



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ULTRASONİK ORTAMDA
ÇÖZÜNÜRLÜK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba ABLAK

DANIŞMAN

Prof. Dr. Berkant KAYAN

AKSARAY, 2020



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ULTRASONİK ORTAMDA
ÇÖZÜNÜRLÜK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba ABLAK

DANIŞMAN

Prof. Dr. Berkant KAYAN

AKSARAY, 2020

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172305001 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi TUĞBA ABLAK tarafından hazırlanan “**NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ULTRASONİK ORTAMDA ÇÖZÜNÜRLÜK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof.Dr. Berkant KAYAN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr.Öğr.Üyesi Gün BİNZE

Mersin Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr.Öğr.Üyesi Aykut Arif TOPÇU

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 03.06.2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Tuğba ABLAK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük emeği geçen ve bu süre zarfında her türlü kolaylığı sağlayan, bana yol gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. Berkant KAYAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bilgisi ve yardımlarını esirgemeyen, her türlü yanımda olan, bu yolda bana ışık tutan sevgili arkadaşım doktora öğrencisi Sema AKAY' a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, her konuda beni destekleyen ve her zaman da destekleyeceklerine inandığım canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tuğba ABLAK
AKSARAY, 2020

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Çözünürlük	3
2.2 Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler	3
2.2.1 Çözücü ve çözünenin cinsi	3
2.2.2 Sıcaklık	4
2.2.3 Basınç	5
2.2.4 Ortak iyon etkisi	5
2.3 Çözünme Hızına Etki Eden Faktörler.....	6
2.3.1 Sıcaklık	6
2.3.2 Karıştırma	6
2.3.3 Temas yüzeyi	6
2.3.4 Derişim	6
2.4 Nitro Aromatik Bileşikler	6
2.4.1 2,4-Dinitrotoluen	8
2.4.2 4-Nitroanilin	8
2.5 Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri	9
2.5.1 Etanol	9
2.5.2 Metanol	10
2.5.3 Asetonitril	10
2.6 Ultrason Teknolojisi	11
2.7 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM).....	12
2.7.1 Deneysel tasarım.....	14
2.7.2 Cevap yüzeyleri	14
2.7.3 Tasarım çeşitleri	15
2.7.3.1 Box-Behnken tasarımları	15
2.8 Nitroaromatik Bileşiklerin Çözünürlükleri İle İlgili Önceki Çalışmalar.....	16
3. MALZEME VE YÖNTEM	19
3.1 Kullanılan Malzemeler	19
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	20
3.3 Yöntem	20
3.4 Deneysel Dizayn ve Optimizasyon	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	24
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	70

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİTROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ULTRASONİK ORTAMDA ÇÖZÜNÜRLÜK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Tuğba ABLAK

**Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Berkant KAYAN

ÖZET

Son yıllarda atık sularda bulunan ilaç etken maddelerden nitroaromatik bileşikler, canlıların metabolik sistemini ve çevreyi önemli derecede etkilemektedir. Bu bileşiklerin atık sulardan ve içme sulardan giderimi büyük önem arz etmektedir. Sucul ortamdan bu maddelerin temizlenmesi için, çözünürlük değerlerinin bilinmesi ve buna göre işlem yapılması gerekmektedir.

Bu çalışmada, ilk olarak endüstriyel atık sular için model olarak seçilen nitroaromatik bileşiklerin farklı sıcaklık ve farklı organik çözücü-su karışımlarında çözünürlük davranışı araştırılmıştır. 2,4-Dinitrotoluen ve 4-Nitroanilin bileşiklerinin, ultrasonik ortamda mol fraksiyon çözünürlükleri incelenmiştir. Çalışmalarda “yüzey yanıt yöntemi“ kullanılarak deneysel dizayn yapılmış ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda mol fraksiyon çözünürlüğü 2,4-DNT için % 90.41 oranında ve 4-NA için % 90.00 oranında artış gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çözünürlük, Nitroaromatik Bileşikler, Sıcaklık, Ultrasonik Ortam, Yardımcı Çözücü

Haziran, 2020; 70 sayfa

M.Sc. THESIS

**INVESTIGATION OF SOLUBILITY BEHAVIOR OF NITROAROMATIC
COMPOUNDS IN ULTRASONIC MEDIUM**

Tuğba ABLAK

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Berkant KAYAN

ABSTRACT

In recent years, nitroaromatic compounds, one of the active ingredients in wastewater, significantly affect the metabolic system of living things and the environment. Removal of these compounds from wastewater and drinking water is of great importance. In order to remove these substances from the aquatic environment, it is necessary to know the solubility values and take action accordingly.

