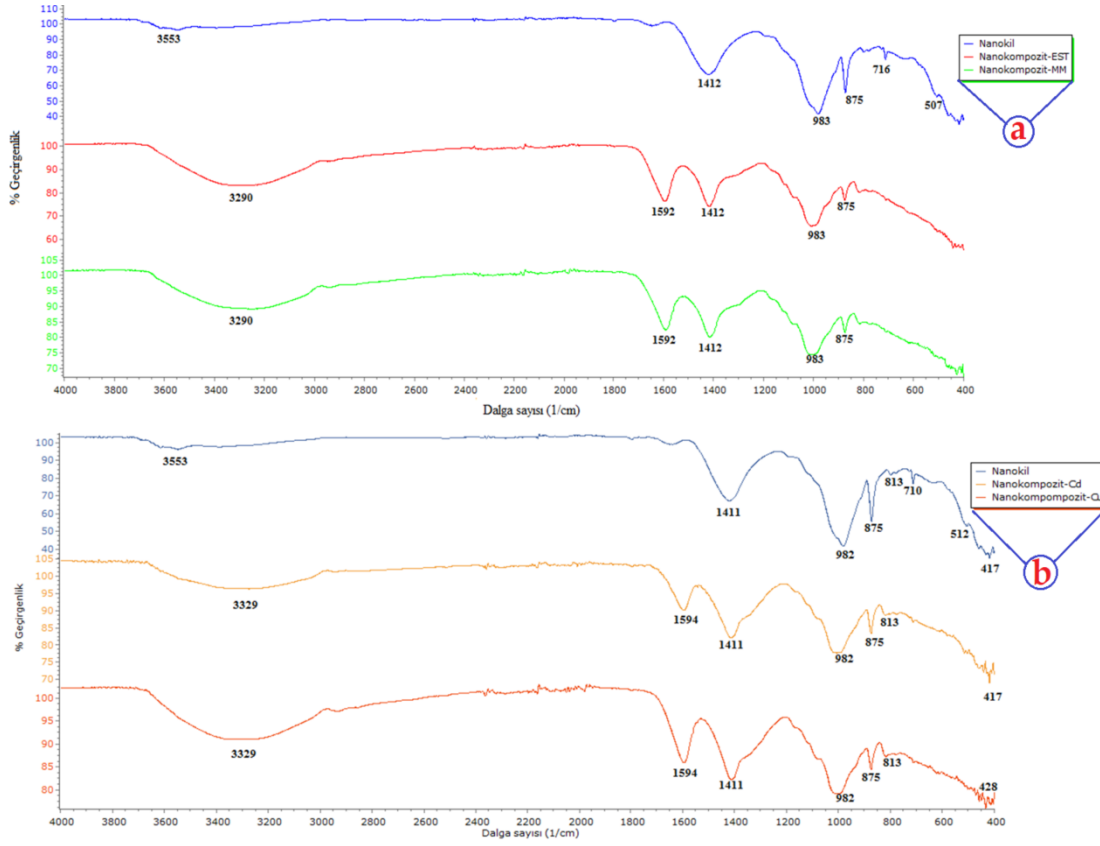
adım aralığında tarama yapılarak $CuK\alpha$ ışın kaynaklı Rigaku marka cihazı kullanılarak gerçekleştirildi ve elde edilen veriler Bragg yasasına göre yorumlandı.



Şekil 3.4. a) Nanokil, Cu^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzeme, Cd^{2+} iyonları yüklü nanokil takviyeli kompozit malzemenin b) kombine nanokil, Nanokil takviyeli kompozit malzemenin Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile etkileşim XRD diyagramı

3.1.3. FT-IR analizleri

Sentezlenen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin yüzey kimyasının ve kimyasal özelliklerini anlaşılmasında yardımcı olan fonksiyonel grupların tespit etmek amacıyla Jasco marka FT-IR spektrometre cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirildi. Aljinat-Nanokil kompozit malzemesinin FT-IR spektrumları Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. FT-IR çizimleri a) boyar maddeler ve nanokil b) ağır metal ve nanokil FT-IR spektrumu

Spektrumlar 4000 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} arasındaki frekans aralığında kaydedildi. Nanokil ve sodyum aljinat ile enkapsüle edilmiş kompozit malzemeye Cu^{2+} , Cd^{2+} , EST ve MM yüklenmiş FT-IR spektrumlarının her ikisinin de görülen $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant, kompozit malzeme nanoparçacığının yüzeyindeki hidroksit gruplarının (H–O gerilme) titreşimini temsil etmektedir. Sodyum aljinat-nanokile ait $1592\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$ 'deki ve 1411 cm^{-1} 'deki ve 1412 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla alifatik asimetrik ve simetrik C–H bantlarına aittir. Cu^{2+} iyonları yüklü kompozit malzemenin FTIR spektrumları bant 990 cm^{-1} (C–O'nun iskelet titreşimi) olarak değerlendirilebilir (Şekil 3.5 b). Nanokil numunesi, Cu^{2+} iyonları yüklü kompozit malzeme ile karşılaştırıldığında 3600 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} ve 990 cm^{-1} 'de daha düşük yoğunluk pikleri gösterdi, bu da etkileşim sırasında bu grupların bazılarında bozulma olduğunu göstermektedir. Şekillerdeki FTIR bantlarındaki kaymaları ve değişiklikleri, özellikle de adsorban üzerindeki kirliliklerin sorpsiyonu üzerindeki iyon değişimini özetlemektedir. 3329 , 1594 , 1411 cm^{-1} 'deki karakteristik absorpsiyon zirveleri belirlendi (Şekil 3.5). 3329 , 1594 , 1411 cm^{-1} 'deki keskin omuzlar, kompozit materyalin germe titreşimi O–H gruplarına, karboksil grubunun C–O germe titreşimine ve

olisakaritlerin C–O gerilmesine ve Si–O titreşimlerinden kaynaklandığına atfedildi. 875, 813, 417 ve 428 cm⁻¹'deki tepe noktaları, yüzey oksijeni içeren fonksiyonel grupların Cd²⁺ ile kompleksleşmesi nedeniyle adsorpsiyondan sonra kaymıştır ve durumun kompozit malzemeyle Cd²⁺ iyonlarının etkileşiminden meydana geldiği söylenebilir. Metilen mavisi, keton CO grubu için 1592 cm⁻¹'de FTIR spektral absorpsiyon bandı özelliği göstermiştir. Aromatik döngünün karakteristik bantları, kompozit boncuk numunesinin karboksilat gruplarının bantları ile örtüşen spektrumda ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, polimerik kompozit malzemedeki karboksilat fonksiyonel grup yoğunluğunun, yoğunluk değişimiyle birlikte hafifçe kaydığı gözlemlendi. Bu, MM'nin kompozit aktif siteler üzerine adsorpsiyonunu onaylamaktadır. Bu, polimerik kompozit malzemedeki hidrojen bağının yanı sıra iyon değişimi, kompozit boncuklardaki aljinat fonksiyonel gruplar üzerindeki π - π bağı adsorpsiyon mekanizması nedeniyle karşılıklı olarak gerçekleşmiş olabileceğini açıklamaktadır.

3.2. Nanokil Takviyeli Kompozit Malzemenin Ağır Metal Giderim Çalışmaları

3.2.1. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin Cu²⁺ iyonları giderimi için uygun model seçimi

Adsorpsiyon prosesinde etkili olan bağımsız değişkenlerin seviyeleri ve aralıklarını optimize edilmesi, elde edilen cevaplarla adsorpsiyonun doğasını anlamak için YYM ile bileştirilmiş MKT'ndaki tüm önemli etkileşimler dikkate alınarak seçilmiş ve geliştirilmiştir. Aljinat ile en kapsüle edilen nanokil takviyeli kompozit malzeme kullanılarak yapılan çalışmalar olası modellerle karşılaştırılıp en uygun modelin kuadratik olduğu tespit edildi ve Tablo 3.1'de sunulmuştur. Elde edilen R² değeri en yüksek olan kuadratik model kullanılarak sonuçlar istatistiki olarak değerlendirildi.

Tablo 3.1. Nanokil kompozit malzeme için ideal model seçimi

	Ardışık p- değeri	Uyumsuzluk p- değeri	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	
Doğrusal	< 0.0001	0.1851	0.9088	0.8863	
2FI	0.5978	0.1557	0.9036	0.8967	
Kuadratik	0.0006	0.7287	0.9649	0.9291	Önerilen
Kübik	0.8765	0.3224	0.9492	0.3454	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Seçilen model için önerilen uyumsuzluk (**Lack of Fit**) testi sonuçları Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Nanokil kompozit malzeme için uyumsuzluk testi

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	0.69	20	0.035	2.27	0.1851	
2FI	0.54	14	0.039	2.53	0.1557	
Kuadratik	0.10	10	0.010	0.66	0.7287	Önerilen
Kübik	0.044	2	0.022	1.43	0.3224	
Saf hata	0.076	5	0.015			

Tablo 3.2’deki verilerden anlaşıldığı gibi diğer modellerle karşılaştırıldığında modelin uyumsuzluk testinin kuadratik modele uyduğu açıkça görülmektedir.

Aljinat ile en kapsüle edilen nanokil takviyeli kompozit malzeme kullanılarak Cu^{2+} iyonlarını sulu çözeltiden giderilmesi ve deney çalışmaları neticesinden elde edilen verilerin varyans analizi (**ANOVA**) sonuçları Tablo 3.3’te gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Yanıt yüzey kuadratik model ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri prob>F	
Model	9.59	14	0.68	57.95	< 0.0001	ÖNEMLİ
X_1 -pH	0.98	1	0.98	82.60	< 0.0001	
X_2 -Karistima suresi	0.048	1	0.048	4.03	0.0631	
X_3 -Baslangic derisimi	7.97	1	7.97	674.03	< 0.0001	
X_4 -Karistirma hizi	7.466E-003	1	7.466E-003	0.63	0.4391	
X_1 - X_2	0.018	1	0.018	1.55	0.2327	
X_1 - X_3	0.11	1	0.11	8.91	0.0092	
X_1 - X_4	0.013	1	0.013	1.07	0.3174	
X_2 - X_3	8.973E-003	1	8.973E-003	0.76	0.3973	
X_2 - X_4	6.036E-003	1	6.036E-003	0.51	0.4858	
X_3 - X_4	5.403E-007	1	5.403E-007	4.572E-005	0.9947	
X_1^2	0.14	1	0.14	11.65	0.0039	
X_2^2	5.463E-003	1	5.463E-003	0.46	0.5069	
X_3^2	0.30	1	0.30	24.97	0.0002	
X_4^2	0.014	1	0.014	1.18	0.2947	
Atıklar	0.18	15	0.012			
Uyumsuzluk	0.10	10	0.010	0.66	0.7287	ÖNEMSİZ
Saf Hata	0.076	5	0.015			
Cor Total	9.76	29				

R ²	0.9818
Ayarlanmış R ²	0.9649
Tahminlenen R ²	0.9291
Hasasiyet	30.692

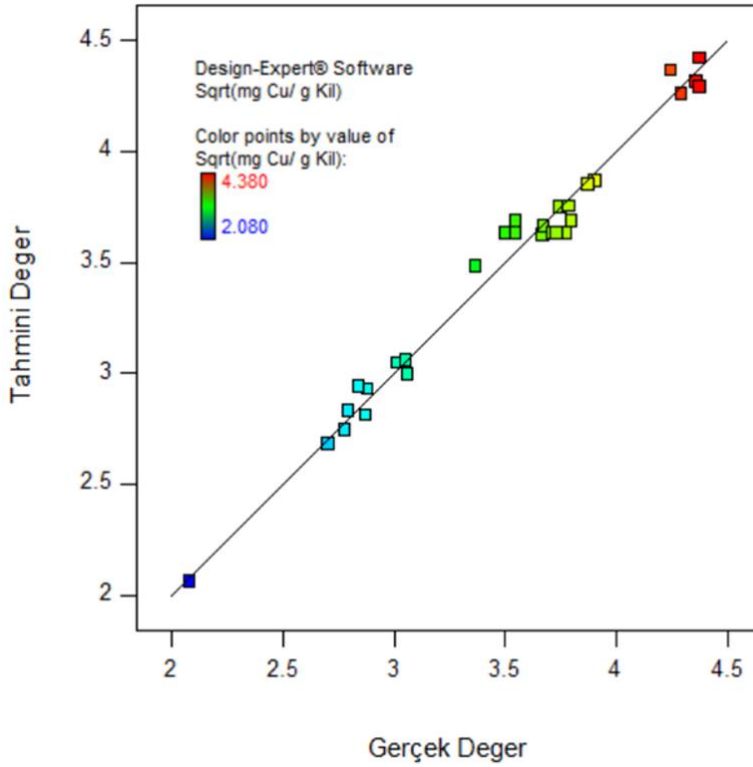
Tablo 3.3'te gösterilen veriler Cu²⁺ iyonları için ikinci dereceden modelin (p<0.0001) katkısının önemli olduğunu ve türetilen ikinci dereceden katsayıları ve model terimlerini içeren ANOVA test sonuçları nanokil takviyeli kompozit malzeme üzerinde Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için MKT modelin uygunluğunu desteklemiştir. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak test ve kontrol edildikten sonra istatistik değerleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Kuadratik modelin istatikselsel özeti

	Standart Sapma.	R ²	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	PRESS	
Doğrusal	0.18	0.9214	0.9088	0.8863	1.11	
2FI	0.18	0.9369	0.9036	0.8967	1.01	
Kuadratik	0.11	0.9818	0.9649	0.9291	0.69	Önerilen
Kübik	0.13	0.9877	0.9492	0.3454	6.39	

ANOVA tablosundaki “F değerlerinin” daha büyük olması ve “p değerlerinin” daha küçük olması modelde kullanılan faktörlerin daha anlamlı olduğu ifade ettiğinden dolayı “Fisher testi” nin kullanımı oldukça önemlidir. Tablodaki p değeri 0.05'ten küçük p değeri %95 güven aralığında olduğunu ifade etmektedir. F değeri 57.95 ise modelin önemli olduğunu ifade etmektedir. “prob>F” değerleri 0.05'ten küçükse, faktörlerin model için istatikselsel olarak anlamlı olduğunu gösterir, bu değer 0.05'ten büyük olması ise faktörlerin model için istatikselsel olarak önemsiz olduğunu ifade eder. Bu durumda, Cu²⁺ iyonlarının giderim işlemi için X₁,X₃, X₁X₃, X₁² ve X₃² faktörlerinin istatikselsel olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Ayrıca, deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonu, modelin uyum eksikliği (LOF) olarak ifade edilir. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçer ve LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını ifade eder. Bu değer, ek yüksek dereceli faktörlerin etkileri olmaksızın model uyumunun yeterliliği için yeterli bir deneydir. ANOVA tablosunda uyumsuzluğun değeri 0.7287 olarak elde edilmiştir. Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırma yöntemindeki uyumsuzluk p değeri uygulanabilirliği teyit etmektedir. Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin nanokil takviyeli kompozit malzeme üzerinde yeterli deney sayısına sahip

olduğunu göstermektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri, elde edilen cevaplardaki değişkenlik yüzdesini ifade ettiği için bu değerler göz önünde bulundurularak polinom modelleri gözden geçirildi. Kullanılan kuadratik modelde R^2 değeri 0.9818 olarak elde edildi ve model tarafından tahmin edilen değerlerin %98.18'sinin nanokil takviyeli kompozit malzeme üzerinde Cu^{2+} iyonlarının tahmin edilen değerlerin deneysel verilerle eşleştiğini ifade edilebilir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

Sinyal-gürültü oranını (S/N) ifade eden hassasiyet teriminin değerini 4'ten büyük olması beklenmektedir. Mevcut çalışmada, bu değer 30.692 olarak bulundu. Elde edilen bu değer modelin yeterli derece sinyal verdiği bir göstergesidir. Çalışmalar sonucunda bağımsız değişken olarak Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonun etki eden dört parametre seçilip nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu bağımlı değişken olarak seçildi. Tablo 3.4'te görüldüğü gibi kullanılan modeldeki istatistiksel test sonuçlarına göre en yüksek R^2 (0.9818) değerine sahip olan kuadratik model seçildi. Bağımsız değişken ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, deney

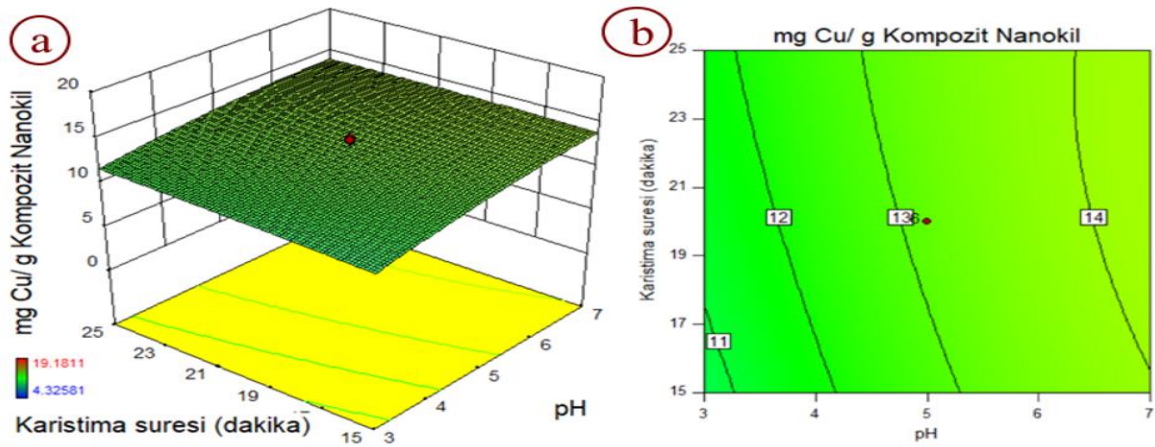
verilerinden ikinci dereceden polinom matematiksel denklemi oluşturuldu. Oluşturulan bu denklem gerçek değerler kullanılarak elde edildi ve aşağıda “Eşitlik 3.1”de sunulmuştur.

$$Y (\text{mg Cu} / \text{g nanokil kompozit malzeme}) = -0.02 + 0.27X_1 + 0.05X_2 + 0.09X_3 - 1.09E - 004X_4 - 3.38E - 003X_1X_2 + 4.06E - 003X_1X_3 - 2.81E - 004X_1X_4 + 4.74E - 004X_2X_3 - 7.77E - 005X_2X_4 + +3.68E - 007X_3X_4 - 0.018X_1^2 - 5.65E - 004X_2^2 - 1.04E - 003X_3^2 + 9.02E - 006X_4^2$$

(Eşitlik 3.1)

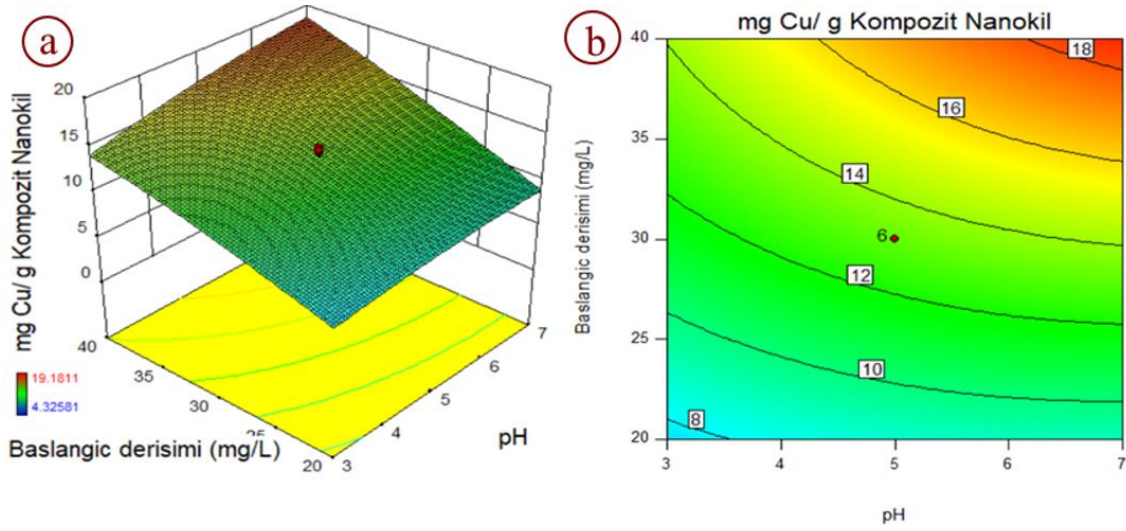
Adsorpsiyon sürecini etkileyen bağımsız değişken olarak seçilen parametreler optimum etki gösterdikleri noktayı tayin etmek ve en yüksek giderim performansını elde etmek için nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme ile etkileşimde bulunan Cu^{2+} iyonlarının 2D ve 3D yüzey grafikleri düzenlenerek etkileşimleri Şekil 3.7-3.12’de verilmiştir. 3D cevap yüzey grafikleri cevapların maksimum, orta ve minimum noktalarını rahatlıkla belirlememize kolaylık sağlamasına rağmen 2D cevap yüzey grafiklerinin yorumlanması daha kolaydır.

Şekil 3.7’de Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresi-pH etkisini göstermektedir. pH 3’ten 7’ye yükseldiğinde çok az bir artış gözlemlenmiştir ($p < 0.05$). pH’ın Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli bir etkisi olduğu gözlemlendi. Karıştırma süresinin 15 dk’dan 25 dak’ya kadar nispeten az bir miktarda yükseldiğinden çok fazla bir değişim gözlemlenmemiştir ($p < 0.05$). Karıştırma süresinin Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında çok fazla bir öneme sahip olmadığı tespit edildi. İki faktörün etkileşimli etkileri Cu^{2+} iyonlarının gideriminde istatistiksel bir önem taşımadığı belirlendi.



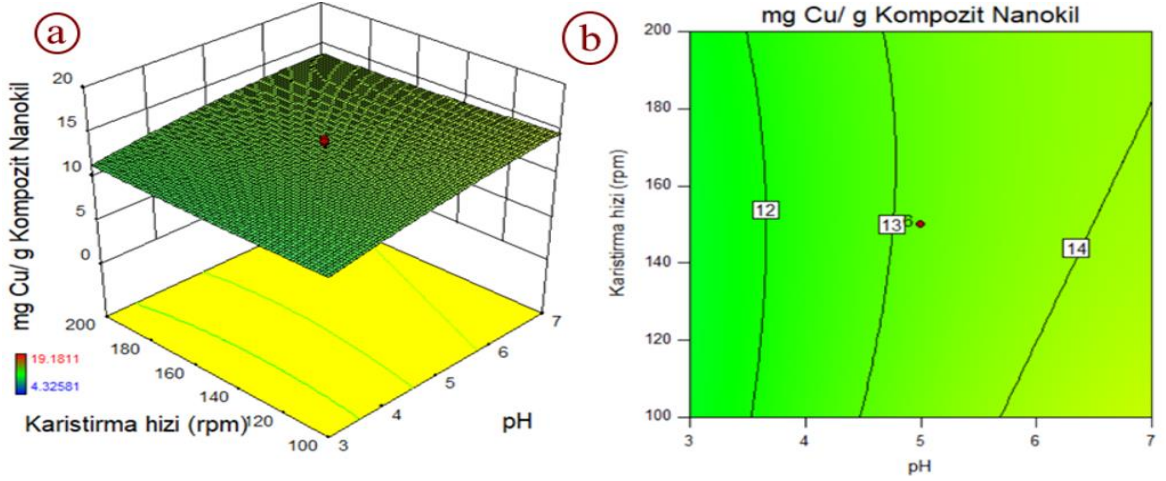
Şekil 3.7. Karıştırma süresi-pH’in etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.8’de Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna başlangıç derişimi-pH etkisini temsil etmektedir. pH 3’ten 7’ye yükseldiğinde kısmi bir artış gözlemlenmiş olup ($p<0.05$) Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli bir etkisi olduğu gözlemlendi. Başlangıç derişiminin 20 mg L^{-1} ’den 40 mg L^{-1} ’ye kadar yükselmesiyle ($p<0.05$) Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda önemli bir artışın olduğu ve bu değişkenin ciddi bir öneme sahip olduğu gözlemlendi. İki faktörün etkileşimi göz önünde bulundurulduğunda ise ($p<0.05$) Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonun ciddi bir oranda arttığı gözlemlendi.



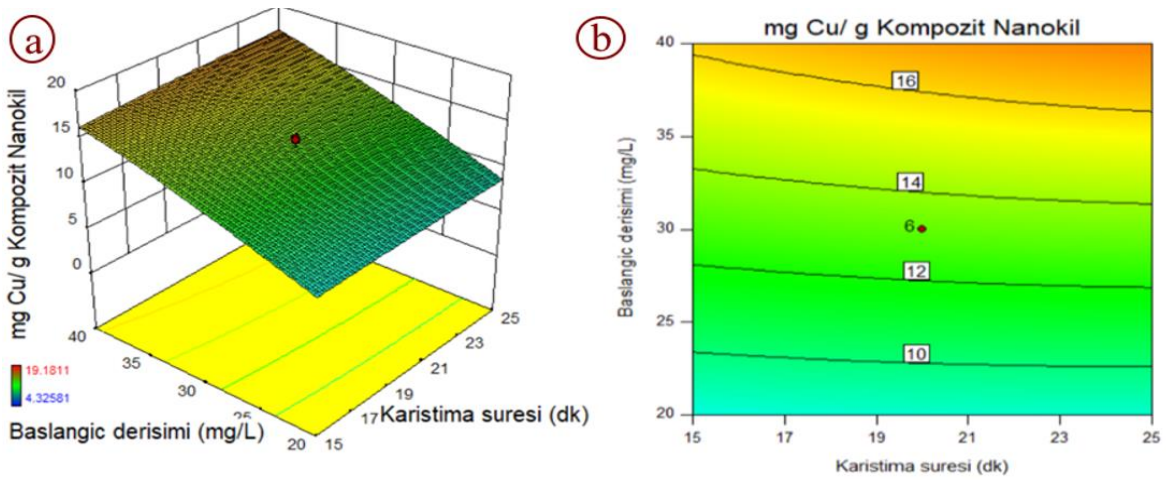
Şekil 3.8. Başlangıç derişimi-pH’in etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.9 Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma hızı-pH faktörlerinin etkileşimli etkilerini göstermektedir. Şekilden açıkça görüldüğü üzere pH 3’ten 7’ye yükseldiğinde kısmi bir artış gözlenirken ($p<0.05$) karıştırma hızı 100 rpm ’den 200 rpm ’e kadar yükseldiğinde ise ciddi bir artışın olmadığı tespit edildi. Her iki faktörün etkileşimli etkilerinin Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında istatistik olarak önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlemlendi.