In this study, the solubility behavior of nitroaromatic compounds, which were first chosen as models for industrial wastewater, at different temperatures and different organic solvent-water mixtures was investigated. Molecular fraction solubility of 2,4-Dinitrotoluene and 4-Nitroaniline compounds were investigated in ultrasonic medium. Experimental design was made by using “surface response method” and determined optimum working conditions. Studies have increased by 90.00 % to result in mole fraction solubility rate 90.41 % for 2,4-DNT and 4-NA was observed.

Keywords: Solubility, Nitroaromatic Compounds, Temperature, Ultrasonic Environment, Co-solvent

June, 2020; 70 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo.	20
Şekil 4.1. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımında artık değerlerin normal olasılık grafiği.	26
Şekil 4.2. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımında artık değerlerin - tahmini değer grafiği.	27
Şekil 4.3. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımında tahmini değer - gerçek değer grafiği.	27
Şekil 4.4. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.	28
Şekil 4.5. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.	29
Şekil 4.6. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve sıcaklığın etkisi.	30
Şekil 4.7. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımında artık değerlerin normal olasılık grafiği.	32
Şekil 4.8. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımında artık değerlerin - tahmini değer grafiği.	33
Şekil 4.9. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımında tahmini değerlerin - gerçek değer grafiği.	33
Şekil 4.10. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.	34
Şekil 4.11. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.	35
Şekil 4.12. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımına çözücü ve sıcaklık etkisi.	36
Şekil 4.13. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımında artık değerlerin normal olasılık grafiği.	38
Şekil 4.14. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımında artık-tahmini değer grafiği.	39
Şekil 4.15. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımında tahmini-gerçek değer grafiği.	39
Şekil 4.16. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve sıcaklığın etkisi.	40
Şekil 4.17. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.	41
Şekil 4.18. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.	42
Şekil 4.19. 4-NA için EtOH-su karışımı artık değerlerin normal olasılık grafiği.	45
Şekil 4.20. 4-NA için EtOH-su karışımı artık değer-tahmini değer grafiği.	46
Şekil 4.21. 4-NA için EtOH-su karışımı tahmini değer-gerçek değer grafiği.	46
Şekil 4.22. 4-NA çözünürlüğünde EtOH-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.	47
Şekil 4.23. 4-NA çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve sıcaklığın etkisi.	48
Şekil 4.24. 4-NA çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.	49
Şekil 4.25. 4-NA için MeOH-su karışımı artık değerlerin normal olasılık grafiği.	51
Şekil 4.26. 4-NA için MeOH-su karışımı artık değer-tahmini değer grafiği.	52
Şekil 4.27. 4-NA için MeOH-su karışımı gerçek değer-tahmini değer grafiği.	52
Şekil 4.28. 4-NA çözünürlüğünde MeOH-su karışımına sıcaklık ve zaman etkisi.	53

Şekil 4.29. 4-NA çözünürlüğünde MeOH-su karışımına çözücü ve zaman etkisi. ...	54
Şekil 4.30. 4-NA çözünürlüğünde MeOH-su karışımına sıcaklık ve çözücü etkisi. .	55
Şekil 4.31. 4-NA için ACN-su karışımı artık değerlerin normal olasılık grafiği.	57
Şekil 4.32. 4-NA için ACN-su karışımı artık değer-tahmini değer grafiği.	58
Şekil 4.33. 4-NA için ACN-su karışımı tahmini değer- gerçek değer grafiği.	58
Şekil 4.34. 4-NA çözünürlüğünde ACN-su karışımına sıcaklık ve zaman etkisi.	59
Şekil 4.35. 4-NA çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve zaman etkisi.	60
Şekil 4.36. 4-NA çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve sıcaklık etkisi.	61