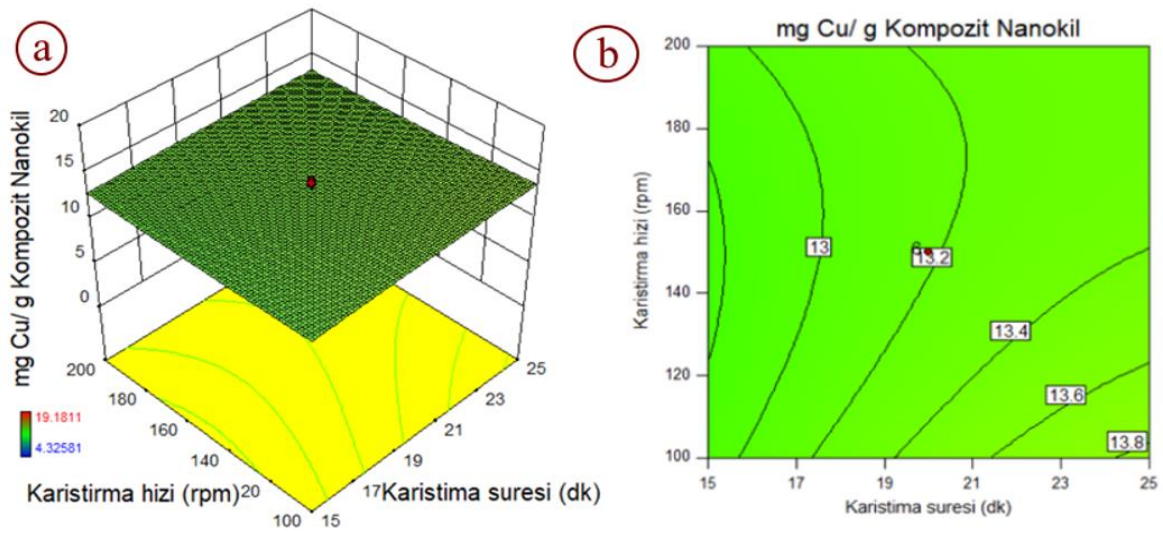
Şekil 3.9. Karıştırma hızı-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Cu²⁺ iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma hızı-başlangıç derişiminin etkisinin 3D ve 2D görselleri Şekil 3.10'da sunulmuştur. Karıştırma süresi 15 dak'dan 25 dak'ya arttırıldığında belirgin bir değişim gözlemlenmiş olup ($p < 0.05$) Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında bu parametrenin önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlendi. Başlangıç derişiminin etkisi ise 20 mg L⁻¹'den 40 mg L⁻¹'ye arttırıldığında ciddi bir artış olduğu gözlemlendi. Her iki faktörün etkileşimli etkilerinin ise Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerine adsorpsiyonuna istatistiki olarak önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edildi ($p > 0.05$).



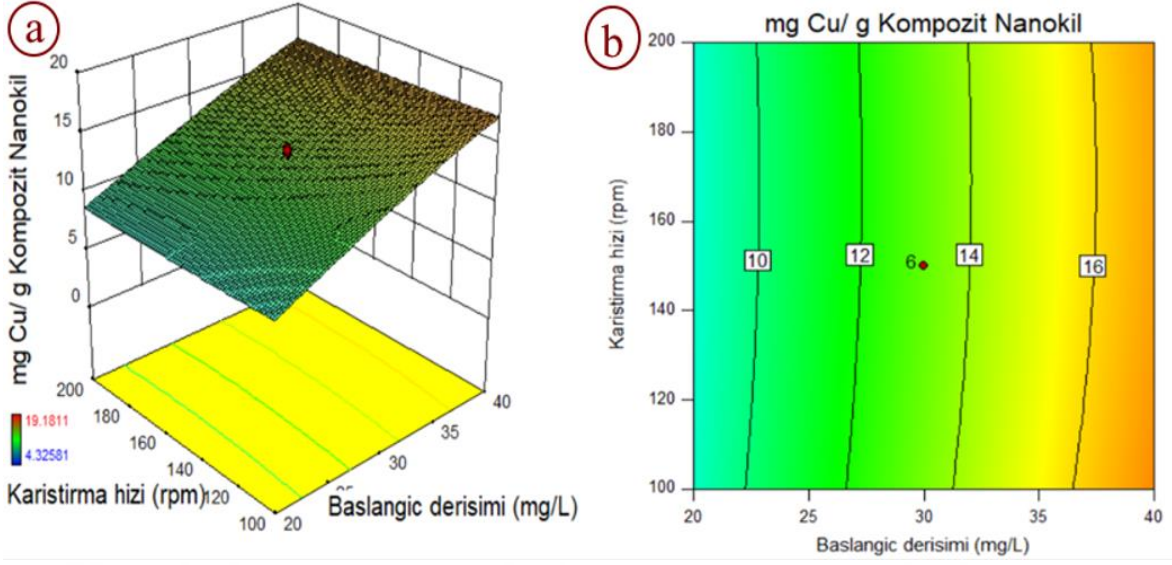
Şekil 3.10. Başlangıç derişimi-karıştırma süresi arasındaki iki faktörün etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerine Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma hızı-karıştırma süresinin etkisi Şekil 3.11’de verilmiştir. Karıştırma süresi 15 dak’dan 25 dak’ya arttırıldığında çok az bir değişim gözlemlenmekle beraber Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlemlendi. Karıştırma hızı 100 rpm’den 200 rpm’e kadar yükseldiğinde de önemli bir artışın olmadığı Şekil 3.11a’de açıkça görülmektedir. Aynı zamanda her iki faktörün etkileşimli etkilerinin de Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir etki yapmadığı belirlendi.



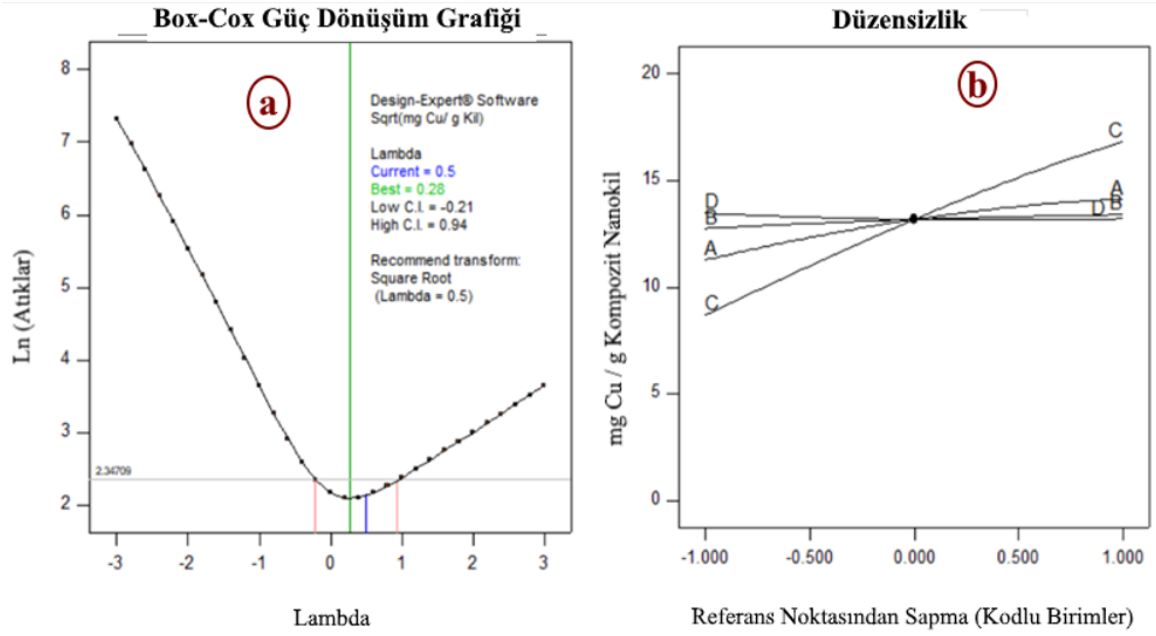
Şekil 3.11. Karıştırma hızı-karıştırma süresi arasındaki etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.12’de Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma hızı-başlangıç derişiminin ayrı ayrı ve etkileşimli etkilerini göstermektedir. Başlangıç derişimi 20 mg L^{-1} ’den 40 mg L^{-1} ’ye yükseldiğinde Cu^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonunun ciddi bir şekilde arttığı ($p < 0.05$) fakat Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisinin istatistik olarak önemli olmadığı ($p > 0.05$) tespit edildi.



Şekil 3.12. Karıştırma hızı-başlangıç derişimi süresi arasındaki iki faktörün etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin varyasyon analizinin etkisi Şekil 3.13 (b)'de düzensizlik grafiğiyle gösterilmektedir. Bu grafik tüm faktörlerin adsorpsiyon üzerinde Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırması üzerindeki etkileri incelemek için ideal bir grafik özelliği taşımaktadır. Şekil 3.13 (a)'da ise Cu²⁺ iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan modelin lambda (λ) değerinden faydalanarak güç dönüşümü (Box-Cox) grafiği sunulmuştur. Bu grafik, kullanılan modelin ne kadar önemli olduğunu belirtmek ve çalışılan deney aralıklarının herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyup duymadığını anlamamız yol gösteren bir grafiştir. Güç dönüşüm grafiğinde de görüldüğü gibi elde edilen λ değerine (λ : 0.5, en ideal değer ise 0.28) göre model tarafından bir dönüşüme ihtiyaç duyulduğu göstermekte olup karekök dönüşümünün uygulanması gerektiği belirlendi ve uygulandı. Ayrıca, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen kuadratik modelin Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması çalışmalarında alt-üst sınırları Tablo 3.5'te gösterilip önem derecesinin 3 olduğu tespit edildi.



Şekil 3.13. Teşhis grafikleri optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için güç dönüşümü ve düzensizlik grafiği

Tablo 3.5. Kuadratik modelin Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında alt sınırları ve önem derecesi

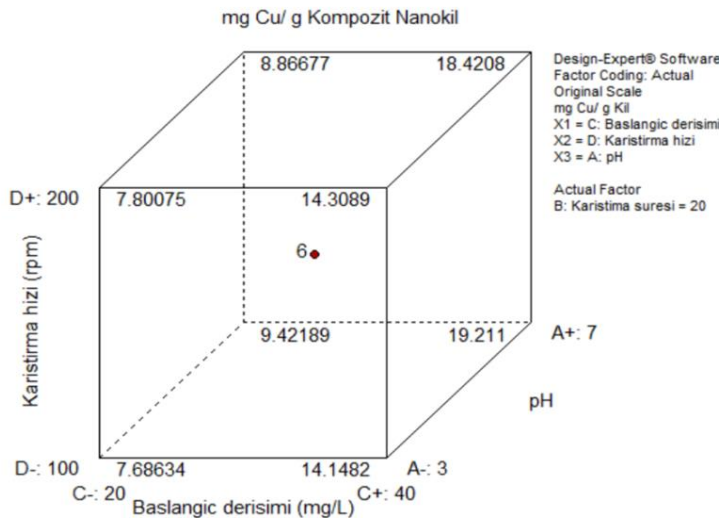
Bağımsız Değişken	Amaç	Alt Sınır	Üst sınır	Düşük Ağırlık	Yüksek Ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	7	1	1	3
Karistima suresi	Aralık	15	25	1	1	3
Baslangic derisimi	Aralık	20	40	1	1	3
Karistirma hizi	Aralık	100	200	1	1	3
Nanokil Kompozit	Maksimum	4.3	19.1	1	1	3

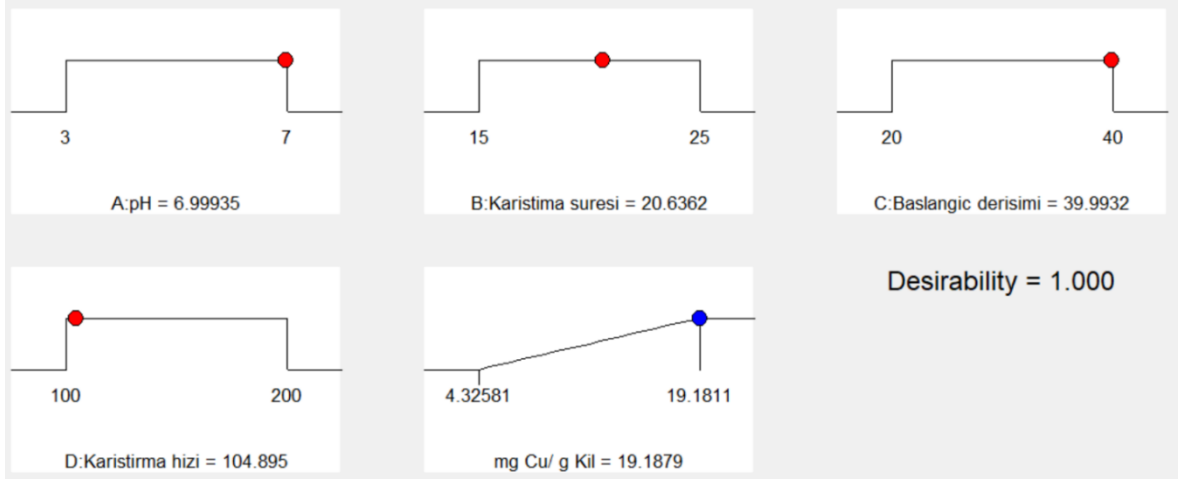
Olası çözüm önerilerine dayalı olarak Tablo 3.6'da optimum koşullar altında sayısal modellemeden elde edilen optimize verileri desteklemek için doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Bulunan deney sonuçları, ikinci dereceden modelin önerdiği Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırma sonuçları ile karşılaştırılıp önerilen model değerleri doğrulama değerleri %98.18 oranında örtüştüğü gözlemlendi.

Tablo 3.6. Olası çözüm önerileri

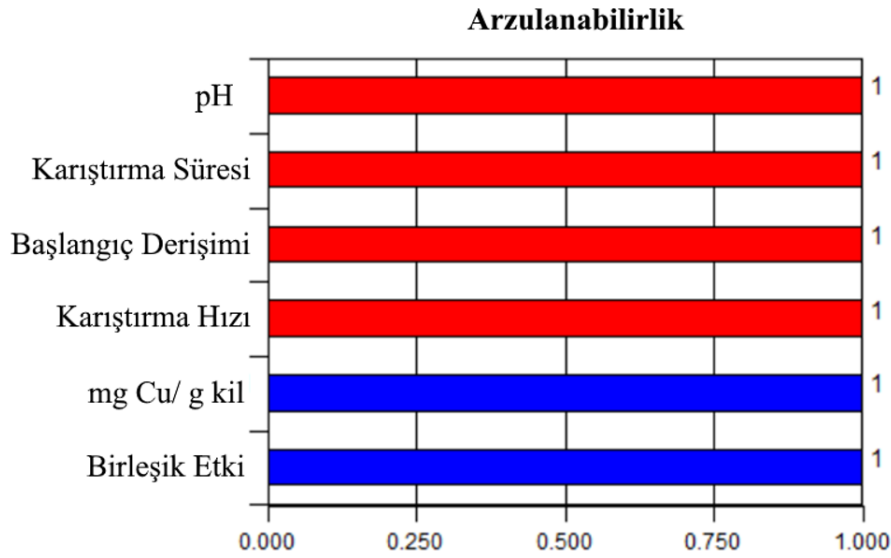
Çözüm Sırası	pH	Karistima suresi	Baslangic derisimi	Karistirma hizi	Nanokil Kompozit	Arzulanabilirlik	Önerilen
1	7.0	20.6	40.0	104.9	19.2	1.000	Önerilen
2	7.0	24.9	39.3	103.5	19.2	1.000	
3	7.0	22.0	40.0	109.2	19.2	1.000	
4	6.9	25.0	40.0	111.9	19.3	1.000	
5	6.5	24.4	40.	100.5	19.2	1.000	
6	7.0	22.7	39.9	102.0	19.3	1.000	
7	6.7	24.9	39.9	103.2	19.3	1.000	
8	6.9	23.1	39.9	110.9	19.2	1.000	
9	6.7	22.9	40.0	100.0	19.2	1.000	
10	7.0	21.2	40.0	101.7	19.3	1.000	
11	7.0	24.9	40.0	119.7	19.2	1.000	
12	6.9	24.3	39.8	102.6	19.4	1.000	
13	6.8	24.3	39.8	107.4	19.2	1.000	
14	7.0	23.4	40.0	116.1	19.2	1.000	
15	7.0	24.3	40.0	118.8	19.2	1.000	
16	7.0	19.9	40.0	100.0	19.2	1.000	
17	6.9	23.5	39.9	102.6	19.3	1.000	
18	7.0	18.5	40.0	100.0	19.1	0.991	
19	7.0	25.0	40.0	130.3	19.1	0.991	
20	7.0	18.0	40.0	100.0	19.0	0.988	

MKT modelinin değişken aralıkları ve modelin tasarımı kübik sistem üzerinde Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Ayrıca, deneysel çalışmada elde edilen değerler MKT sistemine yüklenerek nanokil takviyeli kompozit polimerik malzeme kullanılarak bağımsız değişkenlerin optimum noktalarının rampa grafikleri ise Şekil 3.15'te sunulmuştur. Kullanılan değişkenlerin Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırma çalışmasının optimizasyon değerleri ve bu değerlere bağlı olarak arzu edilebilirlik değerinin şematize hali Şekil 3.16'da sunulmaktadır. Elde edilen arzu edilebilirlik değerinin 1'e yakın olması kullanılan modelin geçerliliğini teyit etmektedir.

**Şekil 3.14.** Cu^{2+} iyonları için merkezi kompozit tasarımı modelinin kübik gösterimi



Şekil 3.15. Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa şekilleri



Şekil 3.16. Optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği

Deneysel çalışmalarda kullanılan kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu Tablo 3.7'de sunulmuştur. Bu rapor incelendiğinde standart sapmanın 0.000 olarak elde edildiğini, modelin önemli ve geçerli olduğu tespit edildi. Ayrıca kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri de Tablo 3.8'de sunuldu.

Tablo 3.7 . Cu²⁺ iyonları için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu

Çift Yönlü Fakör	İsim	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Std sapma	Kodlama
X ₁	pH	7.0	3.0	7.0	0.0	Gerçek
X ₂	Karistima suresi	20.6	15.0	25.0	0.0	Gerçek
X ₃	Baslangic derisimi	40.0	20.0	40.0	0.0	Gerçek
X ₄	Karistirma hizi	105.0	100.0	200.0	0.0	Gerçek

Tablo 3.8. Cu²⁺ iyonları için kuadratik modelin katsayıları

Cevap	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²	X ₄ ²
Nano kil	0.201	0.044	0.57	-	-	0.081	-	0.023	-	0.000	-	-	-	0.022
Kom pozit	677	5426	6096	0.017	0.033	1393	0.028	6815	0.019	18376	0.070	0.014	0.10	5372
p=	< 0.0001	0.0631	< 0.0001	0.4391	0.2327	0.0092	0.3174	0.3973	0.4858	0.9947	0.0039	0.5069	0.0002	0.2947
Göst erge	p < .01	.01 <= p < .05	.05 <= p < .10	p >= .10										

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renkli: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

Tablo 3.8’de görüldüğü gibi kuadratik modelden türetilen katsayıların bazı kısımların çok önemli, bazılarının önemli ve belli sayıda katsayının önemsiz olduğu gözlemlendi.

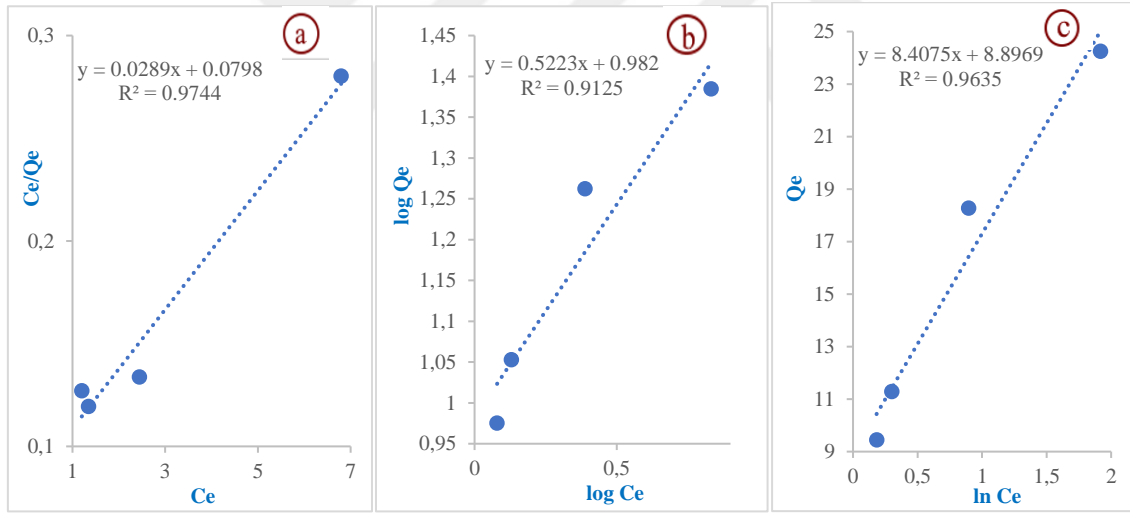
Karmakar ve ark. (2021) yılında gerçekleştirdikleri çalışmada mikrodalga destekli çok fonksiyonlu grafen pentapolimer hidrojel farklı kompozit malzemeler üreterek arsenik giderimi çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada adsorbanı XPS, FTIR, XRD, DLS, SEM ve zeta pontansiyeli ile karakterize etmiştir. Mikrodalga ışımının optimum güç-sıcaklık-zaman parametrelerini kullanarak YYM ile optimize edildiği rapor edilmiştir. Arsenik uzaklaştırma çalışmaları sonucunda üretilen adsorban için 298 K, 25 mg ve 192.91 mg g⁻¹ değer bulunduğunu rapor etmiştir.

Ding ve ark. (2018) yılındaki çalışmasında Cu²⁺ iyonlarının geri kazanımı ve adsorban olarak kullanılması için bir hidrojel hazırlanmıştır. Sentezledikleri malzemeyi EDS, TEM, XRD ve AFM ile karakterize etmişlerdir. Optimizasyon için YYM kullanarak Box-Behnken tasarımı ile üç değişkeninin (sıcaklık, adsorban miktarı ve NaBH₄) etkisini araştırıldığını rapor etmişlerdir.

3.2.2. Nanokil kompozit malzemenin Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

3.2.2.1. Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon çalışmaları için ideal koşulları MKT kullanılarak pH=5.5-6, sıcaklık 25 °C, süre 20 dakika, karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlendi. Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda 40 mg L⁻¹ başlangıç derişimi sabit tutularak kompozit malzemenin miktarı değiştirilerek (10-15-20-25-30 mg) izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon doğasının Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden Langmuir izotermine uyduğu tespit edildi (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafiği

Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda C_e/q_e ' verilerine karşı C_e verilerine karşılık olan değerlerin Şekil 3.17 (a)'de izoterm grafiği çizildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9744 olarak bulundu.

Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda $\log q_e$ ' verilerine karşı $\log C_e$ verilerine karşılık olan değerlerin Şekil 3.17 (b)'de izoterm grafiği çizildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9125 olarak bulundu.

Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda q_e ' verilerine karşı $\ln C_e$ verileri grafiğe geçirildi. Şekil 3.17 (c)'de izoterm grafiği çizildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.9635 olarak bulundu. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi ile ilgili katsayılar Tablo 3.9'da sunulmuştur.

Tablo 3.9. İzoterm modellerinin katsayılarının sonuçları

İzoterm Modelleri	Temkin			Freundlich			Langmuir			
	R^2	K_T	b_T	R^2	K_F	n_f	R^2	R_L	K_L	q_{max}
Cu^{2+}	0.9635	770.84	8.41	0.9125	11.46	1.91	0.9744	0.045	1.25	24.25

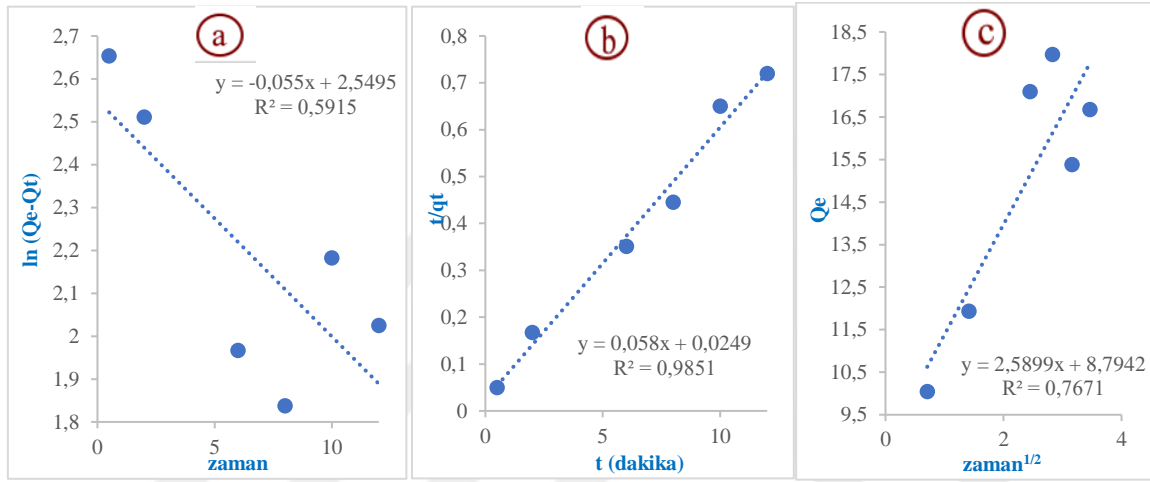
Tablo 3.9'da görüldüğü üzere Temkin, Freundlich ve Langmuir izotermilerinin grafiklerin eğim ve kesim noktalarından elde edildi ve regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Cu^{2+} iyonlarının polimerik kompozit malzeme üzerine adsorpsiyonunun doğası Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu ifade edilebilir. Langmuir R_L katsayısının $0 < R_L < 1$ olduğundan adsorpsiyonun uygun olduğunu ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlar Langmuir izotermine uyum sağladığı için adsorban ve adsorbat arasında tek tabakalı bir kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

Ünügül ve Nigiz (2021)'deki çalışmasında grafen/kaolin/sodyum aljinat kullanarak biyokompozit bir adsorban hazırlamış ve sulu çözeltilerden bakır giderim çalışmaları yapmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu FTIR, SEM ve termo gravimetrik analiz yöntemleri kullanarak karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmalarını YYM ile merkezi kompozit tasarımı kullanılarak optimize edilmiş ve optimum tasarım noktaları bakır kontrasyonu (10 ile 50 ppm), pH (3 ile 7) ve adsorban miktarı (0.05 ile 0.15 g L^{-1}) olarak gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak en yüksek giderim çalışması %92.12 ile Cu kontrasyonu 10 mg L^{-1} , adsorban dozu 0.15 g, çözelti pH 7 ve temas süresi 180 dakika olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezlenen malzeme ile gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmalarda sırasıyla en iyi Langmuir modeline uyduğu rapor edilmiş ve ikinci dereceden modele ($R^2=0.9946$) uyduğu rapor edilmiştir.

3.2.2.2. Cu^{2+} iyonlarının kinetik çalışmaları

Cu^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon kinetik çalışmaları için ideal koşullar MKT'ye ek olarak izoterm çalışmalarıyla da desteklendi (pH=5.5-6, sıcaklık 25 °C, 15 mg)

ve karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlendi. Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç derişimi (40 mg L^{-1}) sabit tutularak nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme farklı sürelerde (0-2-4-6-8-10-12 dakika) Cu^{2+} iyonları ile etkileştirilerek kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçların yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve difüzyon içi parçacık adsorpsiyon kinetik modelleriyle uyumu araştırıldı. Uygulanan her üç kinetik modelin grafikleri, denklemleri ve R^2 değerleri Şekil 3.18’de sunuldu.



Şekil 3.18. a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı ikinci dereceden c) Parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemleri

Tablo 2.3’teki eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda $\ln(q_e - q_t)$ verilerine karşı zaman (t) verilerine karşılık olan değerlerin Şekil 3.18 (a)’de adsorpsiyon kinetik grafiği çizildi ve regresyon katsayısı (R^2) değeri 0.5915 olarak bulundu. Yalancı birinci dereceden kinetik modelle ilgili katsayılar Tablo 3.10’da sunulmuştur. Yine Tablo 2.3’te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda t/q_t verilerine karşı zaman (t) verilerine karşılık olan değerler Şekil 3.18 (b)’de adsorpsiyon kinetik grafiği olarak çizildi. Bu şekilden elde edilen R^2 değeri 0.9851 olarak hesaplandı. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelle ilgili katsayıların sonuçları da Tablo 3.10’da sunulmuştur. Benzer şekilde Tablo 2.3’teki eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda q_e verilerine karşı $\text{zaman}^{(1/2)}$ verilerine karşılık olan değerler Şekil 3.18 (c)’de adsorpsiyon kinetik grafiği olarak çizildi. Eğriden elde edilen R^2 değeri 0.7671 olarak bulundu. Parçacık içi difüzyon kinetik modeliyle ilgili katsayılar da Tablo 3.10’da gösterilmiştir.

Tablo 3. 10. Adsorpsiyon kinetik modellerin katsayıları sonuçları

Kinetik Modelleri Katsayılar	Birinci dereceden			İkinci dereceden			Parçacık içi difüzyon		
	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	I	K _i
	0.5915	24.25	0.06	0.9851	17.24	0.05	0.7671	10.75	2.57

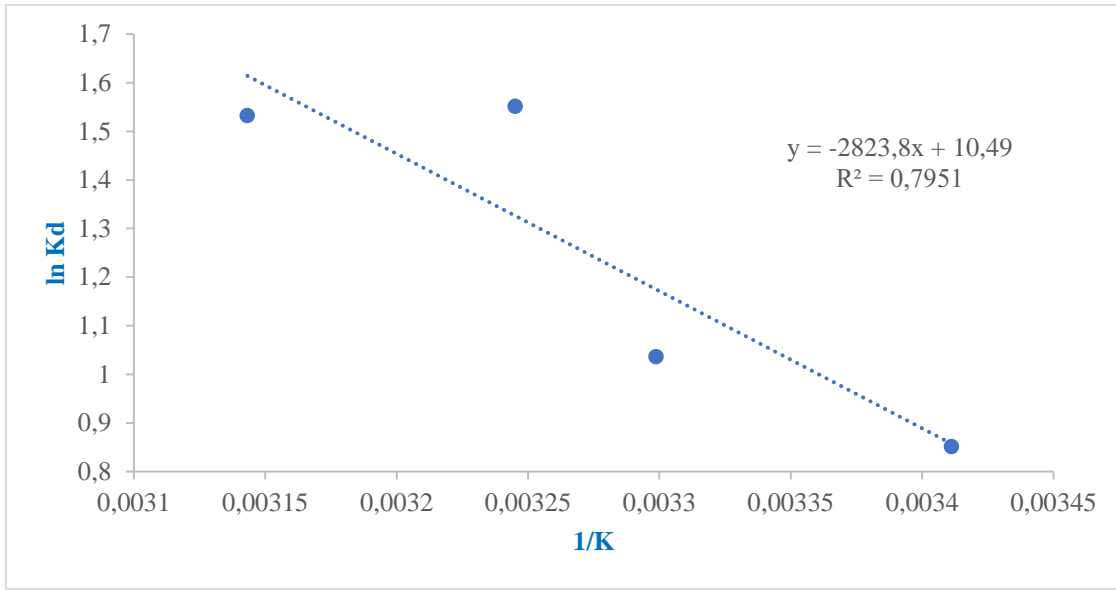
Tablo 3.10’da görüldüğü üzere yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetik modellerinin grafiklerin eğim ve kesim noktalarından da elde edildi. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kinetiğine en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin uyduğu açıkça görülmektedir.

El-saied ve Motawea (2020) yaptıkları çalışmada metilen mavisi ve Cu²⁺ iyonlarını uzaklaştırmak için aljinattan sentetik polimer nanokompozit adsorban hazırlamıştır. FTIR, TGA XRD ve SEM kullanarak ürettikleri hidrojelere karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini YYM ile birleştirilmiş merkezi kompozit tasarımı kullanarak optimize edilmiş ve pH ile adsorban miktarı faktörlerini optimize etmişlerdir. Metal ve boyanın başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi üzerine tartışılmış ve izotermal, termodinamik adsorpsiyon ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlarda, aljinat hidrojelinin metilen mavisi renk giderme oranını %98.32 ve metal iyon uzaklaştırılmasını %83 olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullar katyonik boya metilen mavisi ve Cu²⁺ iyonları için sırasıyla pH (5.75 ve 4) ve sıcaklık (318.15 K) tespit edilmiştir. Hem boya hem ağır metal için ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu rapor edilmiş ve izoterm çalışmalarında ağır metal için Freundlich modeline uyum sağlamış ve boyar madde ise Langmuir modeline uyum sağlasa da Freundlich modeline daha çok uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir. Boyar madde ve Cu²⁺ iyonları, sırasıyla 275.6 ve 22.81 mg g⁻¹ ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi bulunmuş ve hem katyonik boyalar hem de toksik ağır metaller için adsorbanın sulu çözeltilerden etkin bir şekilde uzaklaştırdığı tespit edilmiştir.

3.2.2.3. Cu²⁺ iyonlarının termodinamik çalışmaları

Cu²⁺ iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon kinetik çalışmaları için daha önce belirlenen ideal koşullar kullanılarak gerçekleştirildi. Bu optimum koşullar altında sıcaklığın (15-20-25-30-35-40-45 °C) adsorpsiyona etkisini incelemek üzere su

banyosunda etkileşim gerçekleştirildi ve adsorpsiyon termodinamik çalışmaları tamamlandı. Sonuçlarda ΔG , ΔS ve ΔH grafikten elde edilerek adsorpsiyon termodinamik modeli uygulandı ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi için sisteme dışarıdan sıcaklık verilip verilmeyeceği tespit edildi. Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda $\ln K_d$ ' verilerine karşı zaman (1/K) verilerine karşılık olan değerlerin Şekil 3.19'da adsorpsiyon termodinamik grafiği çizildi. R^2 değeri 0.7951 olarak bulundu. Termodinamik modelle ilgili katsayılar sonuçları Tablo 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Termodinamik çalışmasını grafiği ve denklemini

Tablo 3.11. Adsorpsiyon termodinamik modelin katsayılar ve sonuçları

T(K)	$\ln K_c$	ΔG	ΔH	ΔS
293	0.86	-5.65	23.48	0.09
303	1.045	-6.80	23.48	0.09
308	1.56	-11.38	23.48	0.09
318	1.53	-11.16	23.48	0.09

Tablo 3.11'de görüldüğü gibi 293, 303, 308, 318 K sıcaklıkta ΔG değerleri negatif olduğundan adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleştiği tespit edildi. Ayrıca ΔH değerleri pozitif olarak bulundu ve termodinamik çalışması reaksiyonun endotermik olduğu sonucuna varıldı.

Biswas ve Meikap (2019)'daki çalışmasında sodyum aljinattan uygun maliyetli biyokömür/biyopolimerik hibrit adsorban sentezlemişlerdir. Sentezlenen adsorban BET,

FTIR, XRD ve SEM ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen hibrit malzeme Ni ve Cu metal iyonlarının uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma YYM kullanılarak optimizasyonu gerçekleştirilerek adsorpsiyona etki eden (adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu sıcaklık ve tuz içeriği) çeşitli parametreler ele alınarak çalışmanın yapıldığı rapor edilmiştir. Çeşitli izoterm modelleri kullanarak Cu ve Ni için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 112 ve 156 mg g⁻¹ olarak bulunmuş ve Langmuir modeli ile uyumlu olan tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiğini rapor edilmiştir. Çeşitli kinetik modeller uygulanmıştır ve termodinamik çalışmalarında sistemin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini ifade edilmiştir.

3.2.3. Nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin Cd²⁺ iyonlarının giderimi için uygun model seçimi

Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon prosesinde etkili olan bağımsız değişkenlerin seviyeleri ve aralıklarını optimize etmek için ve elde edilen cevaplarla adsorpsiyonun doğasını anlamak için YYM ile bileştirilmiş MKT'ndaki tüm önemli etkileşimler dikkate alınarak seçildi ve geliştirildi. Aljinat ile en kapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak yapılan çalışmalarla MKT kullanılarak en uygun modelin kuadratik model olduğu tespit edildi ve modeller Tablo 3.12'de sunulmuştur.

Tablo 3.12. Cd²⁺ iyonlarının giderimi için ideal model seçimi

	Ardışık p- değeri p-value	Uyumsuzluk p- değeri	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	
Doğrusal	< 0.0001	< 0.0001	0.7663	0.6509	
2FI	0.4046	< 0.0001	0.7684	0.6910	
Kuadratik	< 0.0001	0.0751	0.9975	0.9910	ÖNERİLEN
Kübik	0.1675	0.0787	0.9984	0.9479	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Önerilen modelin uyumsuzluk (**Lack of Fit**) testi değerleri Tablo 3.13'te sunulmuştur. Tablodaki verilerden de anlaşıldığı üzere kuadratik modelin uyumsuzluğu 0.05'ten daha büyük olduğu için kullanılmıştır.

Tablo 3.13. Olası modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	38.41	11	3.49	344.35	< 0.0001	
2FI	30.92	8	3.87	381.20	< 0.0001	
Kuadratik	0.21	5	0.041	4.06	0.0751	ÖNERİLEN
Kübik	0.049	1	0.049	4.86	0.0787	
Saf hata	0.051	5	0.010			

Aljinat ile en kapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak Cd²⁺ iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.14'te gösterilmektedir.

Tablo 3.14. Cd²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ANOVA değerleri

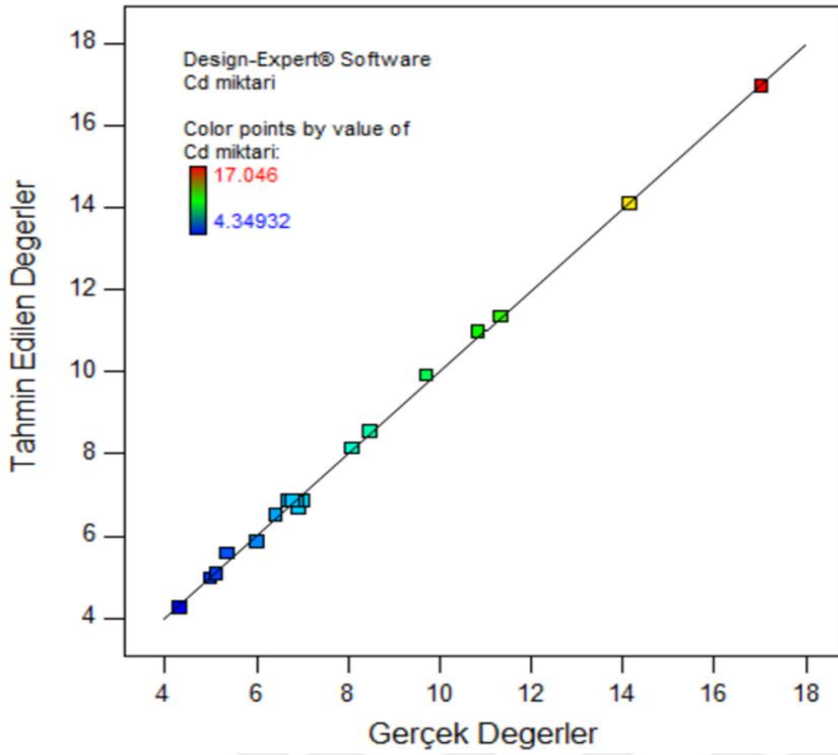
	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri prob>F	
Model	195.17	9	21.69	845.40	< 0.0001	ÖNEMLİ
<i>X₁-pH</i>	23.31	1	23.31	908.74	< 0.0001	
<i>X₂-Sıcaklık</i>	4.12	1	4.12	160.54	< 0.0001	
<i>X₃-Adsorban miktarı</i>	129.54	1	129.54	5050.15	< 0.0001	
<i>X₁X₂</i>	4.944E-003	1	4.944E-003	0.19	0.6700	
<i>X₁X₃</i>	1.11	1	1.11	43.42	< 0.0001	
<i>X₂X₃</i>	6.37	1	6.37	248.18	< 0.0001	
<i>X₁²</i>	0.62	1	0.62	24.04	0.0006	
<i>X₂²</i>	0.68	1	0.68	26.45	0.0004	
<i>X₃²</i>	30.46	1	30.46	1187.44	< 0.0001	
Atıklar	0.26	10	0.026			
Uyumsuzluk	0.21	5	0.041	4.06	0.0751	ÖNEMSİZ
<i>Saf Hata</i>	0.051	5	0.010			
Cor Total	195.43	19				
R ²	0.9987					
Ayarlanmış R ²	0.9975					
Tahminlenen R ²	0.9910					
Hasasiyet	112.239					

ANOVA tablosunda sunulan verilerden anlaşıldığı üzere Cd²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin (p<0.0001) önemli olduğu ve modelin uyumsuzluğunun da önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri "Fisher testi" kullanarak test ve kontrol edildikten sonra istatistik değerleri Tablo 3.15'te gösterilmiştir.

Tablo 3.15. Kuadratik modelin istatistiksel özeti

	Standart Sapma.	R²	Ayarlanmış R²	Tahminlenen R²	PRESS	
Doğrusal	1.55	0.8032	0.7663	0.6509	68.22	
2FI	1.54	0.8415	0.7684	0.6910	60.39	
Kuadratik	0.16	0.9987	0.9975	0.9910	1.75	ÖNERİLEN
Kübik	0.13	0.9995	0.9984	0.9479	10.19	

ANOVA sonuçlarında “F değerlerinin” daha büyük olması ve “p değerlerinin” daha küçük olması modelde kullanılan faktörlerin anlamlı olduğu ifade ettiğinden dolayı “Fisher testi” nin kullanımı oldukça önemlidir. Tablodaki p değeri 0.05’ten küçük p değeri %95 güven aralığında olduğunu ifade etmektedir. F değeri 845.40 olduğundan modelin önemli olduğunu göstermektedir. “prob>F” değerleri 0.05’ten küçükse, faktörlerin model için istatistiksel anlamlı olduğunu gösterip 0.05’ten büyük ise faktörlerin model için istatistiksel olarak anlamsız olduğunu ifade eder. Bu durumda, Cd²⁺ iyonlarının giderim işlemi için X₁, X₂, X₃, X₁X₃, X₂X₃, X₁², X₂² ve X₃² faktörlerinin istatistiksel olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Ayrıca, deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonu, modelin uyum eksikliği (LOF) olarak ifade edilir. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçer ve LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını ifade eder. Bu değer, ek yüksek dereceli faktörlerin etkileri olmaksızın model uyumunun yeterliliği için yeterli bir deneştir. ANOVA tablosunda da sunulduğu üzere uyumsuzluğun değeri 0.0751 olarak elde edildi. Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırma çalışmalarındaki uyumsuzluk p değeri uygulanabilirliği teyit etmektedir. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için kullanılan deney sayısının yeterli olduğunu teyit etmektedir. R² ve ayarlanmış R² değerleri, elde edilen cevaplardaki değişkenlik yüzdesini ifade ettiği için bu değerler göz önünde bulundurularak polinom modelleri gözden geçirildi. Kullanılan kuadratik modelde R² değeri 0.9987 olarak elde edildi ve model tarafından tahmin edilen değerlerin %99.87’sinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerinde Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için gerçekleştirilen gerçek deneysel verilerle örtüşüğünü göstermektedir. Bu değerlerin örtüşmeleri Şekil 3.20’de sunulmuştur.



Şekil 3.20. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

Hassasiyet terimi, sinyal-gürültü oranını (S/N) ölçmekte ve bu değerın 4'ten büyük olması arzu edilir. Bu çalışmada elde edilen değer 112.239 olarak elde edildi. Söz konusu bu değer kullanılan modelin yeterli derece sinyal verdiğinin göstermektedir. Bağımsız değişken ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, deneysel verilerinden ikinci dereceden polinom matematiksel denklemi türetildi "Eşitlik 3.2"de sunuldu.

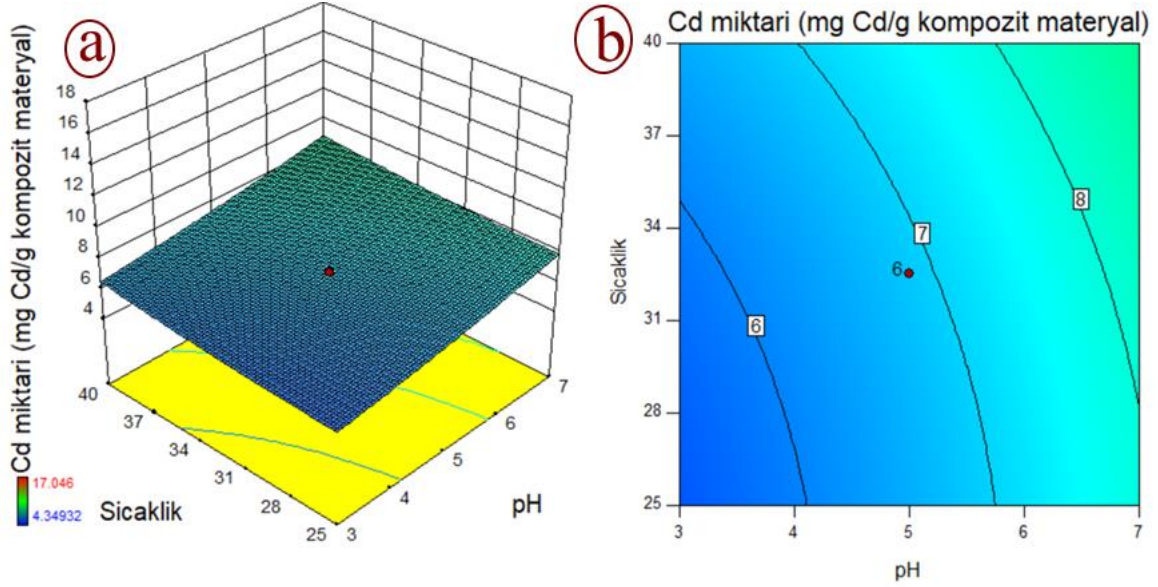
$$Y (\text{mg Cd} / \text{g nanokil kompozit malzeme}) = +9.48 + 0.83 + 0.24X_2 - 0.93X_3 - 1.65734E - 003X_1X_2 - 0.04X_1X_3 - 0.02X_2X_3 + 0.04X_1^2 + 2.92E - 003X_2^2 + 0.04X_3^2$$

(Eşitlik 3.2)

Adsorpsiyon sürecini etkileyen bağımsız değişken olarak seçilen parametreler optimum etki gösterdikleri noktayı tayin etmek ve en yüksek giderim performansını elde etmek için 2D ve 3D yüzey grafikleri düzenlendi. Bu etkileşimlerde 3D cevap yüzey grafikleri cevapların maksimum, orta ve minimum noktalarını rahatlık belirlememize kolaylık sağlamasına rağmen 2D cevap yüzey grafiklerinin yorumlaması daha kolaydır.

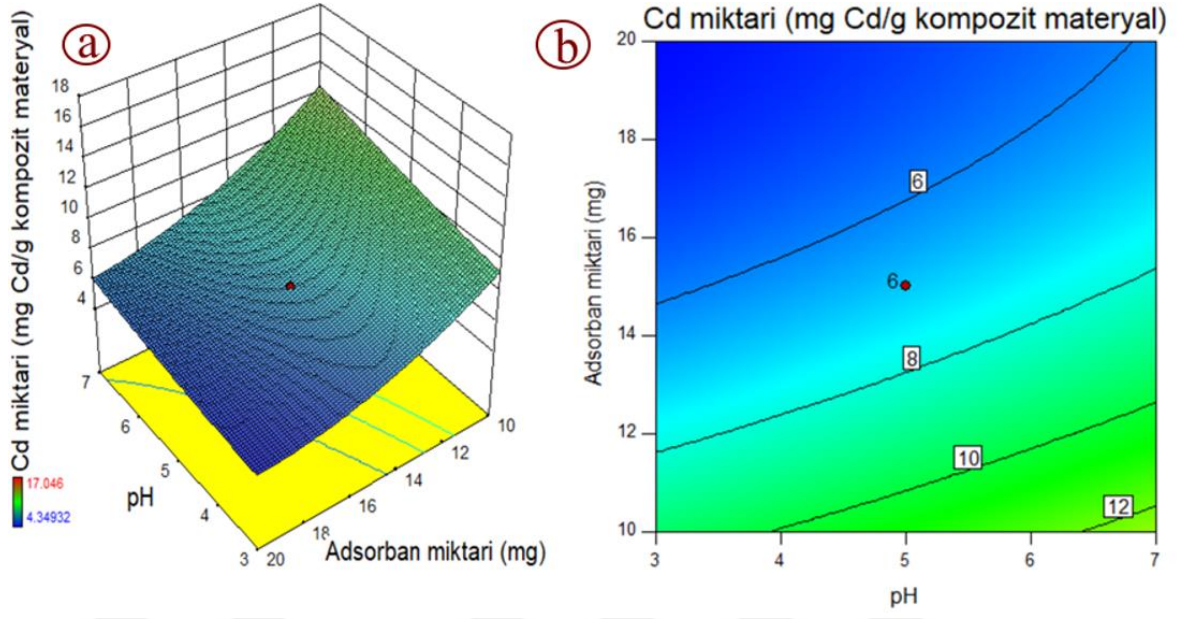
Şekil 3.21'de Cd^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisini göstermektedir. pH 3'ten 7'ye yükseldiğinde çok az bir artış gözlemlenmiş olup bu parametrenin istatistiki olarak önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlendi. Sıcaklığın 25 °C'den 40 °C'ye kadar artırılmasıyla az

miktarda bir değişim gözlemdi ve bu parametreninde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. İki faktörün etkileşimli etkilerinin ise ($p>0.05$) Cd^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlendi.



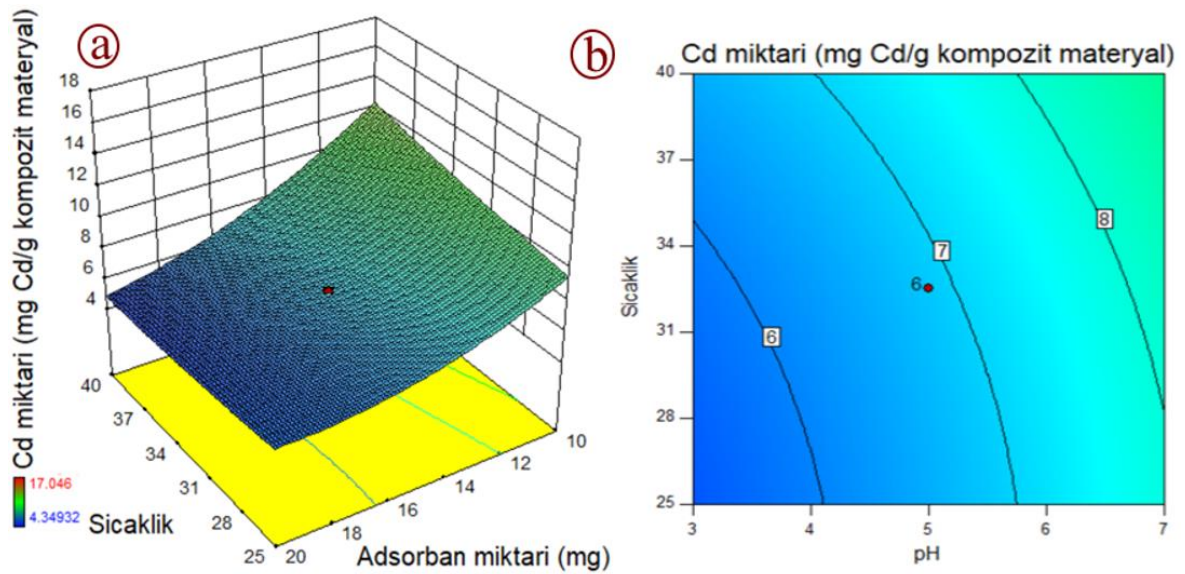
Şekil 3.21. Sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Cd^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkileşimi Şekil 3.22’de sunulmuştur. pH’nın 3’ten 7’ye yükselmesiyle meydana gelen adsorpsiyonun önemli olduğu ve aynı zamanda adsorban miktarının artışının da benzer bir davranışta bulunduğu tespit edildi. İki faktörün etkileşiminin Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasına ciddi bir etkiye sahip olduğu gözlemlendi.



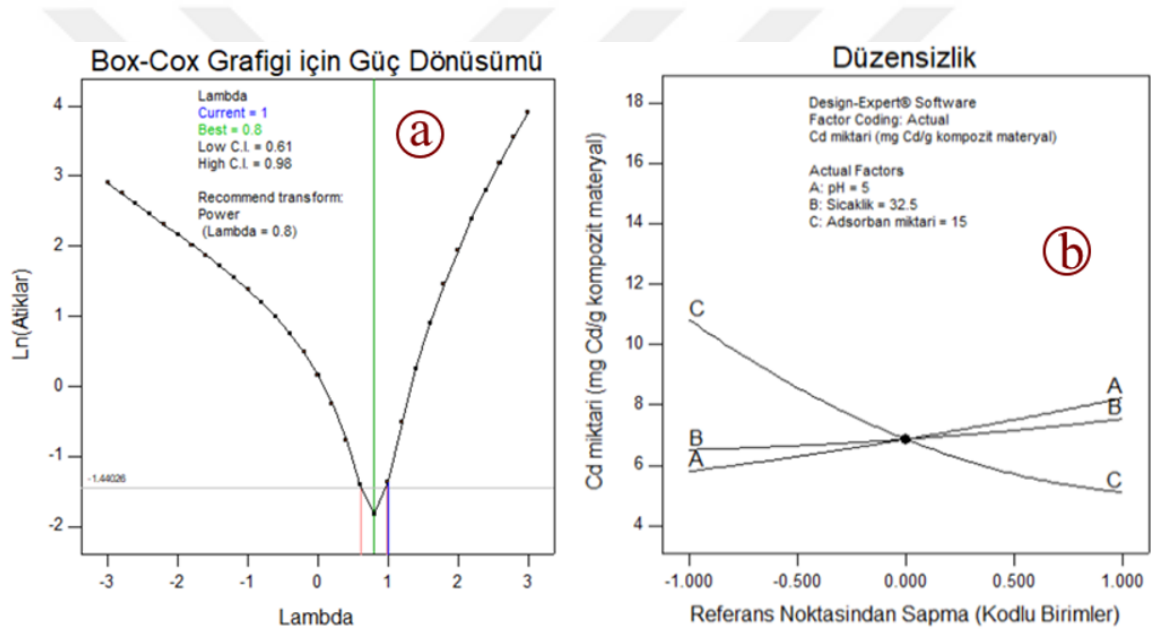
Şekil 3.22. pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.23'te Cd^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi sunulmuştur. Hem sıcaklık artışının çalışılan aralıkta etkili olduğu hem de hemde adsorban miktarındaki artışın Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna ciddi bir katkı sağladığı açıktır ($p < 0.05$). Benzer şekilde, iki faktörün etkileşiminin de Cd^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna ciddi bir katkı sağladığı tespit edildi.



Şekil 3.23. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren grafik Şekil 3.24 (b)'de düzensizlik grafiği olarak gösterilmektedir. Bu grafik tüm faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelmek için ideal bir grafik özelliği taşımaktadır. Şekil 3.24 (a)'da ise lambda (λ) değerini değerlendirmek için Box-Cox grafiği oluşturuldu. Bu grafik, kullanılan modelin ne kadar önemli olduğunu ve çalışılan deney aralıklarının herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyup duymadığını anlamamız için kullanışlı bir grafikdir. Güç dönüşüm grafiğinde de görüldüğü gibi elde edilen λ değerine ($\lambda:1$, en ideal değer 0.8) göre model tarafından önerilen dönüşüm gerçekleştirildi. Ayrıca, deneysel çalışmalarda kullanılan kuadratik modelin Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması çalışmalarında alt-üst sınırları Tablo 3.16'da sunulurken önem derecesinin 3 olduğu tespit edildi.