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ses dalgaları ve frekansları.	11
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan çözücüler ve fizikokimyasal özellikleri.	19
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan nitroaromatik bileşikler ve fizikokimyasal özellikleri.	19
Çizelge 3.3. 2,4-DNT çözünürlüğüne etki eden bağımsız değişkenler için deneysel aralık ve seviyeler.	21
Çizelge 3.4. 2,4-DNT 'in deneysel dizayn modeli.	22
Çizelge 3.5. 4-NA çözünürlüğüne etki eden bağımsız değişkenler için deneysel aralık ve seviyeler.	22
Çizelge 3.6. 4-NA 'in deneysel dizayn modeli.	23
Çizelge 4.1. 2,4-DNT için Box-Behnken deneysel dizayn ve mol fraksiyon çözünürlük sonuçları.	24
Çizelge 4.2. 2,4-DNT 'nin mol fraksiyon çözünürlüğünün EtOH-su karışımındaki varyans analizi.	25
Çizelge 4.3. 2,4-DNT 'nin mol fraksiyon çözünürlüğünün MeOH-su karışımındaki varyans analizi.	31
Çizelge 4.4. 2,4-DNT'nin mol fraksiyonu çözünürlüğünün ACN-su karışımındaki varyans analizi.	37
Çizelge 4.5. 4-NA için Box-Behnken deneysel dizayn ve mol fraksiyon çözünürlük sonuçları.	43
Çizelge 4.6. 4-NA bileşiğinin EtOH-su karışımında çözünürlük varyans analizi.	44
Çizelge 4.7. 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlüğünün MeOH-su karışımındaki varyans analizi.	50
Çizelge 4.8. 4-NA bileşiğinin ACN-su karışımında çözünürlük varyans analizi.	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	Asetonitril
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
NO₂	Nitro (-NO ₂)
RSM	Yanıt Yüzey Yöntem
US	Ultra ses
UV	Ultraviyole Işınım
°C	Santigrat
g	Gram
g / mol	Gram/mol
Kg/m³	Kilo paskal
Kj	Kilo joule
kPa	Kilogram/metreküp
ml	Mililitre
R_L	Dağılma sabiti
R²	Korelasyon katsayısı
1,3,5-TNB	1,3,5-trinitrobenzenin
2,3-DNT	2,3-dinitrotoluen
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluen
2,6-DNT	2,6-dinitrotoluen
2,4,6- TNT	2,4,6-trinitrotoluen
4-NA	4-Nitroanilin
4-NT	4-nitrotoluen

1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfusla birlikte insan ihtiyaçlarının artması, endüstri ve sanayinin bu yönde gelişmesi yaşam alanlarının özellikle de suların kirlenmesine sebep olmaktadır. Endüstriyel kuruluşlarda su; soğutma suyu, ısıtma suyu ve proses suyu olmak üzere üç farklı kullanım alanı bulunmaktadır. Bu endüstriyel kuruluşlardan birçok organik bileşik proses suları ile birlikte doğrudan çevreye verilmektedir. Kimyasal ve biyokimyasal açıdan bozunması ve yok edilmesi uzun süreçler gerektiren bu bileşikler doğrudan atmosfere, suya ve toprağa karışarak insan hayatını ve çevre dengesini olumsuz etkilemektedir. Atık sudaki zehirli organik kirleticiler suda çözülmüş oksijen miktarını azaltmaktadır. Bu azalan oksijen miktarı da suda ki ve karada ki yaşam döngüsünü önemli ölçüde etkilemektedir.

Nitro bileşikleri; nitrobenzen, nitrotoluen, nitrofenol, vb. gibi aromatik halkaya bağlı veya alifatik zincirleri içinde nitro ($-NO_2$) grubu içeren organik maddelerdir. Genellikle katı maddeler ya da viskoz karaktere sahip sıvı bileşiklerdir. Doğada, nitroaromatik bileşikler çoğunlukla farklı bitkilerden, mantarlardan ve bakterilerden elde edilmektedir. Nitroaromatik bileşikler yeşil kimyanın gelişmesiyle birlikte kimyasal işlemlerde oldukça fazla kullanılmakta ve sentezlerde önemli bir ara ürün olmaktadır. Patlayıcı özelliğine sahip olması nedeniyle 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), heksahidro-, 3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) ve oktahidro-1,3,5,7- Tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) gibi bazı nitroaromatik bileşikleri savaşlarda ve madencilik sanayisinde kullanılmıştır. Genellikle pestisit ve patlayıcı maddelerin kullanımı ile doğaya geçmektedirler. Endüstride askeri amaçlar için kullanılan nitroaromatik bileşiklerin üretilmesi ve test edilmesi bileşiklerin çevreye yayılarak doğrudan suya karışmasına sebep olmaktadır. Örneğin 2,4,6-trinitrotoluen üretimi sırasında çevreye verilen atık su içerisinde 40 farklı nitroaromatik bileşiği bulunmaktadır (Levsen vd., 1993).

Son yıllarda, nitroaromatik bileşikler; insanların, hayvanların ve bitkilerin metabolik sistemini etkilediği ve özellikle güçlü müdahale etkisinden dolayı son derece zehirli çevre kirleticilerinden biri olarak dikkat çektiği bildirilmiştir. Nitroaromatik bileşiklerin kararlı yapıda olması, kolay bozulamaz olması, bu bileşikleri endüstriyel alanda değerli kılsa da, çevrede bulunmaları tehlike oluşturmaktadır.