Şekil 3.24. Teşhis grafikleri optimum koşullarda Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için güç dönüşümü ve düzensizlik grafiği

Tablo 3. 16. Kuadratik modelin Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında alt sınırları ve önem derecesi

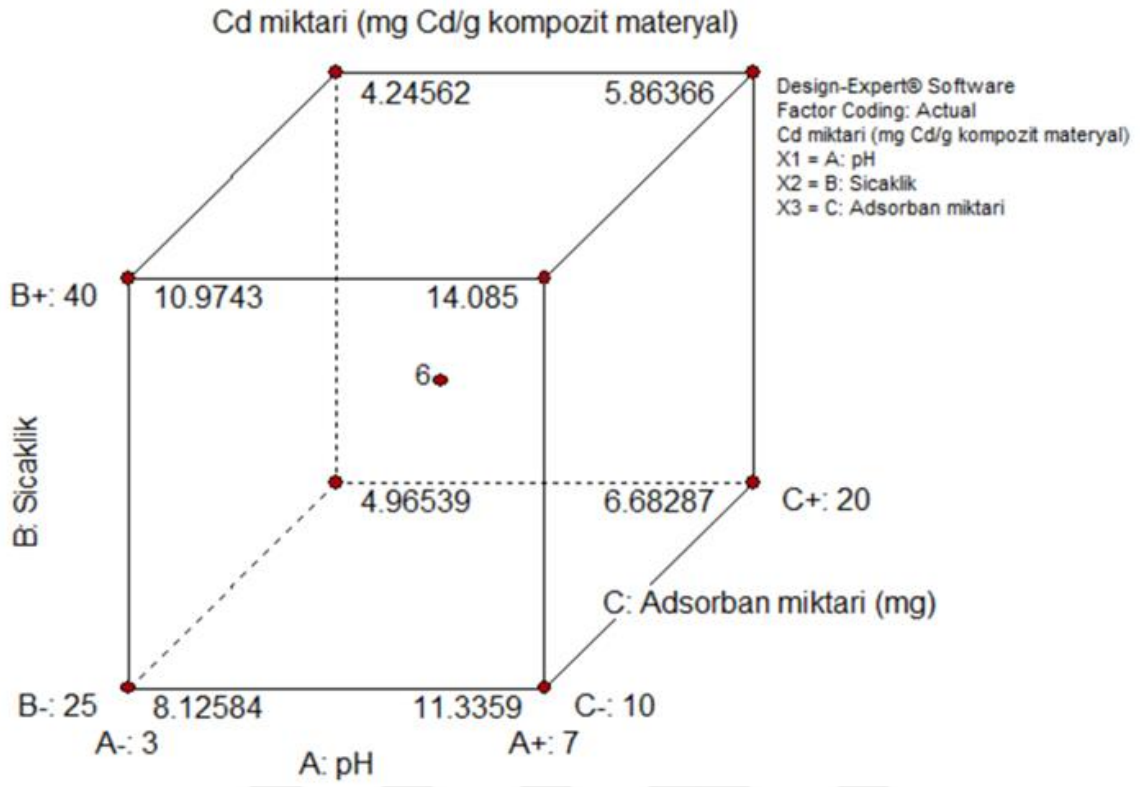
Bağımsız Değişken	Amaç	Alt Sınır	Üst sınır	Düşük Ağırlık	Yüksek Ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	7	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	40	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	10	20	1	1	3
Nanokil Kompozit	Maksimum	4.35	17.05	1	1	3

Optimize edilen modelin olası çözüm önerileri Tablo 3.17’de sunuldu ve önerilen koşullar altında doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar, ikinci dereceden denklemin önerdiği Cd^{2+} iyonlarının giderim sonuçları ile karşılaştırılarak doğrulama değerlerinin %99.87 oranında örtüştüğü gözlemlendi.

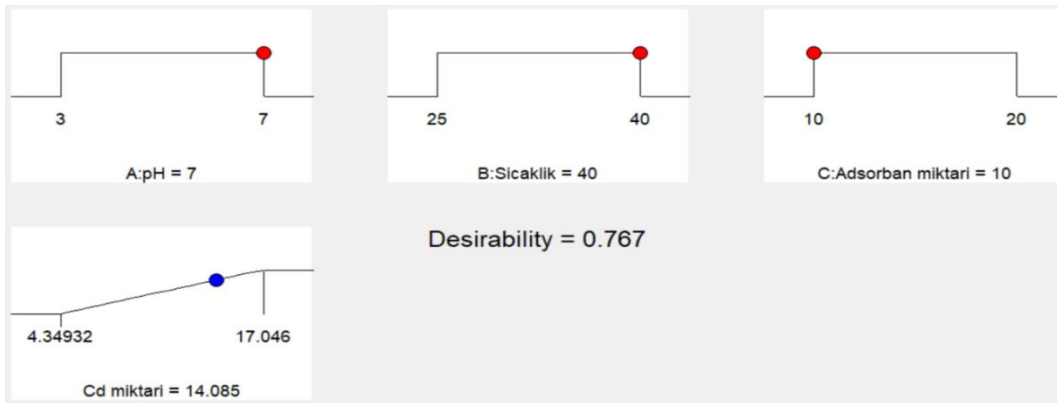
Tablo 3.17. Olası çözüm önerileri

Çözüm Sayısı	pH	Sicaklık	Adsorban miktarı	Cd miktarı	Arzu Edilebilirlik	Önerilen
1	7.0	40.0	10.0	14.1	0.767	Önerilen
2	7.0	39.2	10.0	13.9	0.753	
3	6.8	40.0	10.0	13.9	0.752	
4	6.8	40.0	10.0	13.9	0.750	
5	6.5	40.0	10.0	13.7	0.733	
6	7.0	38.1	10.0	13.7	0.733	
7	7.0	36.7	10.0	13.4	0.710	
8	6.1	40.0	10.0	13.3	0.702	
9	7.0	40.0	10.7	13.3	0.702	
10	7.0	35.0	10.0	13.0	0.683	
11	5.7	40.0	10.0	13.0	0.679	
12	5.5	40.0	10.0	13.0	0.662	
13	5.3	40.0	10.0	12.6	0.648	
14	7.0	32.0	10.0	12.5	0.639	
15	7.0	30.3	10.0	12.2	0.615	
16	7.0	39.9	11.6	12.2	0.615	
17	4.5	40.0	10.0	12.0	0.601	
18	4.2	40.0	10.0	11.8	0.584	
19	7.0	27.5	10.0	11.7	0.579	
20	7.0	25.6	10.0	11.4	0.557	
21	3.0	40.0	10.0	11.0	0.522	
22	6.6	25.0	10.0	11.0	0.521	
23	7.0	25.4	20.0	6.6	0.181	

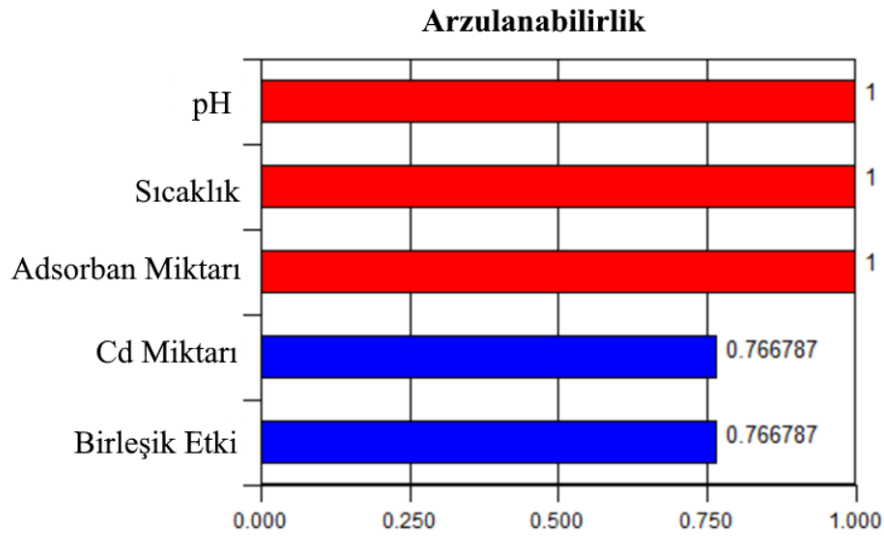
MKT modelinin değişkenler ve aralıkları kübik tasarımı Şekil 3.25’te sunulmuştur. Deneysel tasarımdan elde edilen değerler MKT sistemine yüklenerek nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin Cd^{2+} iyonlarını giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.26’da gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan değişkenlerin Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırma çalışmasının optimizasyon değerleri ve bu değerlerin arzu edilebilirliği (0.767) Şekil 3.27’de sunulmaktadır.



Şekil 3.25. Cd²⁺ iyonları için merkezi kompozit tasarım modelinin kübik gösterimi



Şekil 3.26. Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması için istatikselsel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa grafikleri



Şekil 3.27. Optimum koşullarda Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği

Deneysel çalışmalar sonucunda kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu Tablo 3.18'de, kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri de Tablo 3.19'da sunulmuştur.

Tablo 3.18. Cd^{2+} iyonları için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu

Çift Yönlü Faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Std sapma	Kodlama
X_1	pH	7.0	3.0	7.0	0.0	Gerçek
X_2	Sıcaklık	40.0	25.0	40.0	0.0	Gerçek
X_3	Adsorban miktarı	10.0	10.0	20.0	0.0	Gerçek

Tablo 3.19. Cd^{2+} iyonları için kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2
Nanokil	1.20703	0.507325	2.84544	0.0248602	0.373144	0.89207	0.156604	0.164272	1.10067
p=	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.6700	< 0.0001	< 0.0001	0.0006	0.0004	< 0.0001
Gösterge	p < .01	.01 <= p < .05	.05 <= p < .10	p >= .10					

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renkli: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

Ighalo ve Adeniyi (2020)'de yaptıkları çalışmada sulu ortamda ağır metal kirliliğini azaltmak için ölü biyokütleleri biyoadsorbanlar olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada *Pseudomonas aeruginosa* ölü biyokütlelerinden faydalanarak Cd ve Pb uzaklaştırma

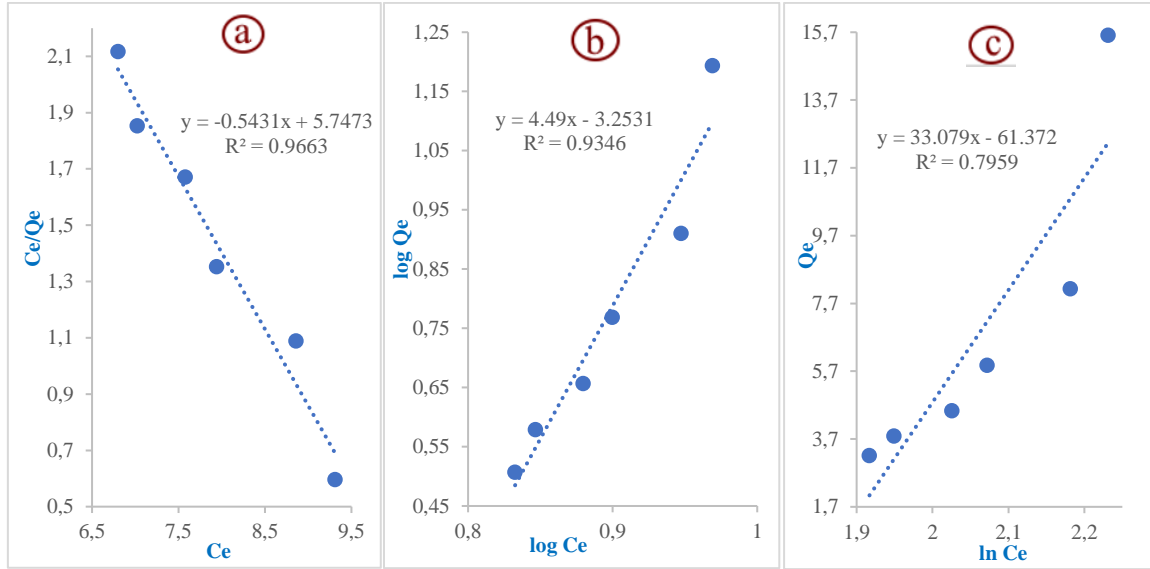
çalışması YYM kullanılmış ve optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucundan Cd ve Pb sırasıyla 1.172 ppm başlangıç konsantrasyonu, 8.85 pH'da, 43.72°C sıcaklıkta, 125.96 dakikalık çalkalama süresinde ve 114.8 mg ölü hücre kütlelerinde elde edilebileceğini ortaya koymuş ve 1.936 ppm başlangıç derişimi, 6.88 pH, 37.24°C sıcaklık, 130.57 dakikalık çalkalama süresi ve 122.85 mg ölü hücre kütlelerinde %100'lük optimum bir Pb(II) giderme elde edildiği tespit etmişlerdir.

Jin ve ark. (2021)'deki çalışmasında göl tortularındaki Cd adsorpsiyonu üzerindeki bağlanma mekanizmaları anlamak için yaptığı çalışmada tortu numunleri ve tortu-Cd numunlerini SEM, XRD, FTIR ve EDS kullanarak karakterize etmiştir. Adsorpsiyon işleminde pH, akış hızı, Cd konsantrasyonu, tortu partikül boyutu, humik asit, fulvik asit ve adsorpsiyon süresi gibi parametrelerin etkileşimi incelenmiş ve adsorpsiyona etki eden ana etkenlerin etkisini incelemeye YYM kullanılmış ve optimize etmiştir. pH, tortu boyutu ve humik asit Cd üzerinde etkisinin olduğunu ve göllerdeki Cd hareketsizliliği için kolaylaştırdığını tespit etmiştir.

3.2.4. Nanokil kompozit malzemenin Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

3.2.4.1. Cd²⁺ iyonlarının izoterm çalışmaları

Cd²⁺ iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon çalışmaları için en ideal koşulları MKT kullanarak pH=5-5.5, sıcaklık 32.5 °C, süre 15 dakika, karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlendi. Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda 20 mg L⁻¹ başlangıç derişimi sabit tutuldu ve kompozit malzemenin miktarı değiştirilerek (5-10-15-20-25-30 mg) izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon doğasının Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden Langmuir izotermine uyduğu gözlemlendi (Şekil 3.28).



Şekil 3.28. Cd^{2+} iyonlarının a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafiği ve denklemleri

Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda C_e/q_e ' verilerine karşı C_e verileri Şekil 3.28 (a)'de izoterm grafiği ile ifade edildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda R^2 değeri 0.9663 olarak elde edildi.

Tablo 2.3'teki eşitlikler kullanılarak yapılan gerçekleştirilen hesaplamalardan yola çıkarak $\log q_e$ ' verilerine karşı $\log C_e$ verileri Şekil 3.28 (b)'de izoterm grafiği olarak çizildi ve R^2 değeri 0.9346 olarak bulundu.

Yine Tablo 2.3'teki eşitliklerden faydalanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda q_e ' verilerine karşı $\ln C_e$ verileri elde edildi ve Şekil 3.28 (c)'de izoterm grafiği olarak çizildi ve bu grafikten R^2 değeri 0.9635 olarak elde edildi. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinden elde edilen katsayılar Tablo 3.20'de sunulmuştur.

Tablo 3.20. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin katsayıları

İzoterm Modelleri	Temkin			Freundlich			Langmuir			
	R^2	K_T	b_T	R^2	K_F	n_f	R^2	R_L	K_L	q_{max}
Cd^{2+}	0.7959	439.81	33.1	0.9346	0.0007	0.22	0.9663	0.54	0.15	14.16

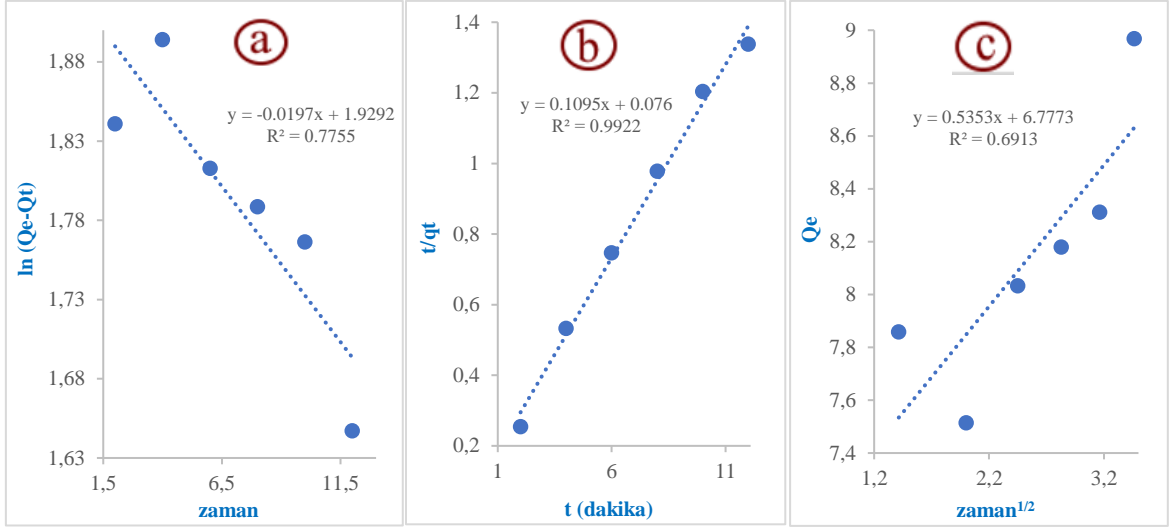
Tablo 3.20'deki veriler Temkin, Freundlich ve Langmuir izotermelerinin grafiklerini eğim ve kesim noktaları kullanılarak elde edildi ve R^2 katsayıları karşılaştırıldığında Cd^{2+} iyonlarının polimerik kompozit malzeme üzerine adsorpsiyonunun

doğasının Langmuir izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu ifade edilebilir. Langmuir R_L katsayısı ($0 < R_L < 1$) 0.54 olduğundan adsorpsiyonun uygun olduğunu teyit etmektedir. Elde edilen sonuçlar Langmuir izotermine uyum sağladığı, dolayısıyla adsorban ve adsorbat arasında tek tabakalı bir kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği söylemek mümkündür.

Kashi ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada Cd^{2+} iyonunu doğal klinoptilot, doğal bentonit, modifiye klinoptilot ve modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. pH ve temas süresi adsorpsiyonun verimliliği ve proses optimizasyonu üzerine etkisini YYM ile birleştirilmiş merkezi kompozit tasarımı kullanıldığı rapor edilmiştir. Deney çalışmalarında tek tabakalı adsorpsiyon modelleri uygulanmış ve Jossesns, Unilan, Baudu ve Freundlich modelleri, korelasyon katsayıları sırasıyla 0.8973, 0.9930, 0.9267 ve 0.9723 bulunmuştur. Sonuçta doğal bentonitin adsorpsiyon verimliliğinin yüksek olduğu rapor edilmiştir.

3.2.4.2. Cd^{2+} iyonlarının kinetik çalışmaları

Cd^{2+} iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon kinetik çalışmaları için ideal koşullar MKT'ye ek olarak izoterm çalışmalarıyla da desteklendi (pH=5-5.5, sıcaklık 32.5 °C, 10 mg) ve karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlendi. Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç derişimi (20 mg L^{-1}) sabit tutularak nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme (2-4-6-8-10-12 dakika) Cd^{2+} iyonları ile erkileştirilerek kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçların yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve difüzyon içi parçacık adsorpsiyon kinetik modelleriyle uyumu araştırıldı. Uygulanan her üç kinetik modelin grafikleri, denklemleri ve R^2 değerleri Şekil 3.29'da sunuldu.



Şekil 3.29. Cd²⁺ iyonlarının a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı birinci dereceden c) parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemleri

Tablo 2.3'teki eşitlikler kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ verilerine karşı zaman (t) verileri Şekil 3.29 (a)'da adsorpsiyon kinetik grafiği olarak çizildi ve R^2 değeri 0.7755 olarak bulundu. Yalancı birinci dereceden kinetik modelle ilgili katsayıların sonuçları Tablo 3.21'de sunulmuştur. Yine Tablo 2.3'teki eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda t/q_t verilerine karşı zaman (t) verileri Şekil 3.29 (b)'de adsorpsiyon kinetik grafiği çizilerek R^2 değeri 0.9851 olarak hesaplandı. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelle ilgili katsayılar Tablo 3.21'de sunulmuştur. Benzer şekilde Tablo 2.3'teki eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda q_e verilerine karşı $zaman^{(1/2)}$ verilerine karşılıklı olarak Şekil 3.29 (c)'de adsorpsiyon kinetik grafiği olarak çizildi ve R^2 değeri 0.6913 olarak elde edildi. Parçacık içi difüzyon kinetik modeliyle ilgili elde edilen katsayılar Tablo 3.21'de gösterilmiştir.

Tablo 3.21. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kinetik modellerinin katsayıları

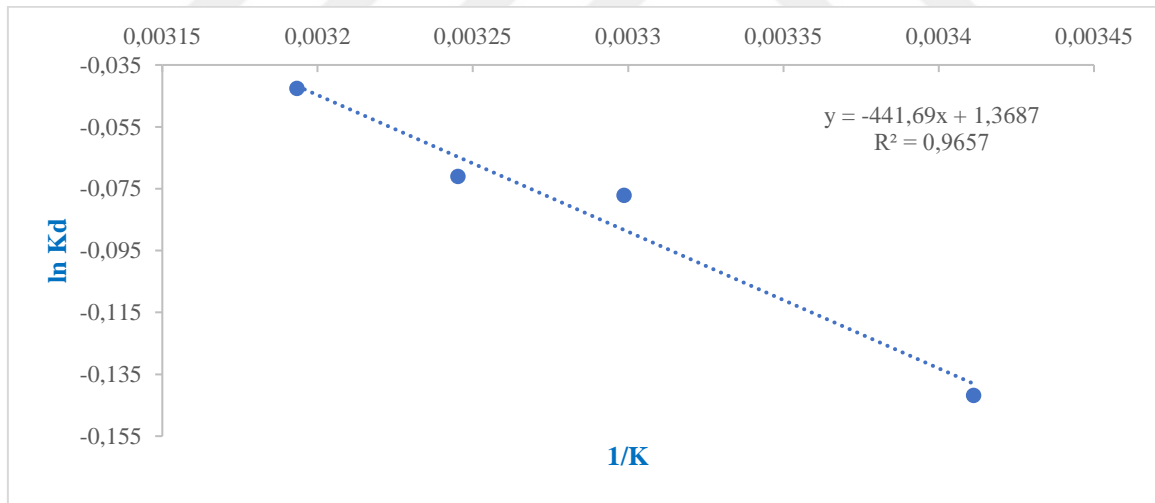
Kinetik Modelleri	Birinci Dereceden			İkinci Dereceden			Parçacık İçi Difüzyon		
	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	I	K _i
Katsayılar	0.7755	14.16	0.02	0.9922	16.7	0.0005	0.6913	4.93	2.07

Tablo 3.21'de sunulan katsayılar yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetik modellerinin grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak elde edildi. Regresyon katsayıları kıyaslandığında Cd²⁺ iyonlarının

adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu açıkça gör÷lmektedir.

3.2.4.3. Cd²⁺ iyonlarının termodinamik çalışmaları

Cd²⁺ iyonlarının nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon kinetik çalışmaları için daha önce belirlenen ideal koşullar kullanılarak gerçekleştirildi. Bu optimum koşullar altında sıcaklığın (20-25-30-35-40-45 °C) adsorpsiyona etkisini incelemek üzere su banyosunda etkileşim gerçekleştirildi ve adsorpsiyon termodinamik çalışmaları tamamlandı. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için sisteme dışarıdan sıcaklık verilip verilmeyeceğii tespit etmek için ΔG , ΔS ve ΔH değerleri hesaplandı. Tablo 2.3'teki eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalardan faydalanılarak $\ln K_d$ verilerine karşı $1/K$ verileri Şekil 3.30'daki gibi adsorpsiyon termodinamik grafiğii olarak çizildi ve bu grafikten R^2 değeri 0.6125 olarak elde edildi. Termodinamik modelle ilgili katsayılar Tablo 3.22'de sunulmuştur.



Şekil 3.30. Termodinamik çalışması model grafiğii ve denklemleri

Tablo 3.22. Adsorpsiyon termodinamik modelin katsayılar ve sonuçları

T (K)	lnK _c	ΔG	ΔH	ΔS
293	-0.14	-2.09	-3.67	11.38
303	-0.08	-2.23	-3.67	11.38
308	-0.07	-2.25	-3.67	11.38
313	-0.04	-2.31	-3.67	11.38

Tablo 3.22’de görüldüğü gibi 293, 303, 308, 313 K sıcaklıkta ΔG değerleri negatif olduğundan adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği tespit edildi. Ayrıca ΔH değerleri negatif olarak bulundu ve termodinamik çalışması reaksiyonun ekzotermik olduğu ve dışarıdan herhangi bir ısı vermeden adsorpsiyonun gerçekleştiği teyit edildi.

Piri ve ark. (2020)’deki çalışmasında Pb, Cu, Cd ve Zn adsorpsiyon davranışını, farklı temas süreleri (0-360 dak.) ve sıcaklıklarda (283, 293, 303 ve 313 K) incelemişlerdir. Konsantrasyon ($0-200 \text{ mg L}^{-1}$), pH (3-6) ve iyonik kuvveti ($0.01-0.06 \text{ mol L}^{-1}$) adsorpsiyon üzerindeki etkileri, YYM kullanılarak gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Langmuir izotermine uyan tek tabaklı homojen şekilde gerçekleştiğini tespit etmiş ve Dubinin-Radushkevich modelinden adsorpsiyon enerjisi parametresinin değerini ($E < 8 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) bulmuşlardır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu ve pH’ın etkili olduğu iyonik kuvvetlerin ters bir etki yaptığı rapor edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ikinci dereceden model etkileşiminin en iyi olduğu bulunmuş ve metallerin adsorpsiyonunun fiziksel ve kendiliğinden gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Pozitif entalpi değerleri (ΔH), metallerin adsorpsiyon reaksiyonunun 283-313 K’de endotermik olduğu bildirilmiştir.

3.3. Nanokil Kompozit Malzemenin Boyar Madde Giderimi

3.3.1. Nanokil takviyeli kompozit malzemenin EST boyar madde giderimi için uygun model seçimi

Eriokrom siyahı T (EST) boyar maddesinin adsorpsiyon prosesine etki eden bağımsız değişkenlerin seviyeleri ve aralıklarını optimize etmek ve elde edilen cevaplarla adsorpsiyonun doğasını anlamak için YYM ile bileştirilmiş MKT ile birleştirildi. Aynı zamanda önemli etkileşimler dikkate alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Aljinat ile enkapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak yapılan çalışmalarla MKT kullanılarak en uygun modelin kuadratik model olduğu tespit edildi ve olası modeller Tablo 3.23’te sunulmuştur.

Tablo 3.23. EST boyar maddesinin giderimi için ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R²	Tahminlenen R²	
Doğrusal	< 0.0001	0.0002	0.7986	0.7015	
2FI	0.0037	0.0009	0.9092	0.8639	
<u>Kuadratik</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0.1575</u>	<u>0.9908</u>	<u>0.9733</u>	<u>ÖNERİLEN</u>
Kübik	0.0807	0.5801	0.9955	0.9790	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Önerilen modelin uyumsuzluk (**Lack of Fit**) testi değerleri Tablo 3.24'te sunulmuştur. Tablodaki verilerden de anlaşıldığı üzere kuadratik modelin uyumsuzluğu 0.05'ten büyük olduğu için tercih edilmiştir.

Tablo 3.24. EST boyar maddesinin olası modellerinin uyumsuzluk testi

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	0.74	11	0.067	57.38	0.0002	
2FI	0.27	8	0.033	28.51	0.0009	
<u>Kuadratik</u>	<u>0.015</u>	<u>5</u>	<u>3.048E-003</u>	<u>2.62</u>	<u>0.1575</u>	<u>ÖNERİLEN</u>
Kübik	4.073E-004	1	4.073E-004	0.35	0.5801	
Saf hata	5.828E-003	5	1.166E-003			

Aljinat ile enkapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak EST boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin ANOVA sonuçları Tablo 3.25'te gösterilmektedir.

Tablo 3.25. EST boyar maddesinin giderimi için kullanılan kuadratik modelin ANOVA değerleri

Model	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri prob>F	
	4.35	9	0.48	229.47	< 0.0001	ÖNEMLİ
X_1 -pH	2.52	1	2.52	1194.71	< 0.0001	
X_2 -Sıcaklık	0.21	1	0.21	101.65	< 0.0001	
X_3 -Adsorban miktarı	0.90	1	0.90	426.93	< 0.0001	
X_1X_2	0.12	1	0.12	55.39	< 0.0001	
X_1X_3	0.34	1	0.34	161.23	< 0.0001	
X_2X_3	0.013	1	0.013	6.37	0.0302	
X_1^2	4.424E-003	1	4.424E-003	2.10	0.1779	
X_2^2	0.025	1	0.025	11.87	0.0063	
X_3^2	0.21	1	0.21	101.30	< 0.0001	
Atıklar	0.021	10	2.107E-003			
<u>Uyumsuzluk</u>	<u>0.015</u>	<u>5</u>	<u>3.048E-003</u>	<u>2.62</u>	<u>0.1575</u>	<u>ÖNEMSİZ</u>

<i>Saf Hata</i>	5.828E-003	5	1.166E-003
Cor Total	4.37	19	
R ²	0.9952		
Ayarlanmış R ²	0.9908		
Tahminlenen R ²	0.9733		
Hasasiyet	52.041		

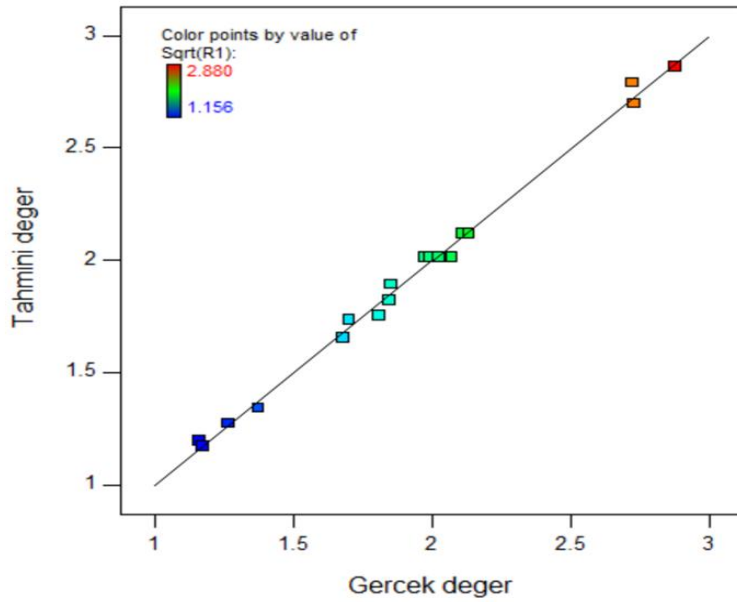
ANOVA tablosunda sunulan verilerden de anlaşıldığı üzere EST boyar maddesi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0.0001$) önemli olduğu ve modelin uyumsuzluğunun da önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanarak test ve kontrol edildikten sonra istatistik değerleri Tablo 3.26’da gösterilmiştir.

Tablo 3.26. Kuadratik modelin istatikselsel özeti

	Standart Sapma.	R ²	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	PRESS	
Doğrusal	0.22	0.8304	0.7986	0.7015	1.31	
2FI	0.14	0.9379	0.9092	0.8639	0.59	
<u>Kuadratik</u>	<u>0.046</u>	<u>0.9952</u>	<u>0.9908</u>	<u>0.9733</u>	<u>0.12</u>	<u>ÖNERİLEN</u>
Kübik	0.032	0.9986	0.9955	0.9790	0.092	

ANOVA sonuçlarında “F değerlerinin” daha büyük olması ve “p değerlerinin” daha küçük olması modelde kullanılan faktörlerin anlamlı olduğu ifade ettiğinden dolayı “Fisher testi” nin kullanımı oldukça önemlidir. Tablodaki p değerinin 0.05’ten küçük olması p değerinin %95 güven aralığında olduğunu ifade etmektedir. Bu çalışmadaki F değeri 229.47 olduğundan modelin önemli olduğunu göstermektedir. “prob>F” değerleri 0.05’ten küçükse, faktörlerin model için istatikselsel anlamlı olduğunu, 0.05’ten büyük ise faktörlerin model için istatikselsel olarak anlamsız olduğunu ifade eder. Bu durumda, EST boyar maddesinin giderim işlemi için $X_1, X_2, X_3, X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_2^2$ ve X_3^2 faktörlerinin istatikselsel olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Ayrıca, deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonu, modelin LOF değeri olarak ifade edilir ve LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçer ve LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını gösterir. Bu değer, en yüksek dereceli faktörlerin etkileri olmaksızın model uyumunun yeterliliği için yeterli bir değerdir. ANOVA tablosunda sunulduğu üzere uyumsuzluğun değeri olan LOF değeri 0.1575 olarak elde edildi. EST boyar maddesinin uzaklaştırma çalışmalarındaki uyumsuzluk p değeri uygulanabilirliği teyit etmektedir. EST boyar maddesinin adsorpsiyonu için kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için kullanılan deney sayısının yeterli olduğunu teyit etmektedir. R² ve ayarlanmış R² değerleri,

elde edilen cevaplardaki değişkenlik yüzdesini ifade ettiği için bu değerler göz önünde bulundurularak polinom modelleri gözden geçirildi. Kullanılan kuadratik modelde R^2 değeri 0.9952 olarak elde edildi ve model tarafından tahmin edilen değerlerin %99.52'sinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerinde EST boyar maddesinin adsorpsiyonu için gerçekleştirilen gerçek deneysel verilerle örtüşüğünü göstermektedir. Bu değerin örtüşmeleri Şekil 3.31'de sunulmuştur.



Şekil 3.31. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

Hassasiyet terimi, sinyal-gürültü oranını (S/N) ölmekte ve bu değerin 4'ten büyük olması arzu edilir. Bu çalışmada elde edilen değer, 52.041 olarak elde edildi. Söz konusu bu değer kullanılan modelin yeterli derece sinyal verdiğinin bir göstergesidir. Bağımsız değişken ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, deneysel verilerinden ikinci dereceden polinom matematiksel denklemi türetildi "Eşitlik 3.3"te sunuldu.

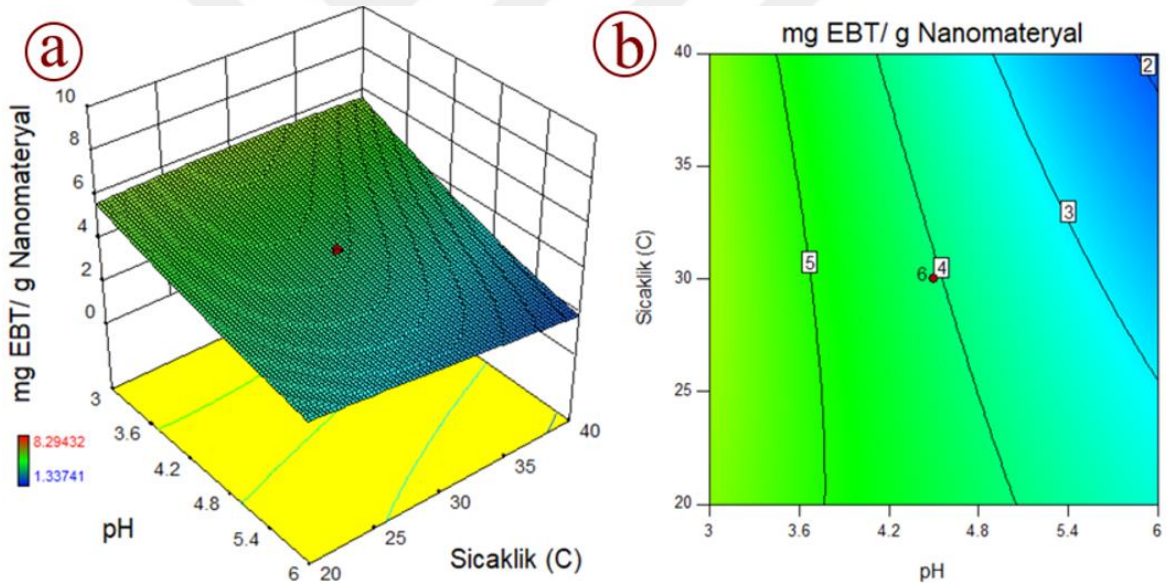
$$Y \text{ (mg EST boyar maddesi / g nanokil kompozit malzeme)} = +3.67 - 0.49 + 0.06X_2 - 0.01X_3 - 8.05E - 003X_1X_2 + 9.16E - 003X_1X_3 - 2.73E - 004X_2X_3 + 5.90E - 003X_1^2 + -3.15E - 004X_2^2 - 4.10E - 004X_3^2$$

(Eşitlik 3.3)

Adsorpsiyon sürecini etkileyen bağımsız değişken olarak seçilen parametreler optimum etki gösterdikleri noktayı tayin etmek ve en yüksek giderim performansını elde etmek için nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme ile etkileşimde bulunan EST

boyar maddesinin 2D ve 3D yüzey grafikleri düzenlenerek etkileşimleri Şekil 3.32-3.34 sunulmuştur. 3D cevap yüzey grafikleri cevapların maksimum, orta ve minimum noktalarını rahatlık belirlememize kolaylık sağlamasına rağmen 2D cevap yüzey grafiklerinin yorumlanması daha kolaydır.

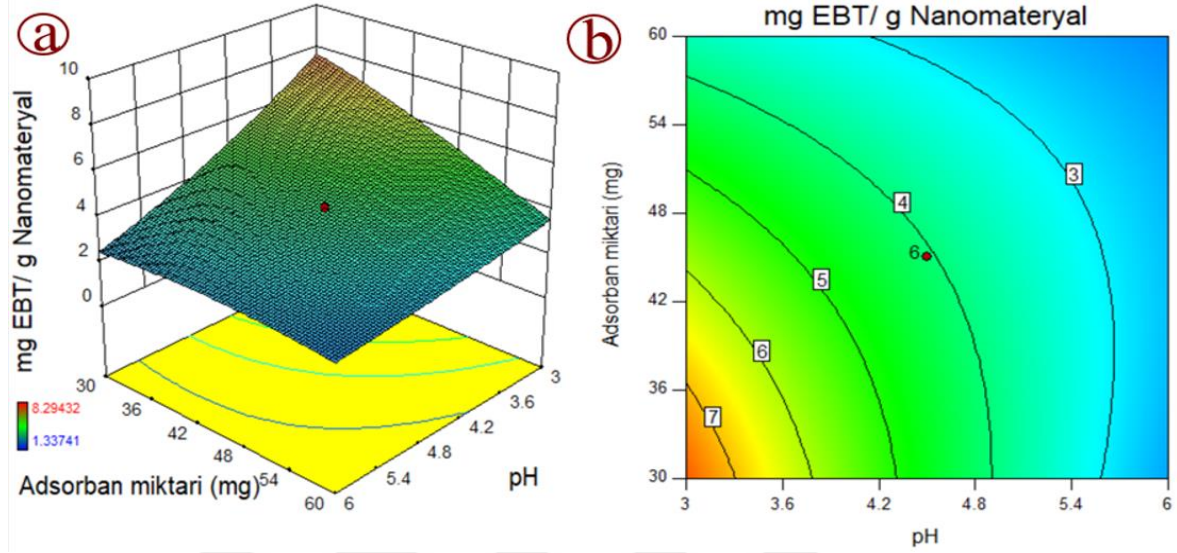
Şekil 3.32’de EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisinin etkileşimini göstermektedir. pH 3’ten 6’ya yükseldiğinde ciddi bir azalma gözlemlenmiş olup bu parameterenin istatistiki olarak önemli bir etkisi olduğu gözlemlendi. Sıcaklık 20 °C’den 40 °C’ye kadar yükseldiğinde az miktarda bir değişim gözlemlendi ve bu parametrenin önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. İki faktörün etkileşimli etkileri ise ($p < 0.05$) EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir etkiye sahip olduğu teyit edildi.



Şekil 3.32. Sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

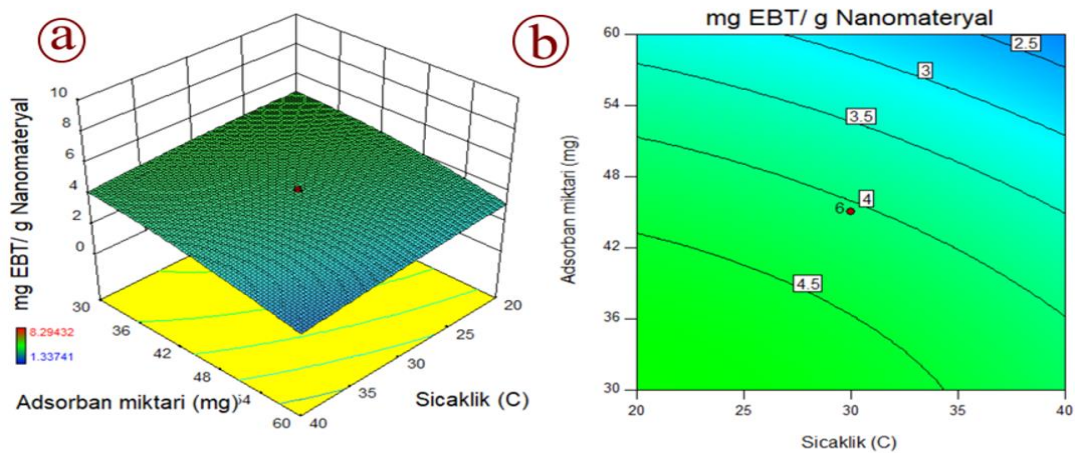
EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkileşimi Şekil 3.33’te sunulmuştur. pH 3’ten 6’ya yükseldiğinde ciddi bir azalma gözlemlenmiş olup bu parametrenin istatistiki olarak önemli bir etkisi olduğu gözlemlendi. Adsorban miktarı 30 mg’dan 60 mg’a kadar yükseldiğinde ciddi bir değişim olduğu gözlemlendi ve EST boyar maddesinin uzaklaştırılmasında nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin adsorban miktarı

azaltılmasıyla daha fazla bir gideriminde önemli olduğu gözlemlendi. İki faktörün etkileşiminin birlikte ciddi bir öneme sahip olduğu tespit edildi ($p<0.05$).



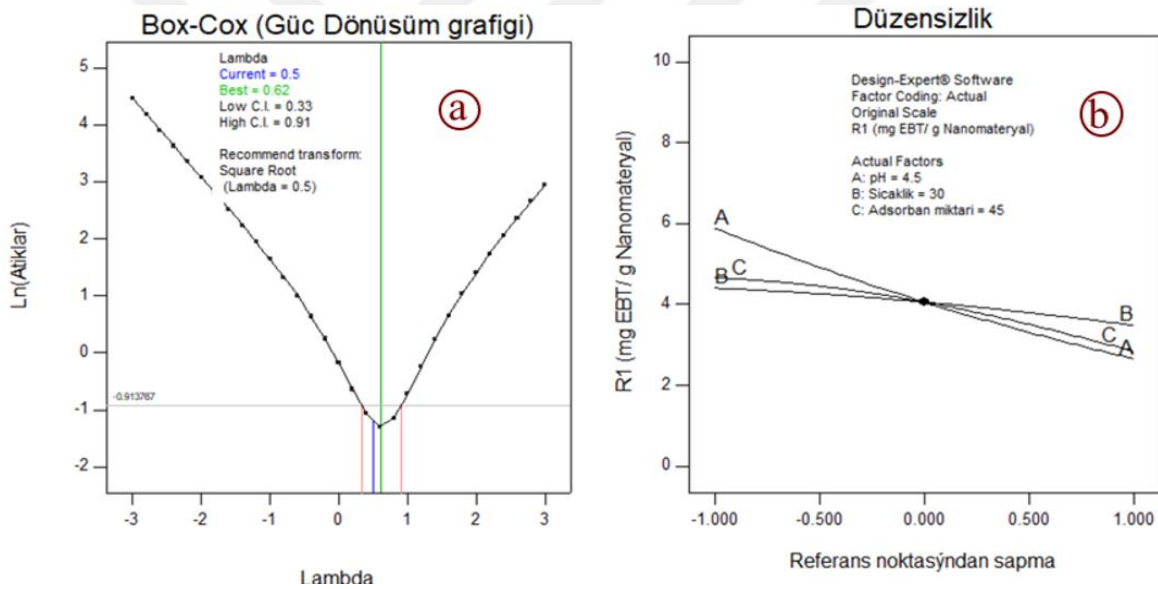
Şekil 3.33. pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.34'te EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-adsorban miktarı etkisi sunulmuştur. Hem sıcaklık artışının aralıkta etkili olduğu hemde adsorban miktarındaki artışı EST boyar maddesinin adsorpsiyona ciddi bir katkı sağladığı açıktır ($p<0.05$). Benzer şekilde, iki faktörün etkileşiminin de EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna ciddi bir katkı sağladığı tespit edildi ($p<0.05$).



Şekil 3.34. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren grafik Şekil 3.35 (b)'de düzensizlik grafiği olarak gösterilmektedir. Bu grafik tüm faktörlerin adsorpsiyon üzerinde etkilerini incelemek için ideal bir grafik özelliği taşımaktadır. Şekil 3.35 (a)'da ise lambda (λ) değerini değerlendirmek için Box-Cox grafiği oluşturuldu. Bu grafik, kullanılan modelin ne kadar önemli olduğunu ve çalışılan deney aralıklarının herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyup duymadığını anlamamız için ifade edilen bir grafikdir. Güç dönüşüm grafiğinde de tavsiye edilen güç değişim modeli uygulandı. Güç dönüşüm grafiğinde de görüldüğü gibi elde edilen λ değerine ($\lambda:0.5$ en ideal değer 0.62) göre model tarafından önerilen dönüşüm gerçekleştirildi. Ayrıca, deneysel çalışmalarda kullanılan kuadratik modelin EST boyar maddesinin uzaklaştırılması çalışmalarında alt-üst sınırları Tablo 3.27'de sunulurken önem derecesinin 3 olduğu tespit edildi.



Şekil 3.35. Teşhis grafiklerinin optimum koşullarda EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için a) güç dönüşümü b) düzensizlik grafiği

Tablo 3.27. EST gideriminde kullanılan kuadratik modelin sınırları ve önem derecesi

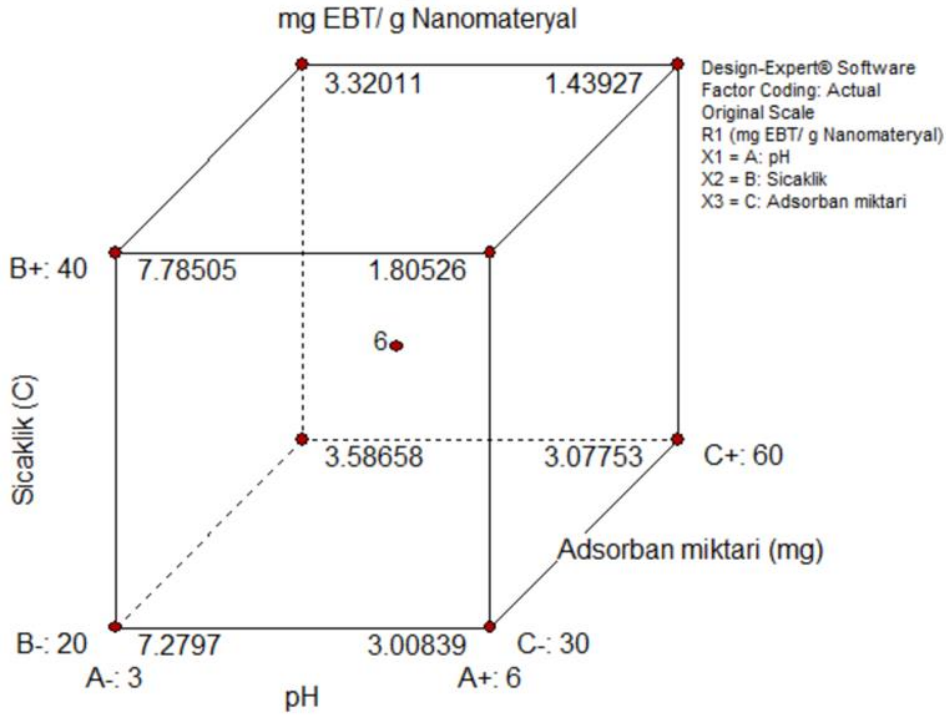
Bağımsız Değişken	Amaç	Alt Sınır	Üst sınır	Düşük Ağırlık	Yüksek Ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	6	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	20	40	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	30	60	1	1	3
Kompozit malzeme	Maksimum	1.3	8.3	1	1	3

Optimize edilen modelin olası çözüm önerileri Tablo 3.28’de sunuldu ve önerilen koşullar altında doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar, ikinci dereceden denklemin önerdiği EST boyar maddesinin giderim sonuçları ile karşılaştırılarak doğrulama değerinin %99.52 oranında örtüştüğü gözlemlendi.

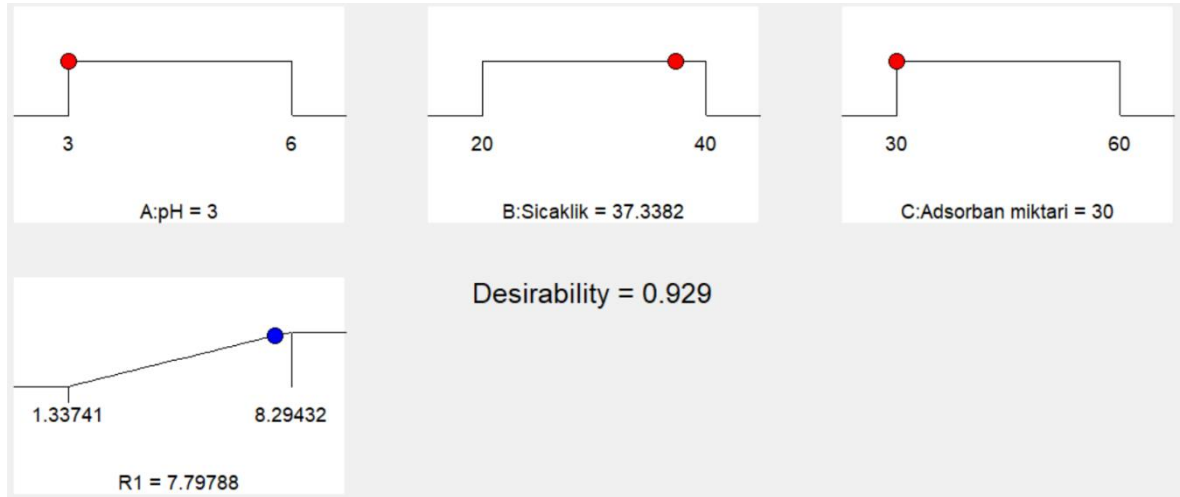
Tablo 3.28. Olası çözüm önerileri

Çözüm Sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	EST miktarı	Arzu Edilebilirlik	ÖNERİLEN
<u>1</u>	<u>3.0</u>	<u>37.3</u>	<u>30.000</u>	<u>7.798</u>	<u>0.929</u>	<u>ÖNERİLEN</u>
2	3.0	35.8	30.0	7.8	0.928	
3	3.0	35.8	30.0	7.8	0.928	
4	3.0	39.1	30.0	7.8	0.928	
5	3.0	34.3	30.0	7.8	0.926	
6	3.0	32.9	30.0	7.8	0.924	
7	3.0	30.9	30.0	7.7	0.918	
8	3.0	29.8	30.0	7.7	0.915	
9	3.0	28.8	30.0	7.7	0.910	
10	3.0	27.3	30.0	7.6	0.904	
11	3.0	26.4	30.0	7.6	0.899	
12	3.0	24.7	30.0	7.5	0.888	
13	3.0	22.6	30.0	7.4	0.874	
14	3.0	25.0	31.6	7.4	0.870	
15	3.0	21.8	30.0	7.4	0.869	
16	3.0	38.8	33.7	7.4	0.867	
17	3.0	20.1	30.0	7.3	0.855	
18	3.0	20.0	32.3	7.1	0.827	

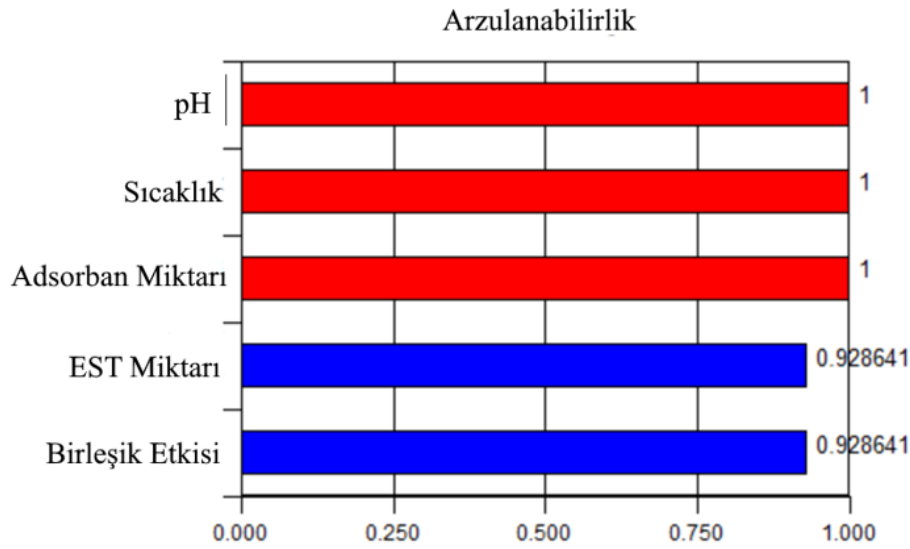
MKT modelinin değişkenler ve aralıklarının kübik tasarımı Şekil 3.36’da sunulmuştur. Deneysel tasarımdan elde edilen değerler MKT sistemine yüklenerek nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin EST boyar maddesinin giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.36’da gösterilmiştir. Ayrıca, kullanılan değişkenlerin EST boyar maddesinin uzaklaştırma çalışmasının optimizasyon değerleri ve bu değerlerin arzu edilebilirliği (0.929) Şekil 3.37’de sunulmaktadır.



Şekil 3.36. EST boyar maddesi için merkezi kompozit tasarım modelinin kübik gösterimi



Şekil 3.37. EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa şekilleri



Şekil 3.38. Optimum koşullarda EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği

Deneysel çalışmalar sonucunda kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu Tablo 3.29'da, kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri de Tablo 3.30'da sunulmuştur.