Aromatik bileşiklerde nitro grubu arttıkça, bu grupların maddelerden uzaklaştırılması da güçleşmektedir. Nitroaromatik kirleticilerin yok edilmesi için birtakım uygulamalar yapılmış ve son yıllarda zehirli ve zehirli bileşiklerin zararsız hale getirilmesi için birtakım fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler geliştirilmiştir.

Bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda seçilen nitroaromatik bileşiklerin saf suda farklı sıcaklık ve zamanlardan ayrıca belirli su-organik çözücü karışımındaki çözünürlük davranışları incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında da, yüzey yanıt yöntemi kullanılarak optimum çalışma koşullarını belirlemek için yaklaşımlarda bulunulmuştur.

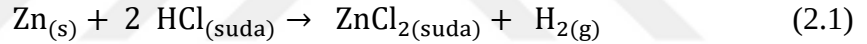


2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Çözünürlük

Çözünürlük, homojen bir çözelti oluşturmak üzere çözünen ve çözücünün bir araya gelerek oluşturduğu karışımdaki maksimum madde miktarıdır. Genellikle sıvı olarak düşünülen bir çözücü, diğer maddeleri çözme ve çözelti adı verilen karışım oluşturma yeteneğine sahip maddedir. En küçük miktarda bulunan bileşene çözünen denir (John, 2011). Bir maddenin çözünürlüğü temel olarak sıcaklık ve basınca ek olarak kullanılan çözücüye bağlıdır. Bir maddenin spesifik bir çözücü içindeki çözünürlüğün derecesi, çözeltide doyma konsantrasyonu olarak ölçülmektedir (Savjani, 2012).

Çözünürlük, bir maddeyi çözme veya sıvılaştırma kabiliyeti ile karıştırılmamalıdır, çünkü bu işlemler sadece çözülme nedeniyle değil aynı zamanda kimyasal bir reaksiyon nedeniyle de meydana gelebilir. Örneğin, çinko hidroklorik asitte çözünmez, ancak çinkonun hidroklorik asit içinde çözünür olması çinko klorür ve hidrojen oluşturarak kimyasal reaksiyon gerçekleştirmesidir.



Çözünürlüğün farklı bakış açılarından yaygın olarak kullanılması, çözünürlüğün çeşitli şekillerde ifade edilmesine neden olmuştur. Genellikle, bir kütle (kg çözücü başına g çözünen, dL başına g (100 mL) çözücü), molarite, molalite, mol fraksiyonu veya benzer başka konsantrasyon açıklamaları ile bir konsantrasyon olarak ifade edilir. Çözücü miktarı başına çözülebilen maksimum denge miktarı, söz konusu çözücünün belirtilen koşullar altında bu çözücü içinde çözünürlüğüdür (URL-1).

2.2 Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler

2.2.1 Çözücü ve çözünenin cinsi

Çözücü ve çözünenin molekül yapıları ya da iyonik yapıları fiziksel-kimyasal farklılıkları çözünürlüğü etkilemektedir. Benzer benzeri çözer ilkesinin de olduğu gibi polar (kutuplu) maddeler polar maddeleri, apolar (kutupsuz) maddeler apolar maddeleri daha iyi çözmektedir.

Bir maddenin her çözücünde aynı oranda çözünemeyeceği gibi her maddenin de aynı çözücünde eşit çözünemeyeceği bilinmektedir. Örneğin iki farklı kaba eşit miktarda su koyup bir kaba tuz bir kaba da şeker konulursa tuzun şekerden daha önce çözündüğü görülmektedir. Çünkü iki farklı maddenin sudaki çözünürlük değerleri farklıdır (URL-2). Bu, çözünen maddenin kendisine benzer bir polariteye sahip bir çözücü içinde en iyi şekilde çözüneceğini göstermektedir. Bu, birçok çözücü-çözünen etkileşimden değil polaritesinden kaynaklanmaktadır.

Örneğin, üre gibi çok polar (hidrofilik) bir çözünen yüksek polariteli suda çok çözünür, suya göre az polar metanolde daha az çözünür ve benzen gibi polar olmayan çözücüler içinde pratik olarak çözünmez. Buna karşılık, naftalin gibi polar olmayan veya lipofilik olan bir madde, suda çözünmez, metanolde ve polar olmayan benzen içinde oldukça çözünür (URL-2).