Tablo 3.29. EST boyar maddesinin için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu

Çift Yönlü Fakör	İsim	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Std sapma	Kodlama
X ₁	pH	3.0	3.0	6.0	0.0	Gerçek
X ₂	Sıcaklık	37.3	20.0	40.0	0.0	Gerçek
X ₃	Adsorban miktarı	30.0	30.0	60.0	0.0	Gerçek

Tablo 3.30. EST için kullanılan kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²
Nanokil	-0.39664	-0.115695	-0.237107	0.120785	0.206064	0.0409554	0.013265	0.0315413	0.0921345
p=	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.0302	0.1779	0.0063	< 0.0001
Gösterge	p < .01	.01 ≤ p < .05	.05 ≤ p < .10	p ≥ .10					

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renk: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

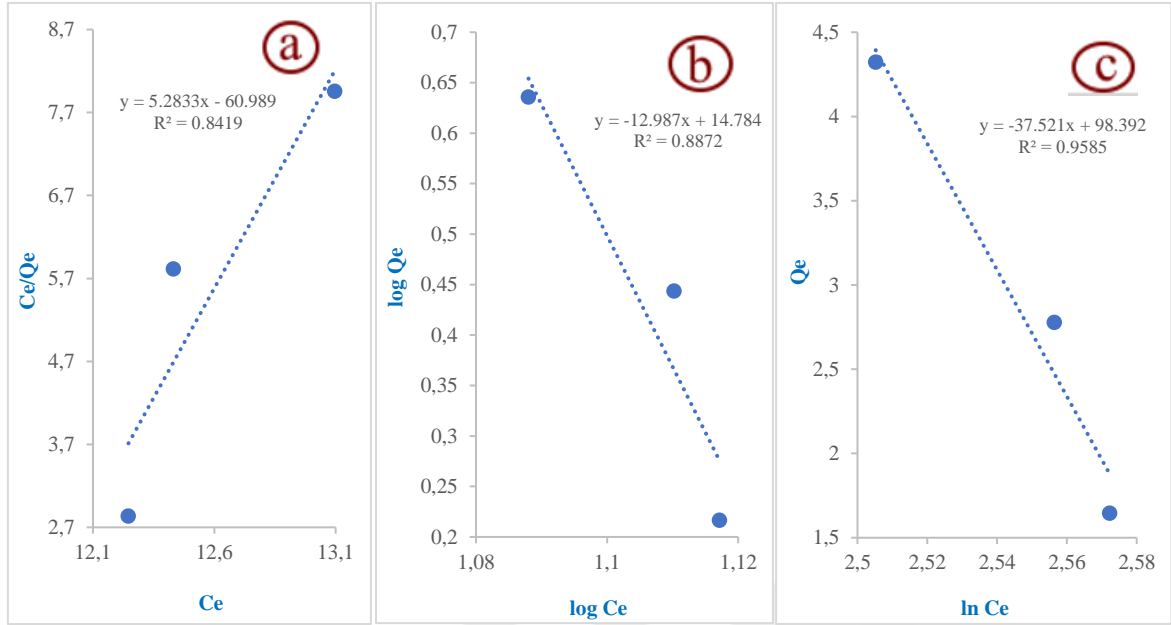
Tablo 3.30'da görüldüğü gibi kuadratik modelden türetilen katsayıların bazı kısımların çok önemli, bazılarının önemli olduğu, belli bir kısmının ise önemsiz olduğunu gözlemlendi.

Aichour ve Boudiaf (2020)'de yaptıkları çalışmada bentonit/aljinat hibrit malzeme sentezlemişlerdir. Hibrit kompozit malzemenin morfolojisini FTIR, XRD, zeta potansiyeli ile karakterizasyon edilmiş ve tekstil endüstrisinde kullanılan metilen mavisi ve kristal viyole boya larını sulu ortamlardan uzaklaştırma çalışması gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen hibrit malzemenin metilen mavisi ve kristal viyole boya ları sırası ile 780 ve 546 mg g⁻¹ olarak adsorbe ettiğini bildirmişler. Gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda metilen mavisi ve kristal viyole boya ları için sırasıyla Lagergren ve Ho ve McKay modelleri ile en iyi sonucu elde edildiğini rapor edilmiştir. Yapılan izoterm çalışmaları sonucunda boyar maddelerin en iyi Langmuir modeliyle uyduğu ve tek tabakalı homojen bir adsorpsiyon gerçekleştiğini rapor edilmiştir. Sentezlenen maddelerin desorpsiyon çalışmalarında metilen mavisi ve kristal viyole sırasıyla HCl asit ile %98.92 bulunmuş ve etanol/su karışımından hazırlanan potasyum klorür çözeltisinden ise %95 gibi bir giderim gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bentonit/aljinat kompozitleri düşük maliyetli, etkili ve yenilenebilir adsorban olduğu, kontamine atık sularda uzaklaştırma çalışmalarında kullanılmasının olumlu ve umut verici sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir.

3.3.2. EST boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

3.3.2.1. EST izoterm çalışmaları

EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmaları için ideal koşullar MKT kullanılarak pH=2.5-3, sıcaklık 30 °C, süre 20 dakika, karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlendi. Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda 30 mg L⁻¹ başlangıç derişimi sabit tutuldu ve kompozit malzemenin miktarını değiştirilerek (15-30-45-60-75 mg) izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden EST boyar maddesinin adsorpsiyon doğasının Temkin izotermi ile uyumlu olduğu gözlemlendi (Şekil 3.39).



Şekil 3.39. EST boyar maddesinin a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafikleri ve denklemleri

Tablo 2.3'teki eşitlikler kullanılarak izoterm grafiği çizildi. Bu izoterm grafişel gösterimi için C_e/q_e verilerine karşı C_e verilerinden faydalanıldı ve Şekil 3.39 (a)'da sunuldu. Aynı tablodaki verilerden yararlanılarak $\log q_e$ verilerine karşı $\log C_e$ verileriyle Şekil 3.39 (b)'da izoterm grafiği oluşturuldu. Benzer şekilde q_e verilerine karşı $\ln C_e$ verilerine karşılık Şekil 3.39 (c)'da izoterm grafiği çizildi. Bu grafiklerden elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0.8419, 0.8872 ve 0.9585 olarak elde edildi. Ayrıca Temkin, Freundlich ve Langmuir izotermelerinden elde edilen katsayılar Tablo 3.31'de sunulmuştur.

Tablo 3.31. İzoterm modellerinin katsayıları

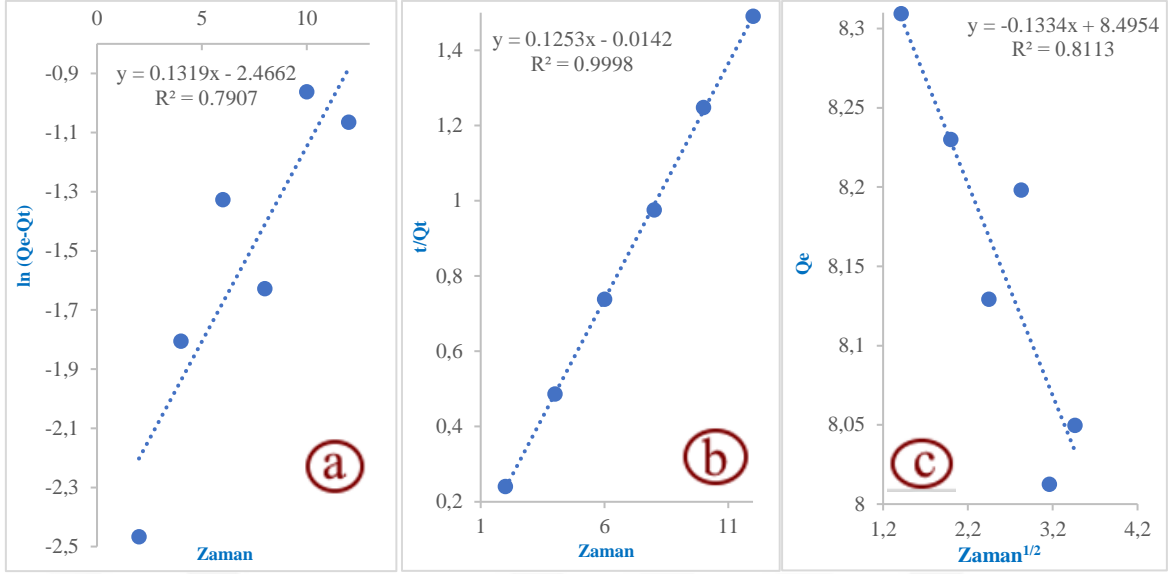
İzoterm Modelleri	Temkin			Freundlich			Langmuir			
	R^2	K_T	b_T	R^2	K_F	n_f	R^2	R_L	K_L	q_{max}
EST	0.9585	1.17	14.63	0.8872	5.82	-0.077	0.8419	0.64	0.087	8.39

Regresyon katsayıları (Tablo 3.31) karşılaştırıldığında EST boyar maddesinin polimerik kompozit malzeme üzerinde adsorpsiyonun doğası Temkin izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu ifade edilebilir. Elde edilen sonuçlar Temkin izotermine uyum sağlaması adsorban ve adsorbat arasında çok katmanlı bir fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Manzar ve ark. (2021) yılındaki çalışmasında çelik endüstrisinden kaynaklanan toz/cüruf atığından ürettiklerin malzeme ile EST boyar maddesini uzaklaştırma çalışması gerçekleştirilmiştir. Sentezledikleri malzemeyi SEM, XRD, TEM, FT-IR, EDS, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile karakterize etmişlerdir. Ürettikleri adsorbanın EST boyar maddesi için optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçların umut verici oldukları rapor edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları sonucunda EST boyası sırasıyla Langmuir ve Sips izoterm modeline uyduklarını, ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu rapor edilmiştir. Yaptıkları araştırma sonucunda çelik endüstrisinden kaynaklanan cürüfların sulu sistemlerden EST boyar maddesinin sulu sistemlerden uzaklaştırılması çalışmalarının başarı ile gerçekleştiği rapor edilmiştir.

3.3.2.2. EST kinetik çalışmaları

EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon kinetik çalışmaları için ideal koşullar MKT'ye ek olarak izoterm çalışmalarıyla da desteklendi (pH=2.5-3, sıcaklık 30 °C, 15 mg polimerik kompozit malzeme ve karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlendi). Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç derişimi (30 mg L⁻¹) sabit tutularak nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme (2-4-6-8-10-12 dakika) EST boyar maddesi ile etkileştirilerek kinetik çalışmalar yürütüldü. Elde edilen sonuçların yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve difüzyon içi parçacık adsorpsiyon kinetik modelleriyle uyumu araştırıldı. Uygulanan her üç kinetik modeli grafikleri, denklemleri ve R² değerleri Şekil 3.40'da sunuldu.



Şekil 3.40. EST'nin a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı ikinci dereceden c) Parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemi

Tablo 2.3'te sunulan eşitliklerden faydalanılarak $\ln(q_e - q_t)$ ' verilerine karşı zaman (t) verileri karşılıklı olarak grafiğe geçirildi ve Şekil 3.40 (a)'da adsorpsiyon kinetik grafiği oluşturuldu. Çizilen grafikten elde edilen R^2 değeri 0.7907 olarak bulundu. Yalancı birinci dereceden kinetik modelle ilgili katsayıları sonuçları Tablo 3.32'de sunulmuştur. Yine Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak t/q_t ' verilerine karşı zaman (t) verileri Şekil 3.40 (b)'da adsorpsiyon kinetik grafiği olarak çizildi ve bu grafikten elde edilen R^2 değeri 0.9998 olarak hesaplandı. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin katsayıları Tablo 3.32'de sunulmuştur. Benzer şekilde, Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak q_e ' verilerine karşı $zaman^{(1/2)}$ verilerine karşılıklı olarak grafiğe geçirildi ve Şekil 3.40 (c)'de adsorpsiyon kinetik grafiği elde edildi. Bu çalışmanın R^2 değeri 0.8113 olarak hesaplandı ve parçacık içi difüzyon kinetik modeline ait katsayılar Tablo 3.32'de gösterilmiştir.

Tablo 3.32. Adsorpsiyon kinetik modellerin katsayıları sonuçları

Kinetik Modelleri	Birinci dereceden			İkinci dereceden			Parçacık içi difüzyon		
	R^2	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	I	K_i
Katsayılar	0.7907	8.39	0.13	0.9998	16.7	-0.004	0.8113	5.38	2.07

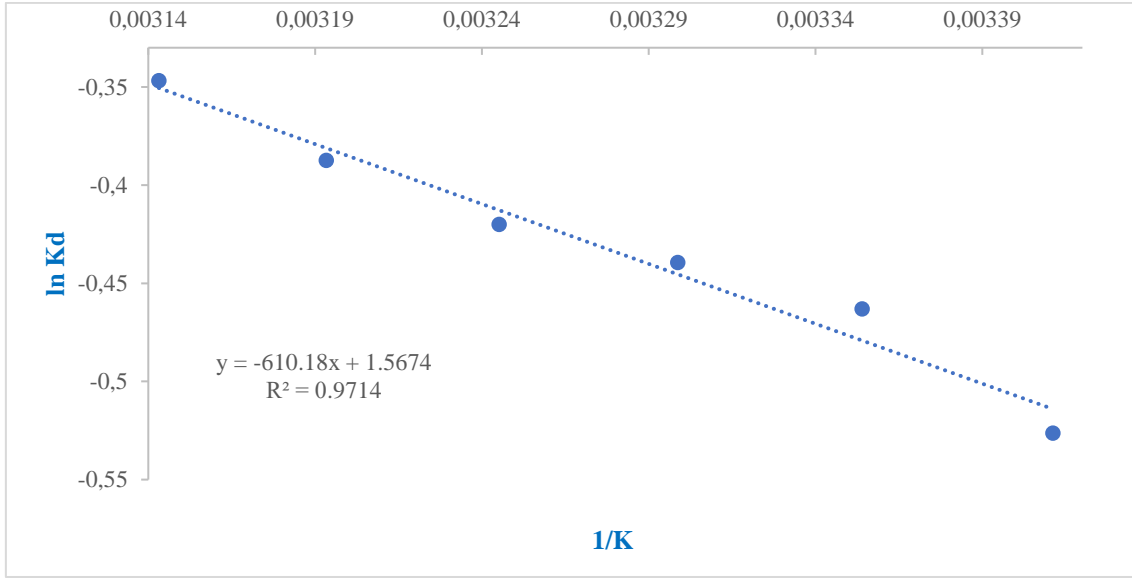
Tablo 3.32'de görüldüğü üzere yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetik modellerinin grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak ilgili katsayılar elde edildi ve regresyon katsayıları

karşılaştırıldığında EST boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyum sağladığı tespit edildi.

Zubair ve ark. (2022)' yaptıkları çalışmada ultrasonik destekli çökeltme yöntemi kullanılarak çift katmanlı ve kitosan içeren yeni bir kompozit malzeme üretilmiştir. Sentezlenen kompozit malzemenin EST uzaklaştırma çalışmaları yapılmış ve YYM ile adsorpsiyon çalışmasına ek olarak optimizasyon çalışmaları da gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucunda Langmuir ve Redlich Peterson izoterm modelleri ile uyumlu olduğunu ve tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiği rapor edilmiştir. Kinetik modelin en iyi ikinci dereceden modele uyduğunu ve 30 dakika da dengeye ulaşıldığı teyit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 806.4 mg g^{-1} rapor edilmiştir. Sentezlenen malzeme FTIR ve XPS ile karakteri edilmiş ve EST boyasının adsorpsiyonunun esasa olarak elektrostatik, kimyasal ve anyon değişim etkileri açıklanmıştır.

3.3.2.3. EST termodinamik çalışmaları

EST boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon termodinamik çalışmaları için daha önce belirlenen ideal koşullar kullanılarak gerçekleştirildi. Bu optimum koşullar altında (20-25-30-35-40-45 °C) adsorpsiyona etkisini incelemek üzere su banyosunda etkileşim gerçekleştirildi ve adsorpsiyon termodinamik çalışmaları tamamlandı. Sonuçlarda ΔG , ΔS ve ΔH grafikten elde edilerek adsorpsiyon termodinamik modeli uygulandı ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi için sisteme dışarıdan sıcaklık verilip verilmeyeceği tespit edildi. Tablo 2.3'teki verilerden faydalanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda $\ln K_d$ ' verilerine karşı zaman (1/K) verileri karşılık olarak grafiğe geçirildi ve Şekil 3.41'de adsorpsiyon termodinamik grafiği oluşturuldu. R^2 değeri 0.9714 olarak bulundu ve termodinamik model ile ilgili katsayılar Tablo 3.33'te gösterilmiştir.



Şekil 3.41. Termodinamik çalışması model grafiği ve denklemi

Tablo 3.33. Adsorpsiyon termodinamik model katsayıları

T(K)	lnK _c	ΔG	ΔH	ΔS
293	0.59	-1.42	-5.07	13.03
298	0.63	-1.52	-5.07	13.03
303	0.64	-1.55	-5.07	13.03
308	0.66	-1.58	-5.07	13.03
313	0.68	-1.64	-5.07	13.03
318	0.71	-1.70	-5.07	13.03

Tablo 3.33'ten de görüldüğü gibi 293, 303, 308, 318 K sıcaklıkta ΔG değerleri negatif olduğundan adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edildi. Ayrıca, ΔH değerleri de negatif olarak bulundu ve termodinamik çalışması reaksiyonun ekzotermik olduğu ve dışarıdan herhangi bir ısı vermeden adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna ulaşıldı.

Sharma ve ark. (2018)'deki çalışmasında YYM tasarımı kullanmış ve yarı iç içe geçmiş polimerik ağlarla oluşturdukları adsorban sentezlemiştir. Sentezledikleri hidrojel malzemenin eozin sarısı ve EST boyar maddeleri sırasıyla %94.16 ve %95.62 uzaklaştırıldığını rapor etmişlerdir. Hidrojel ağına sülfür nano dotlar dahil ederek boya uzaklaştırma yüzdesini daha da arttırmışlardır. İçi içe geçmiş polimerik ağlar ile üretilen adsorbanın eozin sarısı ve EST boyar maddelerinin uzaklaştırılması için farklı optimizasyonlar yapılarak 0.4g adsorban miktarı, boya konsantrasyonu 10 mg L⁻¹ ve 120 mg L⁻¹ temas süresi ise 24 saat olarak rapor edilmiştir. Her iki boya içinde Langmuir

izoterm modeline uyduğu ve kinetik çalışmalarda parçacık içi difüzyon, ikinci dereceden ve birinci dereceden kinetik model uygulandığı rapor edilmiştir. Termodinamik çalışmalarda ise her iki boyar madde için adsorpsiyonun doyasının ekzotermik bir reaksiyon ile gerçekleştiği rapor edilmiştir. Sentezledikleri adsorbanın yeniden kullanılabilirliği test edilerek tekrar kullanmaya uygun olduğu tespit edilmiştir.

3.3.3. Nanokil kompozit malzemenin MM boyar madde gideriminde uygun model seçimi

Adsorpsiyon prosesinde etkili olan bağımsız değişkenlerin optimize edilmesi, elde edilen cevaplarla adsorpsiyonun doğasını anlamak için YYM ile bileştirilmiş MKT ile kombine edilerek bütün önemli etkileşimler dikkate alındı. Aljinat ile enkapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak yapılan çalışmalar olası modellerle karşılaştırılıp en uygun modelin kuadratik olduğu tespit edildi ve Tablo 3.34'te sunulmuştur. Elde edilen R^2 değeri en yüksek olan kuadratik model kullanılarak sonuçlar istatistiki olarak değerlendirildi.

Tablo 3.34. MM boyar maddesi için ideal model seçimi

	Ardışık p- değeri p-value	Uyumsuzluk p- değeri	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	
Doğrusal	< 0.0001	0.0019	0.7949	0.6814	
2FI	0.2799	0.0020	0.8101	0.7283	
Kuadratik	< 0.0001	0.2831	0.9803	0.9432	ÖNERİLEN
Kübik	0.4962	0.1279	0.9799	0.4749	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmamıştır.

Önerilen modelin LOF testi değerleri Tablo 3.35'te sunulmuştur. Tablodaki verilerden de anlaşıldığı üzere kuadratik modelin uyumsuzluğu 0.05'ten büyük olduğu için tercih edilmiştir.

Tablo 3.35. Olası modellerin uyumsuzluk testi

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	1.20	11	0.11	20.18	0.0019	
2FI	0.90	8	0.11	20.72	0.0020	
Kuadratik	0.047	5	9.300E-003	1.72	0.2831	ÖNERİLEN
Kübik	0.018	1	0.018	3.32	0.1279	
Saf hata	0.027	5	5.407E-003			

Aljinat ile enkapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak MM boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin ANOVA sonuçları Tablo 3.36’da gösterilmektedir.

Tablo 3.36. Metilen mavisi giderimi için kuadratik modelin ANOVA verileri

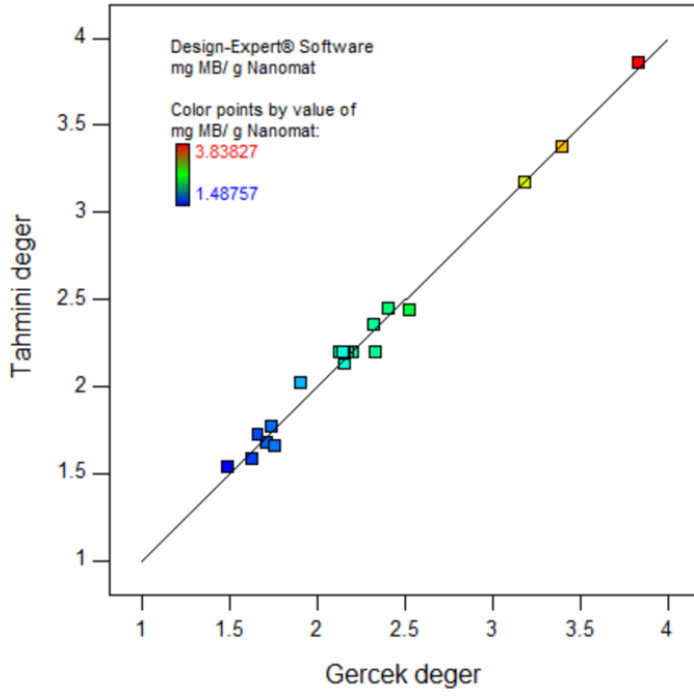
	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri prob>F	
Model	7.03	9	0.78	106.23	< 0.0001	ÖNEMLİ
<i>X₁ pH</i>	<i>0.75</i>	<i>1</i>	<i>0.75</i>	<i>102.65</i>	<i>< 0.0001</i>	
<i>X₂ Sicaklik</i>	<i>0.013</i>	<i>1</i>	<i>0.013</i>	<i>1.78</i>	<i>0.2114</i>	
<i>X₃ Adsorban miktarı</i>	<i>5.11</i>	<i>1</i>	<i>5.11</i>	<i>694.73</i>	<i>< 0.0001</i>	
<i>X₁X₂</i>	<i>0.021</i>	<i>1</i>	<i>0.021</i>	<i>2.81</i>	<i>0.1244</i>	
<i>X₁X₃</i>	<i>0.28</i>	<i>1</i>	<i>0.28</i>	<i>37.88</i>	<i>0.0001</i>	
<i>X₂X₃</i>	<i>4.729E-003</i>	<i>1</i>	<i>4.729E-003</i>	<i>0.64</i>	<i>0.4413</i>	
<i>X₁²</i>	<i>0.10</i>	<i>1</i>	<i>0.10</i>	<i>14.16</i>	<i>0.0037</i>	
<i>X₂²</i>	<i>0.025</i>	<i>1</i>	<i>0.025</i>	<i>3.43</i>	<i>0.0937</i>	
<i>X₃²</i>	<i>0.60</i>	<i>1</i>	<i>0.60</i>	<i>81.43</i>	<i>< 0.0001</i>	
Atıklar	0.074	10	7.354E-003			
Uyumsuzluk	0.047	5	9.300E-003	1.72	0.2831	ÖNEMSİZ
<i>Saf Hata</i>	<i>0.027</i>	<i>5</i>	<i>5.407E-003</i>			
Cor Total	7.10	19				
R ²	0.9896					
Ayarlanmış R ²	0.9803					
Tahminlenen R ²	0.9432					
Hasasiyet	38.320					

ANOVA tablosunda sunulan verilerden anlaşıldığı üzere MM boyar madde giderimi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0.0001$) önemli olduğu ve modelin uyumsuzluğunun da önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak test ve kontrol edildikten sonra istatistik verileri Tablo 3.36’da sunulmuştur.

Tablo 3.37. Kuadratik modelin istatiksels özetii

	Standart Sapma.	R²	Ayarlanmış R²	Tahminlenen R²	PRESS	
Doğrusal	0.28	0.8272	0.7949	0.6814	2.26	
2FI	0.27	0.8700	0.8101	0.7283	1.93	
<u>Kuadratik</u>	<u>0.086</u>	<u>0.9896</u>	<u>0.9803</u>	<u>0.9432</u>	<u>0.40</u>	<u>ÖNERİLEN</u>
Kübik	0.087	0.9937	0.9799	0.4749	3.73	

ANOVA sonuçlarında “F değerlerinin” daha büyük olması ve “p değerlerinin” daha küçük olması modelde kullanılan faktörlerin daha anlamlı olduğu ifade ettiğinden dolayı “Fisher testi” nin kullanımı oldukça önemlidir. Tablodaki p değeri 0.05’ten olması “p” değerinin %95 güven aralığında olduğunu ifade etmektedir. “F” değeri 106.23 olduğundan modelin önemli olduğunu göstermektedir. “prob>F” değerleri 0.05’ten küçükse, faktörlerin model için istatiksels olarak anlamlı olduğunu, 0.05’ten büyük ise faktörlerin model için istatiksels olarak anlamsız olduğunu ifade eder. Bu durumda, MM boyar maddesinin giderim işlemi için X_1 , X_3 , X_1X_3 , X_1^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatiksels olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Ayrıca, deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonu, modelin uyum eksikliği (LOF) olarak ifade edilir. LOF “p” değerleri, modelin uygunluğunu ölçer ve LOF'un saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını ifade eder. Bu değer, ek yüksek dereceli faktörlerin etkileri olmaksızın model uyumunun yeterliliği için yeterli bir deneştir. ANOVA tablosunda da sunulduğu üzere uyumsuzluğun değeri 0.2831 olarak elde edildi. Metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltiden uzaklaştırma yöntemindeki uyumsuzluk “p” değeri uygulanabilirliği teyit etmektedir. Metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu için kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için kullanılan deney sayısının yeterli olduğunu teyit etmektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri, elde edilen cevaplardaki değişkenlik yüzdesini ifade ettiği için bu değerler göz önünde bulundurularak polinom modelleri gözden geçirildi. Kullanılan kuadratik modelde R^2 değeri 0.9896 elde edildi ve model tarafından tahmin edilen değerlerin %98.96’sinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonu için gerçekleştirilen gerçek deneysel verilerle örtüşüğünü göstermektedir. Bu değerın örtüşmeleri Şekil3.42’ sunulmuştur.



Şekil 3.42. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

Sinyal-gürültü oranını (S/N) ölçen hassasiyet terimi değerinin 4'ten büyük olması arzu edilir ve bu çalışmada elde edilen S/N değeri 38.320 olarak bulundu. Söz konusu bu değer kullanılan modelin yeterli derece sinyal verdiğini göstermektedir. Bağımsız değişken ve elde edilen cevaplar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, deneysel verilerinden ikinci dereceden polinom matematiksel denklemi türetildi "Eşitlik 3.4"te sunuldu.

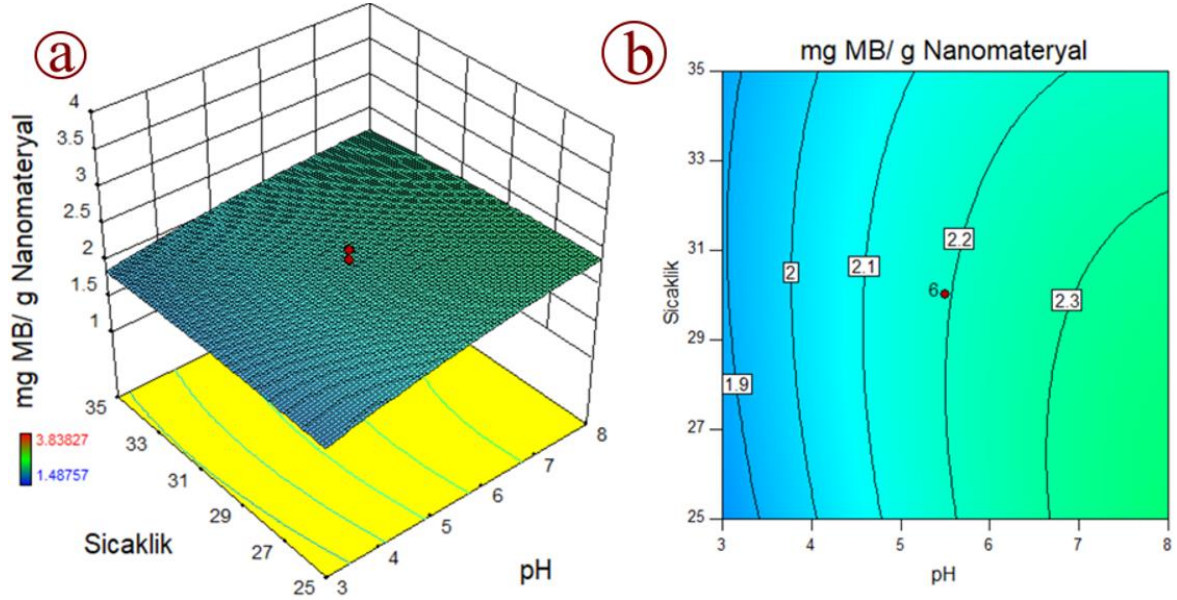
$$Y \text{ (mg Metilen mavisi boyar maddesi / g nanokil kompozit malzeme)} = +2.11 + 0.57X_1 + 0.09X_2 - 0.09X_3 - 4.07E - 003X_1X_2 - 4.97E - 003X_1X_3 + 3.24E - 004X_2X_3 - 0.01X_1^2 - 1.51E - 003X_2^2 + 8.16E - 004X_3^2$$

(Eşitlik 3.4)

Adsorpsiyon sürecini etkileyen bağımsız değişken olarak seçilen parametreler optimum etki gösterdikleri noktayı tayin etmek ve en yüksek giderim performansını elde etmek için 2D ve 3D yüzey grafikleri oluşturuldu.

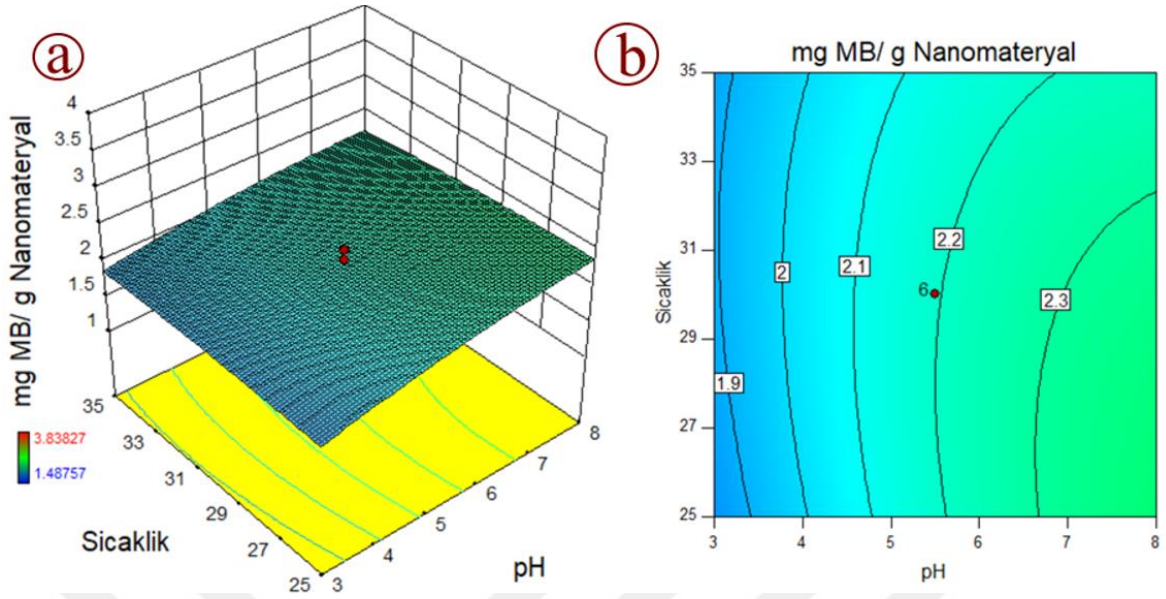
Şekil 3.43'te metilen mavisi boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisi göstermektedir. pH 3'ten 8'e yükseldiğinde az bir artış gözlemlenmiş ve istatistiki olarak önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. Sıcaklık 25°C'ten 35°C'e kadar artırılmasıyla çok fazla miktarda bir değişim gözlemlendi ve bu parametrenin istatistiki olarak önemli bir etkiye sahip olduğu

tespit edildi. İki faktörün etkileşimli etkilerinin ise ($p < 0.05$) MM boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varıldı.



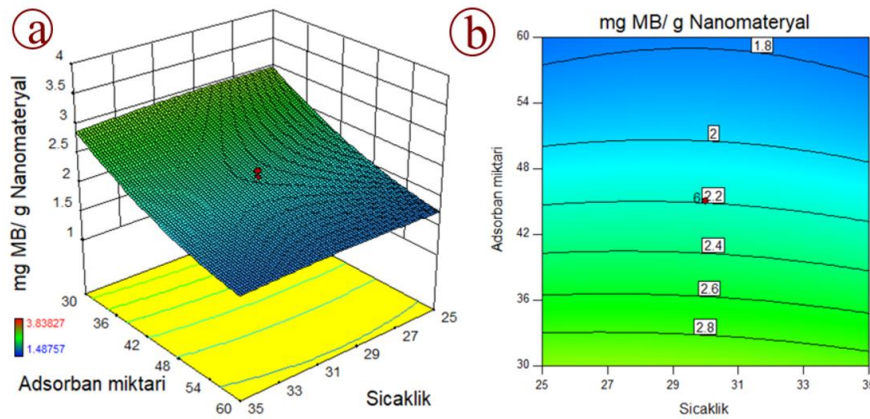
Şekil 3.43. Sıcaklık-pH etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.44'te metilen mavisi boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisini temsil etmektedir. pH'ın 3'ten 8'e artmasıyla brlitgin bir artış gözlemlendi ve bu parametrenin istatistiki olarak önemli bir etkiye sahip olduğu belirlendi. Adsorban miktarı 30 mg'dan 60 mg'a kadar arttırıldığında grafikte çok fazla bir değişim olmasada istatistiki olarak önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. İki faktörün etkileşimli etkileri incelendğinde metilen mavisi boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir etkisi olduğu teyit edildi.



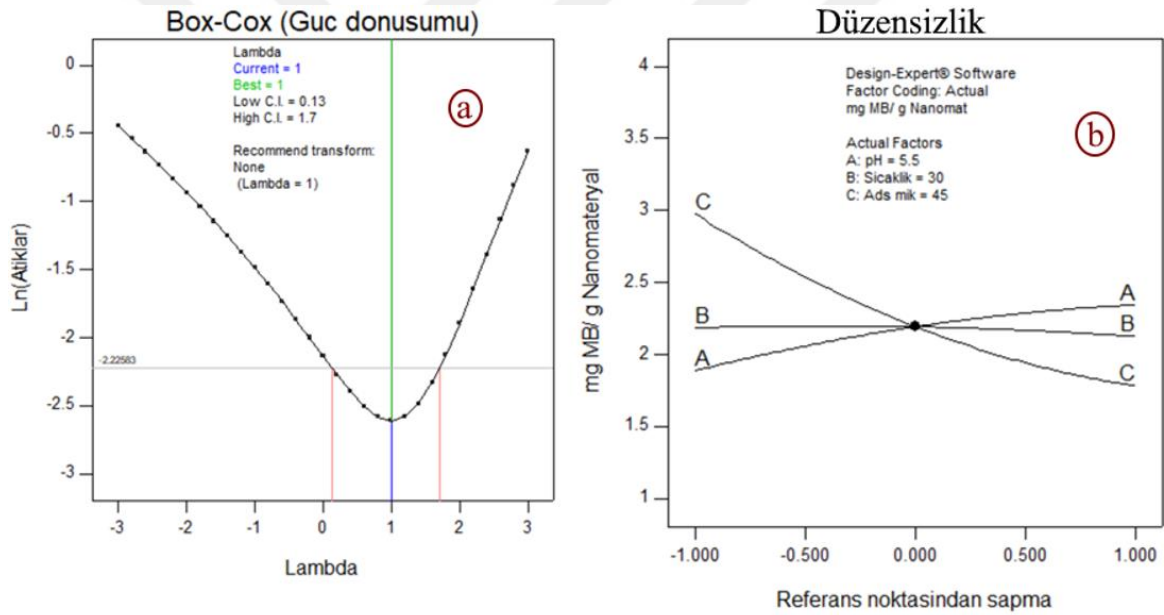
Şekil 3.44. pH-adsorban etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.45'te metilen mavisi boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisi sunulmuştur. Sıcaklık 25'ten 35'e yükseldiğinde çok fazla bir değişiklik gözlenmemekte birlikte bu değişimin istatistiki olarak ciddi bir öneme sahip olmadığı belirlendi. Adsorban miktarı 60 mg'dana 30 mg'a kadar düşürüldüğünde grafikte bir artış gözlemlendi fakat istatistiki olarak ciddi bir öneme sahip olduğu gözlemlendi. İki faktörün etkileşimli etkilerinin ise ($p > 0.05$) metilen mavisi boyar maddesinin nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlendi.



Şekil 3.45. Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren grafik Şekil 3.46 (b)'de düzensizlik grafiği olarak gösterilmektedir. Bu grafik tüm faktörlerin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini belirlemek için ideal bir grafik özelliği taşımaktadır. Şekil 3.46 (a)'da ise lambda (λ) değerini değerlendirmek için Box-Cox grafiği oluşturuldu. Bu grafik, kullanılan modelin ne kadar önemli olduğunu ve çalışılan deney aralıklarının herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyup duymadığını anlamamız için kullanışlı bir grafikdir. Güç dönüşüm grafiğinde de görüldüğü gibi elde edilen λ değerine ($\lambda:1$, en ideal değer 1 ise) göre herhangi bir dönüşüme ihtiyacı olmadığı belirlendi. Ayrıca, deneysel çalışmalarda kullanılan kuadratik modelin metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılması çalışmalarında alt-üst sınırları Tablo 3.38'de sunulurken önem derecesinin 3 olduğu tespit edildi.



Şekil 3.46. Teşhis grafikleri optimum koşullarda EST boyar maddesinin uzaklaştırılması için güç dönüşümü ve düzensizlik grafiği

Tablo 3.38. Kuadratik modelin metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılmasında alt sınırları ve önem derecesi

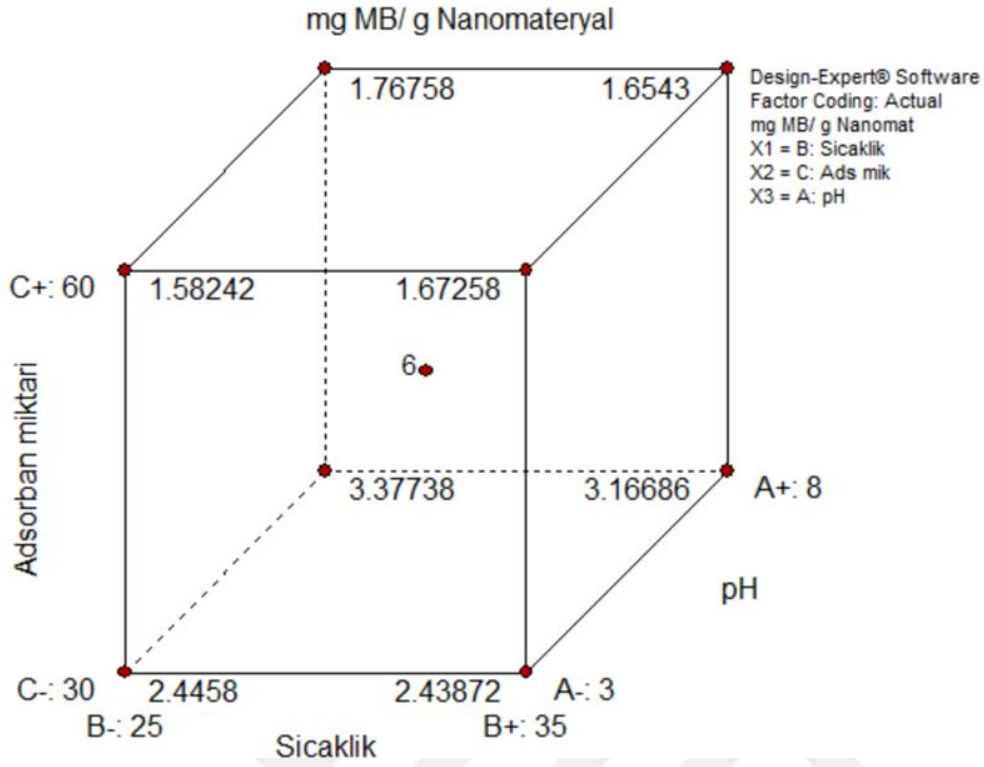
Bağımsız Değişken	Amaç	Alt Sınır	Üst sınır	Düşük Ağırlık	Yüksek Ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	8	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	35	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	30	60	1	1	3
Nanokil Kompozit	Maksimum	1.48757	3.83827	1	1	3

Optimize edilen modelin olası çözüm önerileri Tablo 3.39’da sunuldu ve önerilen koşullar altında doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar, ikinci dereceden denklemin önerdiği metilen mavisi boyar maddesinin giderim sonuçları ile karşılaştırılarak doğrulama değerlerinin %98.96 oranında örtüştüğü tespit edildi.

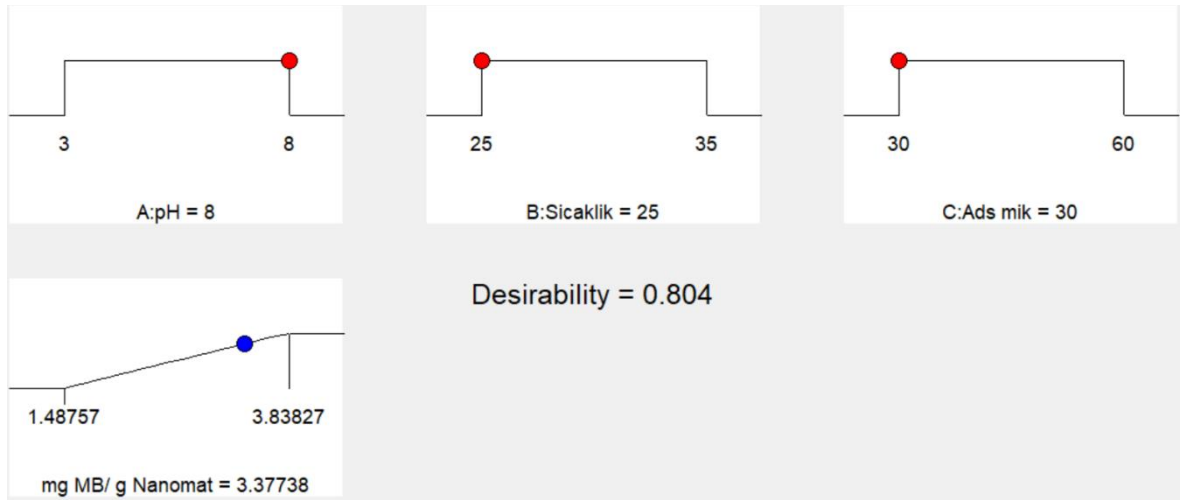
Tablo 3.39. Olası çözüm önerileri

Çözüm Sayısı	pH	Sicaklık	Adsorban miktarı	Cd miktarı	Arzu Edilebilirlik	Önerilen
<u>1</u>	<u>8.0</u>	<u>25.000</u>	<u>30.000</u>	<u>3.37</u>	<u>0.804</u>	
2	8.0	25.5	30.0	3.37	0.802	
3	8.0	26.2	30.0	3.36	0.800	
4	8.0	26.7	30.0	3.36	0.797	
5	8.0	27.2	30.0	3.35	0.795	
6	8.0	27.9	30.0	3.34	0.791	
7	7.7	25.4	30.0	3.34	0.789	
8	8.0	28.8	30.0	3.33	0.785	
9	8.0	29.4	30.0	3.31	0.778	
10	8.0	30.0	30.0	3.31	0.775	
11	7.4	25.0	30.0	3.30	0.775	
12	8.0	30.7	30.0	3.29	0.768	
13	8.0	31.5	30.0	3.27	0.759	
14	8.0	32.1	30.0	3.25	0.753	
15	8.0	32.6	30.0	3.24	0.747	
16	7.0	25.0	30.0	3.24	0.747	
17	8.0	33.1	30.0	3.22	0.741	
18	8.0	33.6	30.0	3.21	0.734	
19	8.0	34.4	30.0	3.18	0.722	
20	6.7	28.8	30.0	3.17	0.720	
21	7.9	35.0	30.0	3.16	0.713	
22	6.3	25.0	30.0	3.13	0.701	
23	6.0	25.0	30.0	3.08	0.679	
24	5.6	25.0	30.0	3.00	0.646	

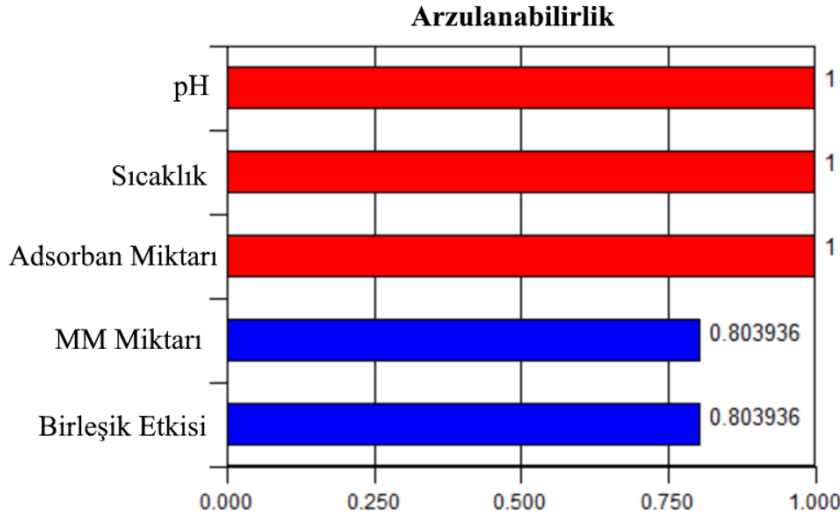
MKT modelinin değişkenleri ve bu değişkenlerin değişim aralıklarının kübik tasarımı Şekil 3.47’de sunulmuştur. Deneysel tasarımdan elde edilen değerler MKT sistemine yüklenerek nanokil takviyeli polimerik kompozit malzemenin metilen mavisi boyar maddesi giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.48’de gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan değişkenlerin metilen mavisi boyar maddesi uzaklaştırma çalışmasının optimizasyon değerleri ve bu değerlerin arzu edilebilirliği (0.804) Şekil 3.49’da sunulmaktadır.



Şekil 3.47. Metilen mavisi boyar maddesi için merkezi kompozit tasarım modelinin kübik gösterimi



Şekil 3.48. Metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılması için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa şekilleri



Şekil 3.49. Metilen mavisi boyar maddesinin uzaklaştırılması için arzu edilebilirlik grafiği

DeneySEL çalışmalar sonucunda kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu Tablo 3.40'da, kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri de Tablo 3.41'de sunulmuştur.

Tablo 3.40. Metilen mavisi boyar maddesinin için kuadratik modelin %95 güven aralığı onay raporu

Çift Yönlü Fakör	İsim	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Std sapma	Kodlama
X ₁	pH	8.0	3.0	8.0	0.0	Gerçek
X ₂	Sıcaklık	25.0	25.0	35.0	0.0	Gerçek
X ₃	Adsorban miktarı	30.0	30.0	60.0	0.0	Gerçek

Tablo 3.41. Metilen mavisi boyar maddesinin için kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²
Nanokil	0.228325	-0.0300898	-0.593986	0.0508601	0.186604	0.0243118	0.0766141	0.037714	0.183709
p=	< 0.0001	0.2114	< 0.0001	0.1244	0.0001	0.4413	0.0037	0.0937	< 0.0001
Gösterge	p < .01	.01 ≤ p < .05	.05 ≤ p < .10	p ≥ .10					

Not: Kırmızı renkli: çok önemli, yeşil renk: önemli, mavi renkli: önemli, siyah renkli: önemsiz

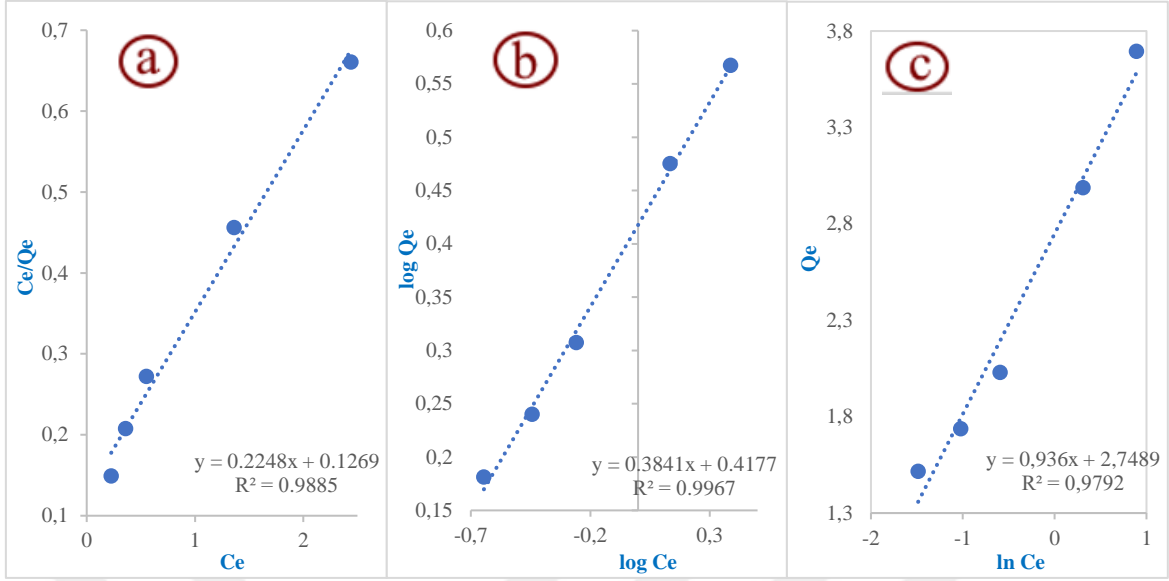
Pawar ve ark. (2018)'de tarafından gerçekleştirilen çalışmada mezogözenekli sentetik hektorit-aljinate boncuklarının sentezlenmesi çapraz bağlayıcı olarak Ca²⁺ kullanılmış ve Na-aljinate ile kapsüllenmiş kilinin hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen büyük yüzey alanlı kompozit malzeme kullanılarak Metilen mavisi, metilen kırmızısı, metil oranj, alizarin sarısı ve Birilliant mavisi giderimi

için kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon izotermeleri ve kinetik çalışmalar batch tekniği kullanılarak uygulanmıştır. Tekrar kullanım deney sonuçları, sentezlenen kompozit malzemenin yüksek metilen mavisi giderme verimliliği ile altı döngüden fazla tekrar kullanılabilceği rapor edilmiştir. Ayrıca, kompozit malzemenin adsorpsiyon özelliği, MB'nin Metil Kırmızısı, Metil Turuncu, Alizarin Sarısı ve Remazol Parlak Mavi gibi diğer boya çözeltileriyle ikili karışımı için incelenmiştir. Sulu çözeltilerden seçici adsorpsiyon etkinliğini değerlendirmek için sentezlenen kompozit boncukların, MM'nin giderilmesi için verimli, seçici ve geri dönüştürülebilir potansiyel bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

3.3.4. Nanokil kompozit malzemenin MM boyar maddesinin adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

3.3.4.1. Metilen mavisi izoterm çalışmaları

Metilen mavisi boyar maddesi nanokil kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon çalışmaları için ideal koşullar MKT kullanarak pH=7.5-8, sıcaklık 30 °C, süre 20 dakika, karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlendi. Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda 7.5 mg L⁻¹ başlangıç derişimi sabit tutularak polimerik kompozit malzemenin miktarını değiştirilerek (5-10-15-20-25-30-35 mg) izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden MM boyar maddesinin adsorpsiyon doğasının uygulanan izoterm modellerinden hangisine uyduğu belirlendi (Şekil 3.50).



Şekil 3.50. a) Langmuir b) Freundlich c) Temkin izoterm model grafiği ve denklemleri

Tablo 2.3'te sunulan eşitlikler kullanılarak yapıla Langmuir izoterm modeli C_e/q_e ' verilerine karşı C_e verilerine karşılık Şekil 3.50 (a)'deki gibi oluşturuldu ve R^2 değeri 0.9885 olarak bulundu. Yine aynı tablodaki veriler kullanılarak Freundlich izoterm modelini oluşturmak üzere $\log q_e$ ' verilerine karşı $\log C_e$ verilerine karşılık olarak Şekil 3.50 (b)'de izoterm grafiği çizildi ve R^2 değeri 0.9967 olarak hesaplandı.

Temkin izoterm modelini elde etmek için yine Tablo 2.3'te eşitlikler kullanıldı q_e ' verilerine karşı $\ln C_e$ verilerine karşılık olan değerlerin Şekil 3.50 (c)'de izoterm grafiği çizildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayısı R^2 değeri 0.9792 olarak bulundu. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi ile ilgili katsayılar Tablo 3.42'de sunulmuştur.

Tablo 3.42. İzoterm modellerinin katsayıları

İzoterm Modelleri	Temkin			Freundlich			Langmuir			
	R^2	K_T	b_T	R^2	K_F	n_f	R^2	R_L	K_L	q_{max}
MM	0.9792	4.86	1.5	0.9967	3.09	2.09	0.9885	0.21	1.85	6.73

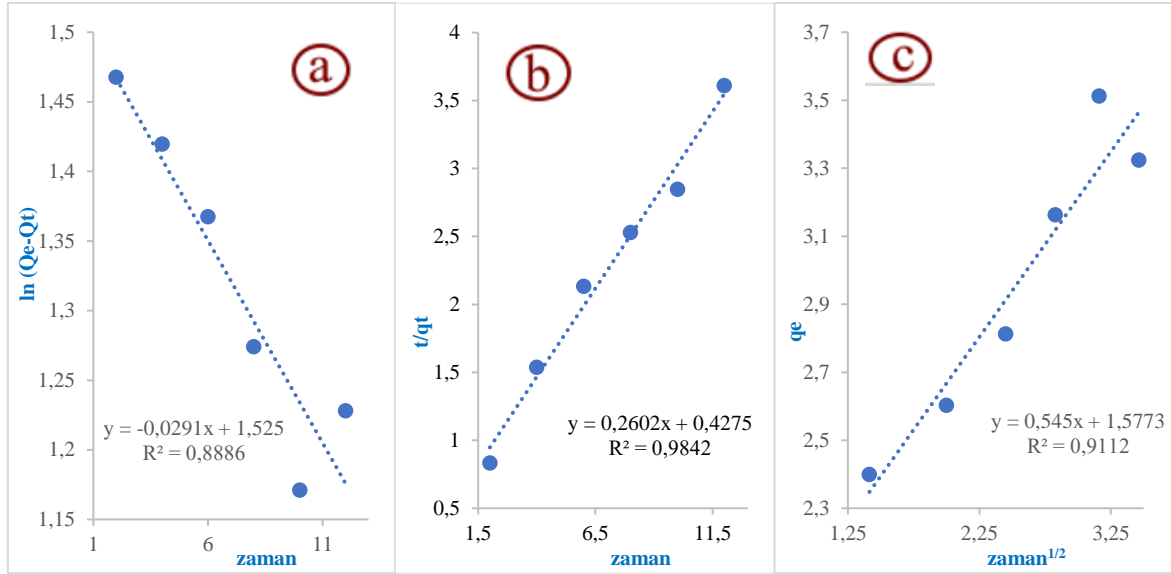
Tablo 3.42'de görüldüğü üzere Temkin, Freundlich ve Langmuir izotermelerinin grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak ilgili katsayılar türetildi ve regresyon katsayılarının karşılaştırılmasıyla izoterm modellerinden hangisinin MM boyar maddesinin adsorpsiyonun doğasıyla uyumlu olduğu tespit edildi. Elde edilen verilerden, MM'nin

Freundlich izoterm modeliyle daha uyumlu olduğu belirlendi. Freundlich izoterm modeline göre adsorban ve adsorbat arasındaki ara yüzeyde çok katmanlı bir tabaka ile fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği sonucuna varıldı.

Oussalah ve ark. (2018)'de yaptıkları çalışmada bentonit ve aljinat ile yeni nanokompozit boncuk elde etmişlerdir. Sentezledikleri kompozit malzemeyi kullanarak MM ve kongo kırmızısı boya larını uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre Langmuir modeline uyduğunu ve tek tabakalı homojen adsorpsiyon gerçekleştiği rapor edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda MM ve kongo kırmızısı için en iyi ikinci dereceden kinetik modelle uyduğunu rapor edilmiştir. Metilen mavisi ve kongo kırmızısı boya ların adsorpsiyon termodinamik çalışmaları sırasıyla endotermik ve ekzotermik reaksiyon gösterdiği ifade edilmiştir. Sentezledikleri kompozit malzemenin metilen mavisi ve kongo kırmızısı boya larının rejenarasyon çalışmalarında sırası ile %99.65 ve %86.2 başarılı bir şekilde boyar maddeleri uzaklaştırıldığı rapor edilmiş ve oluşturulan nonakil kompozit malzemenin düşük maliyetli, etkili ve çok farklı boya lar için kullanılıp rejenarasyonu yapıldıktan sonra yeniden kullanılabilceğini bildirilmiştir.

3.3.4.2. Metilen mavisi kinetik çalışmaları

Metilen mavisi boyar maddesi nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon kinetik çalışmaları için ideal koşullar MKT'ye ek olarak izoterm çalışmalarıyla da desteklendi (pH=7.5-8, sıcaklık 30 °C, 10 mg nanokompozit boncuk ve karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlendi). Bu optimum koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda başlangıç derişimi (7.5 mg L⁻¹) sabit tutularak nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme belirli süreler (2-4-6-8-10-12 dakika) ile etkileştirilerek kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlarda yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve difüzyon içi parçacık adsorpsiyon kinetik modelleriyle uyumu araştırıldı ve uygulanan her üç kinetik modelin grafikleri, denklemleri ve R² değerleri Şekil 3.51'de sunuldu.



Şekil 3.51. a) Yalancı birinci dereceden b) Yalancı ikinci dereceden c) Parçacık içi difüzyon kinetik model ve denklemi

Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda diğer kirleticilerdeki yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik model katsayıları hesaplama metoduna göre gerçekleştirildi ve bu katsayılar Tablo 3.43'te gösterilmiştir.

Tablo 3.43. Adsorpsiyon kinetik modellerin katsayıları sonuçları

Kinetik Modelleri Katsayılar	Birinci Dereceden			İkinci Dereceden			Parçacık İçi Difüzyon		
	R ²	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	I	K _i
	0.8886	6.73	0.03	0.9842	16.69	-0.001	0.9112	-3.83	2.07

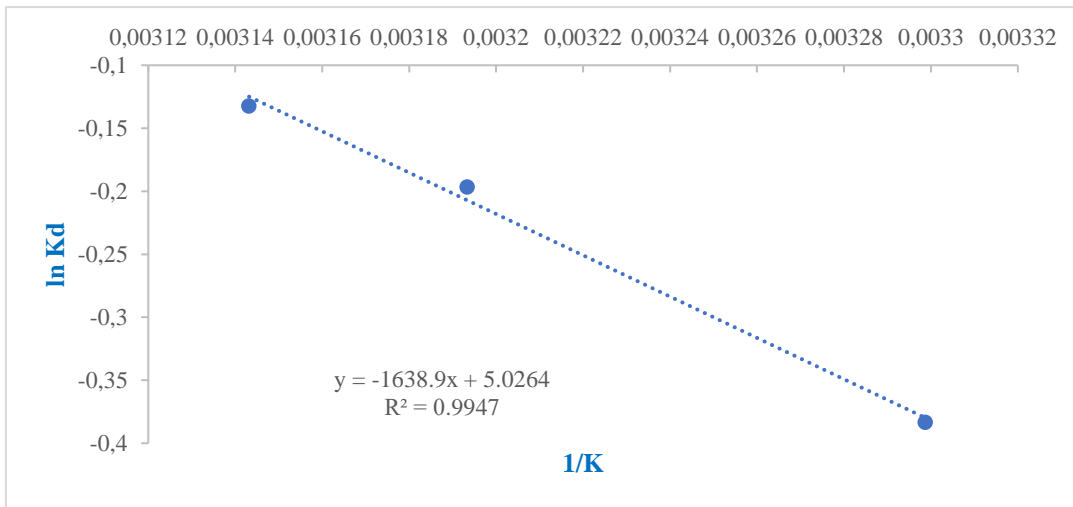
Tablo 3.43'te görüldüğü üzere yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon adsorpsiyon kinetik modellerinin grafiklerin eğim ve kesim noktalarından elde edilen regresyon katsayıları kıyaslandığında metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon kinetiğine en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin uyduğu açıkça görülmektedir.

Mousavi ve ark. (2017) yılında yaptıkları çalışmalarında yeni ürettikleri bir adsorban malzeme ile metilen mavisi uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon üzerine etki eden parametreleri cevap yüzey metodolojisi kullanmışlardır. Yapılan deney tasarımında pH, temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç derişimi ile

tüm faktör ve optimizasyonu YYM ile gerçekleştirdiğini rapor etmişlerdir. Yaptıkları izoterm çalışmaları sonucunda çok tabakalı olan Freundlich izotermine uyduğunu rapor etmişlerdir. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarda da en iyi ikinci dereceden modele uyduğunu ifade edilmiştir. Yeni üretilen malzemenin düşük maliyetli olması, kirletici adsorbe etme kabiliyeti yüksek olması ve su atıksu arıtımı için önerilebilecek, kolay temin edilebilir olması gibi avantajları olduğunu rapor etmişlerdir.

3.3.4.3. Metilen mavisi termodinamik çalışmaları

Metilen mavisi boyar maddesi nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme tarafından uzaklaştırma çalışmalarına yönelik adsorpsiyon termodinamik çalışmaları için daha önce belirlenen ideal koşullar kullanılarak gerçekleştirildi. Bu optimum koşullar altında sıcaklığın (20-25-30-35-40-45 °C) adsorpsiyonuna etkisini incelemek üzere su banyosunda etkileşim gerçekleştirildi ve adsorpsiyon termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. Sonuçlarda ΔG , ΔS ve ΔH grafikten elde edilerek adsorpsiyon termodinamik modeli uygulandı ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi için sisteme dışarıdan sıcaklık verilmesine ihtiyaç duyulup duyulmayacağı araştırıldı. Tablo 2.3'te eşitlikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda $\ln K_d$ ' verilerine karşı zaman (1/K) verileri Şekil 3.52'deki gibi grafiğe geçirildi ve adsorpsiyon termodinamik grafiği çizildi. R^2 değeri 0.9947 olarak bulundu. Termodinamik model ile ilgili katsayılar Tablo 3.44'te sunulmuştur.



Şekil 3.52. Termodinamik çalışması model grafiği ve denklemi

Tablo 3.44. Adsorpsiyon termodinamik model katsayıları

T(K)	lnK_c	ΔG	ΔH	ΔS
303	-0.38	-1.64	-13.63	0.042
313	-0.20	-1.98	-13.63	0.042
318	-0.13	-2.11	-13.63	0.042

Tablo 3.44'te görüldüğü gibi 303, 313, 318 K sıcaklıkta ΔG değerleri negatif olduğundan adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ayrıca ΔH değerlerinin de negatif olarak bulunması termodinamik çalışma reaksiyonu ekzotermik olduğu ve dışarıdan herhangi bir ısıya ihtiyaç duymadan gerçekleştiği tespit edildi.

Sadegnezhani ve ark. (2022)'deki çalışmasında atıksudan direct mavisi boyasını uzaklaştırmak için hidrotermal yolla bir propil/sodyum aljinat/CuFe₂O₄ manyetik nanoyapı üretilmiştir. Sentezlenen malzeme SEM, TEM, XRD, VSM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu (20–100 mg L⁻¹), sıcaklık (25–45 °C), adsorban miktarı (2–22 mg), temas süresi (10-210 dakika) ve pH (2 -10), YYM ile birleştirilmiş merkezi kompozit tasarımı ile optimize edilmiştir. ANOVA değerini R²=0.99 olarak tespit etmişlerdir. Optimum koşullar altında, adsorpsiyon miktarı = 7.00 mg, sıcaklık = 30.61 °C, başlangıç derişimi konsantrasyonu = 80.00 mg L⁻¹, pH = 4.00 ve temas süresi = 159.42 dakika, adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (80.36), tahmin edilenle oldukça uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Elde ettikleri deneysel veriler, Langmuir izoterm modeliyle ve hem sözde birinci dereceden hem de sözde ikinci dereceden kinetikle iyi bir şekilde uyduğu rapor edilmiştir. Termodinamik çalışmalarda adsorpsiyon doğasının ekzotermik reaksiyon ile gerçekleştiği tespit edilmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Doğal bir materyal olan bentonit kilinden yola çıkarak aljinat ile enkapsüle edilmiş hibrit bir nanokompozit malzeme sentezlendi ve XRD, FT-IR, SEM-EDS ve teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan ve CaCl_2 içinde boncuk formuna dönüştürülen kompozit malzeme batch çalışma sisteminde adsorban maddesi olarak kullanıldı ve Cu^{2+} , Cd^{2+} , EST ve MM gibi çevresel kirliliklerin sentetik sulu çözeltilerden giderilmesi için kullanıldı. Sentezlenen kompozit malzemenin bahsedilen çevresel kirlilikleri sulu ortamdan elimine etme potansiyeli araştırıldı. Söz konusu kompozit malzemelerin yeniden kullanılabilirlik potansiyeline ek olarak deneysel çalışma tasarımı ve çok parametrelili optimizasyon her bir kirlilik için ayrı ayrı gerçekleştirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1- Aljinat ile enkapsüle edilen nanokil takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak sulu ortamdan Cu^{2+} , Cd^{2+} , EST ve MM kirleticilerinin adsorpsiyonunu maksimize etmek için global birer optimal çözüme ulaşmak için bir MKT optimizasyon prosedürü gerçekleştirildi ve her uygulama için ayrı ayrı kuadratik modeller oluşturuldu. Seçilen bağımsız değişkenlerin optimum şartları Cu^{2+} için (pH: 7, başlangıç konsantrasyonu: 40 mg L^{-1} karıştırma süresi: 20 dakika karıştırma hızı: 105 rpm ve adsorban miktarı: 39 mg); Cd^{2+} için (pH: 7, Sıcaklık: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ve adsorban miktarı: 20.54 mg); EST için (pH: 3, Sıcaklık: $37.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ve adsorban miktarı: 30 mg); MM için (pH: 8, Sıcaklık: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve adsorban miktarı: 30 mg) olarak elde edildi.

2- Her bir çevresel kirlilik için türetilen ve önerilen matematiksel modeller (Eşitlik 1, Eşitlik 2, Eşitlik 3 ve Eşitlik 4) ayrıca seçilen bağımsız değişkenlerin iyonlarının adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileşimli etkileri için kritik analizler gerçekleştirildi.

3- Varyans analizi (ANOVA) tablolarından elde edilen R^2 değerlerinin (Cu^{2+} için: $R^2=0.9818$ ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}=0.9646$; Cd^{2+} için: $R^2=0.9987$ ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}=0.9975$; EST için: $R^2=0.9952$ ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}=0.9908$; MM için: $R^2=0.9896$ ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}=0.9803$;) değerleri tatmin edici bir seviye olduğu ve her bir kirletici için tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranlarının %98'den daha iyi olduğu sonucuna ulaşıldı. Yani, model tarafından tahmin edilen değerlerin %97'sinden daha fazlasının kompozit malzemeler üzerinde deneysel olarak adsorbe edilmiş çevresel kirleticilerin değerleriyle eşleştiği ifade edilebilir.

4- Her bir çevresel kirleticinin 3D ve 2D grafikleri incelendiğinde, kullanılan her bir bağımsız değişkenin değişimine bağlı olarak ciddi anlamda etki gösterdiği gözlemlendi ve

veriler detaylı olarak irdelendi (Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23, Şekil 3.32, Şekil 3.33, Şekil 3.34, Şekil 3.43, Şekil 3.44, Şekil 3.45).

5- Kullanılan metotların validasyonları çeşitli testlerle (Fisher testi, t-testi vb.) gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminin denge davranışı, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanarak test edildi. Langmuir izoterm modelinin Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için deneysel verilere en yakın uyumu sağlarken, EST için Temkin modelinin, MM için ise Freundlich Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere en yakın uyumu sağladığı gözlemlendi. En iyi uyumun sağlandığı modele göre, Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının yanı sıra EST ve MM boyar maddelerinin sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 19.2 mg g^{-1} , 14.1 mg g^{-1} , 7.8 mg g^{-1} ve 3.38 mg g^{-1} olarak hesaplandı.

6- Her bir çevresel kirletici için YYM ile birleştirilmiş üç faktörlü beş seviyeli MKT'den elde edilen veriler, optimizasyonun adsorpsiyon sürecini modellemek için bağımsız ve yanıt değişkenleri arasındaki ilişkileri anlamak ve süreç verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için etkili bir yaklaşım olduğunu doğruladı.

7- Deneysel veriler, Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak test edildi. Langmuir izoterm modelinin Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için deneysel verilere en yakın uyumu sağlarken, EST için Temkin modelinin, MM için ise Freundlich izoterm modelinin deneysel verilere en yakın uyumu sağladığı gözlemlendi.

8-Kinetik veriler, birinci dereceden, ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon denklemi dahil olmak üzere farklı kinetik modeller kullanılarak değerlendirildi. Elde edilen verilerin korelasyon katsayıları Cu^{2+} ($R^2_{\text{birinci derece}}= 0.5915$; $R^2_{\text{ikinci derece}}= 0.9851$; $R^2_{\text{parçacık içi difüzyon}}= 0.7671$), Cd^{2+} ($R^2_{\text{birinci derece}}= 0.7755$; $R^2_{\text{ikinci derece}}= 0.9922$; $R^2_{\text{parçacık içi difüzyon}}= 0.6913$), EST için ($R^2_{\text{birinci derece}}= 0.7907$; $R^2_{\text{ikinci derece}}= 0.9998$; $R^2_{\text{parçacık içi difüzyon}}= 0.8113$); MM için ($R^2_{\text{birinci derece}}= 0.8886$; $R^2_{\text{ikinci derece}}= 0.9842$; $R^2_{\text{parçacık içi difüzyon}}= 0.9112$) şeklinde hesaplandı. Sonuçlar bütün kirleticilerin ikinci dereceden denklem ile daha uyumlu olduğu tespit edildi.

9- Her bir çevresel kirletici için gerçekleştirilen termodinamik çalışmalar sonucunda Cu^{2+} adsorpsiyon işleminin doğasının kendiliğinden ve endotermik olduğunu gösterdi ve Cd^{2+} , EST, MM çevre kirleticilerinin adsorpsiyon işleminin dışardan ısı verilerek gerçekleştirildiği ve ekzotermik olduğunu gösterdi. (Şekil 3.19, Şekil 3.30 Şekil 3.41 Şekil 3.52).

Sonuç olarak, sentezlenen, karakterize edilen ve çevresel kirletici gideriminde kullanılan kompozit malzemenin, adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanım potansiyeli nedeniyle diğerk çevresel kirleticiler özellikle de ağır metallerin uzaklaştırılması için ve su arıtımı için iyi birer aday olduğu açıktır.



5. KAYNAKLAR

- Abedpour, M., Kamyab Moghadas, B. ve Tamjidi, S.** (2020). Equilibrium and kinetic study of simultaneous removal of Cd (II) and Ni (II) by acrylamide-based polymer as effective adsorbent: optimisation by response surface methodology (RSM). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 00(00), 1–18.
- Aichour, A. ve Zaghouane-Boudiaf, H.** (2020). Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater. *Applied Water Science*, 10(6), 1–13.
- Al-Ghouti, M. A. ve Da'ana, D. A.** (2020a). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(February), 122383.
- Al-Ghouti, M. A. ve Da'ana, D. A.** (2020b). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(January), 122383.
- Andersen, T., Auk-Emblem, P. ve Dornish, M.** (2015). 3D Cell Culture in Alginate Hydrogels. *Microarrays*, 4(2), 133–161.
- Balasubramanian, M.** (2013). *Composite materials and processing*. Composite Materials and Processing.
- Bhushan, B.** (2016). *Introduction to Nanotechnology: History, Status, and Importance of Nanoscience and Nanotechnology Education*.
- Biswas, S., Meikap, B. C. ve Sen, T. K.** (2019). Adsorptive Removal of Aqueous Phase Copper (Cu²⁺) and Nickel (Ni²⁺) Metal Ions by Synthesized Biochar–Biopolymeric Hybrid Adsorbents and Process Optimization by Response Surface Methodology (RSM). *Water, Air, and Soil Pollution*, 230(8).
- Choi, J. G., Do, D. D. ve Do, H. D.** (2001). Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: Monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(19), 4005–4031.
- Çelik Okumuş, Z. ve Doğan, T. H.** (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *European Journal of Science and Technology*, (15), 561–570.
- Demir, B.** (2017). *Yeşil Kimya Kavramı ve Genel Kimya Laboratuvar Etkinliklerinin Yeşil Kimya İlkelerine Uygun Hale Getirilmesi*.

- Ding, J., Li, Q., Xu, X., Zhang, X., Su, Y., Yue, Q. ve Gao, B.** (2018). A wheat straw cellulose-based hydrogel for Cu (II) removal and preparation copper nanocomposite for reductive degradation of chloramphenicol. *Carbohydrate Polymers*, 190(January), 12–22.
- Draget, K. I.** (2009). Alginates. *Handbook of Hydrocolloids: Second Edition*, 807–828.
- El-saied, H. A. aidy ve Motawea, E. A. T.** (2020). Optimization and Adsorption Behavior of Nanostructured NiFe₂O₄/Poly AMPS Grafted Biopolymer. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(9), 2335–2351.
- Erkoç, S.** (2007). *Nanobilim ve nanoteknoloji (C. 2)*.
- Fu, R., Jia, Z., Wang, F., Jin, Y., Sun, D., Cheng, D. ve Yang, L. (2020). Cooling Process of Reverse Air Suctioning for Damage Suppression in Drilling CFRP Composites. *Procedia CIRP*, 85, 144–149.
- Güreş, B.** (2011). Çatı Kaplama Malzemesi Olarak Kiremitlerin Diğer Kaplama Malzemeleri ile Karşılaştırılması. Sakarya Üniversitesi.
- Hassan, B. A. R., Yusoff, Z. B. M., Othman, M. A. H., Bin, S.,** (2012). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. *IntechOpen* (s. 13).
- Hecht, H. ve Srebnik, S.** (2016). Structural Characterization of Sodium Alginate and Calcium Alginate. *Biomacromolecules*, 17(6), 2160–2167.
- Hokkanen, S. ve Sillanpää, M.** (2020). Nano- and microcellulose-based adsorption materials in water treatment. *Advanced Water Treatment: Adsorption*. Elsevier Inc.
- Hulla, J. E., Sahu, S. C. ve Hayes, A. W.** (2015). Nanotechnology: History and future. *Human and Experimental Toxicology*, 34(12), 1318–1321.
- Ighalo, J. O. ve Adeniyi, A. G.** (2021). Statistical Modelling and Optimisation of the Biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto Dead Biomass of *Pseudomonas Aeruginosa*. *Chemical Product and Process Modeling*, 16(1), 1–10.
- Jin, C., Li, Z., Huang, M., Wen, J., Ding, X., Zhou, M. ve Cai, C.** (2021). Laboratory and simulation study on the Cd(II) adsorption by lake sediment: Mechanism and influencing factors. *Environmental Research*, 197(December 2020).
- Karimifard, S. ve Alavi Moghaddam, M. R.** (2018). Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, 640–641, 772–797.
- Karmakar, M., Mondal, H., Ghosh, N. N., Chattopadhyay, P. K. ve Singha, N. R.** (2021). Synthesis of gum tragacanth-grafted pentapolymer hydrogels for As(III)

- exclusion: Roles of microwaves, RSM optimization, and DFT studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 184(June), 909–925.
- Kashi, N., Elmi Fard, N. ve Fazaeli, R.** (2017). Empirical modeling and CCD-based RSM optimization of Cd(II) adsorption from aqueous solution on clinoptilolite and bentonite. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(6), 977–992.
- Kaya, A. İ.** (2016). Kompozit Malzemeler ve Özellikleri. *Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi*, 8(January), 38–45.
- Kerr, P. F.** (1952). Formation and Occurrence of Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, 1(1), 19–32.
- Kesari, K. K.** (2017). Perspectives in environmental toxicology. *Environmental Science and Engineering (Subseries: Environmental Science)*.
- Králík, M.** (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12),
- Küçükçapraz, D. Ö., Üçgül, İ. ve Elİbüyük, U.** (2016). Alginatlar ve Tekstilde Lif Uygulamaları Alginates and Textile Fibres Applications, (Nisan), 8–16.
- Lee, K. Y. ve Mooney, D. J.** (2012). Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 37(1), 106–126.
- Malamis, S. ve Katsou, E.** (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 428–461.
- Manzar, M. S., Khan, G., dos Santos Lins, P. V., Zubair, M., Khan, S. U., Selvasembian, R., ... Kayed, T. S.** (2021). RSM-CCD optimization approach for the adsorptive removal of Eriochrome Black T from aqueous system using steel slag-based adsorbent: Characterization, Isotherm, Kinetic modeling and thermodynamic analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116714.
- Mohan Bhagyaraj, S. ve Oluwafemi, O. S.** (2018). Nanotechnology: The Science of the Invisible. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 1–18.
- Mousavi, S. A., Mehralian, M., Khashij, M. ve Parvaneh, S.** (2017). Methylene blue removal from aqueous solutions by activated carbon prepared from *N. Microphyllum* (AC-NM): RSM analysis, isotherms and kinetic studies. *Global Nest Journal*, 19(4), 697–705.
- Nagarajan, R.** (2008). Nanoparticles: Building blocks for nanotechnology. *ACS Symposium Series*, 996, 2–14.

- Nair, A. T., Makwana, A. R. ve Ahammed, M. M.** (2014). The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: A review. *Water Science and Technology*, 69(3), 464–478.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S. ve Varma, R. S.** (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*, 251(August 2020), 116986.
- Ortadoğulu, E.** (2021). Yeşil Sentez İle Çinko Oksit ve Magnezyum Katkılı Çinko Oksit Nanopartiküllerin Sentezi, Fotokatalitik ve Antibakteriyel Özelliklerin Araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A. ve Djellouli, B.** (2019). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 854–862.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N.** (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*. tekstilvekonfeksiyon.com adresinden erişildi.
- Paques, J. P., Van Der Linden, E., Van Rijn, C. J. M. ve Sagis, L. M. C.** (2014). Preparation methods of alginate nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 163–171.
- Paul M. Muchinsky.** (2012). Global Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique By The Silver Nano-Particles Productio. *Psychology Applied to Work: An Introduction to Industrial and Organizational Psychology*, Tenth Edition Paul, 53(9), 1689–1699.
- Pawar, R. R., Lalhmunsiana, Gupta, P., Sawant, S. Y., Shahmoradi, B. ve Lee, S. M.** (2018). Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1315–1324.
- Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., Farhadi, K. ve Alizadeh, M.** (2021). Application of diatomite for sorption of Pb, Cu, Cd and Zn from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic studies and application of response surface methodology (RSM). *Water Environment Research*, 93(5), 714–726.
- Rajak, D. K., Pagar, D. D., Kumar, R. ve Pruncu, C. I.** (2019). Recent progress of reinforcement materials: A comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6354–6374.

- Ramdhan, T., Ching, S. H., Prakash, S. ve Bhandari, B.** (2020). Physical and mechanical properties of alginate based composite gels. *Trends in Food Science and Technology*, 106(February 2019), 150–159.
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R. ve Fard, N. E.** (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787–799.
- Sadeghnezhad, M., Ghorbani, M. ve Nikzad, M.** (2022). Industrial Crops & Products Synthesis of magnetic polypyrrole modified sodium alginate nanocomposite with excellent antibacterial properties and optimization of dye removal performance using RSM. *Industrial Crops & Products*, 186(March), 115192.
- Sahu, J. N., Zabed, H., Karri, R. R., Shams, S. ve Qi, X.** (2019). Applications of nanobiotechnology for sustainable water purification. *Industrial Applications of Nanomaterials*. Elsevier Inc.
- Sakai, S. ve Kawakami, K.** (2007). Synthesis and characterization of both ionically and enzymatically cross-linkable alginate. *Acta Biomaterialia*, 3(4), 495–501.
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N. ve Bhatnagar, A.** (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137.
- Sutirman, Z. A., Sanagi, M. M. ve Wan Aini, W. I.** (2021). Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 216–228.
- Thakur, S., Sharma, B., Verma, A., Chaudhary, J., Tamulevicius, S. ve Thakur, V. K.** (2018). Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *Journal of Cleaner Production*, 198, 143–159.
- Tolochko, N. K.** (2018). History of Nanotechnology - Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). *Nanoscience and Nanotechnologies*, 1–18.
- Tuna, Ş.** (2020). İlaç Taşıyıcı Sistemler Olarak Manyetik Fe₃O₄ Nanoparçacıkları İçeren Hibrit Nanomalzeme Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi.
- URL-1,** (2022). <https://www.britannica.com/science/sand>.
- URL-2,** (2017). https://www.sciencelearn.org.nz/image_maps/35-what-is-pcr-used-for%0A

URL-3,

2022.

https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/7455/mod_resource/content/0/10.%20Haf%20ta.pdf. Ders Notu Ankara Üniversitesi

- Ünügül, T. ve Nigiz, F. U.** (2021). Optimization of Sodium Alginate-Graphene Nanoplate-Kaolin Bio-composite Adsorbents in Heavy Metal Adsorption by Response Surface Methodology (RSM). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 6001–6012.
- Wang, J. ve Guo, X.** (2020a). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390(November 2019), 122156.
- Wang, J. ve Guo, X.** (2020b). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279.
- Yeltekin, S.** (2020). Yeşil Sentez Yöntemiyle Bitki Özütü Kullanılarak Sentezlenen Altın (Au) Nanopartiküllerin Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi.
- Yılmaz, S.** (2020). Plantago Lanceolata Bitkisinin Doku Kültürüne Rejenerasyonu, Bitk Ekstraktından Nanopartikül Sentezi, Antibakteriyel ve Yara İyileştirici Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Zarzycki, A.** (2014). Editorial: At source of nanotechnology. *TecnoLógicas*, 17(32), 9.
- Zubair, M., Aziz, H. A., Ihsanullah, I., Ahmad, M. A. ve Al-Harhi, M. A.** (2022). Enhanced removal of Eriochrome Black T from water using biochar/layered double hydroxide/chitosan hybrid composite: Performance evaluation and optimization using BBD-RSM approach. *Environmental Research*, 209(February), 112861.