2.2.2 Sıcaklık

Sıcaklığın çözünürlük üzerinde doğrudan etkisi vardır. Çoğu iyonik katı için, sıcaklığın arttırılması, çözünürlüğü arttırır. Sıcaklık arttıkça katının parçacıkları daha hızlı hareket ederek, çözücünün daha fazla parçacıklarıyla etkileşime girme şanslarını arttırabileceği için, sıcaklık arttıkça genellikle daha fazla çözünen parçacığın olması düşünülmektedir (URL-2).

Katıların ve sıvıların çözünürlüğü sıcaklıkla genellikle artar. Genellikle çünkü bazı tepkimeler endotermik bazı tepkimeler ise ekzotermiktir.

Gazların çözünürlüğü ise sıcaklık arttıkça azalır. Çünkü sıcaklık arttıkça gaz taneciklerinin enerjileri de artar, daha hızlı hareket etmelerine neden olur ve çözücüyle etkileşimlerini azalttığı için çözünürlük de azalmaktır.

Tepkimelerde girenlerin bağlarının kırılması ve ürünlerin oluşması için enerji gereklidir ve endotermik tepkimelerde ürünlerin oluşması için gerekli enerji girenlerin bağlarının kırılması için gerekli enerjiden daha az olmasına rağmen, ekzotermik tepkimelerde ise; girenlerin bağlarının kırılması için gerekli enerji ürünlerin oluşması için gerekli enerjiden daha azdır.

2.2.3 Basınç

Katılar ve sıvılar sıkıştırılamayacağı için basıncın sadece gazlar üzerindeki etkisinden bahsedilebilir. Basınç arttıkça gazların çözünürlüğü artar. Çünkü gaz molekülleri enerjilerinden dolayı her zaman etrafa yayılmak isterler ve sonuç olarak gaz moleküllerine basınç uygulandığında kuvvet yardımıyla çözücü içinde daha fazla çözünmesi mümkündür.

Bu olaya örnek olarak gazozlarda yüksek basınçla CO₂ gazı örnek verilebilir. Kapak açıldığında basınç farkı ortadan kalkar ve zorla çözdürülen CO₂ gazları serbest hale geçer. Denizin derinlerinde balık türlerinin bol olmasının bir nedeni de derinlerde basınç fazla olduğu için O₂ oranının sığ yerlere göre daha fazla olmasıdır.

Henry yasası gazın çözünürlüğünün bu gazın basıncı ile doğru orantılı olduğunu belirtmektedir.

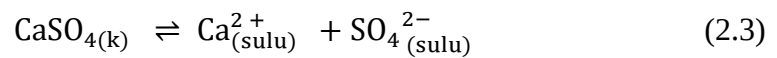
$$C = k \times P_{\text{gaz}} \quad (2.2)$$

Bu denklemde; C, çözünürlüğünün bir ölçüsü olan çözelti içindeki gazın konsantrasyonu, k deneysel olarak belirlenmiş bir orantısal sabitidir ve P gazı, çözeltinin üzerindeki gazın kısmi basıncıdır. Orantısal sabiti deneysel olarak belirlenmelidir, çünkü çözünürlükteki artış hangi tür gazın çözüleceğine bağlı olacaktır (URL-3).

2.2.4 Ortak iyon etkisi

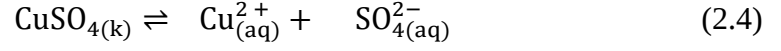
Ortak iyon etkisi, karışıma kimyasal dengede bulunan iyon içeren bir tuz eklendiğinde iyonik bir bileşiğin çözünürlüğündeki azalmayı açıklayan bir terimdir ve etki de Le Chatelier prensibi ile açıklanmaktadır.

Örneğin; kalsiyum sülfat bileşiği (CaSO_{4(k)}) az çözünebilir olduğundan ortama su ilave edilirse; kimyasal denge için net iyonik denklem aşağıdaki gibi olur.



Kalsiyum sülfat hafif çözünür. Dengede, kalsiyum ve sülfatın çoğu katı kalsiyum sülfat formunda bulunur.

İyonik bileşik olan bakır sülfat (CuSO_4) katısına su ilave edildiğinde çözünür ve iyonik denklem üzerindeki önemli etkisi sülfat (SO_4^{2-}) iyonlarının eklenmesidir.



Ayrışmış sülfat iyonları, karışımda kalsiyum sülfatın hafif ayrışmasından mevcuttur (Kanışkan, 1999).

2.3 Çözünme Hızına Etki Eden Faktörler

2.3.1 Sıcaklık

Sıcaklık arttıkça katı, sıvı ve gazlarda kinetik enerji artacağından moleküllerin hızları artar bu sebeple de çözücü çözünen arasındaki etkileşim artırarak, çözünmeyi hızlandırmaktadır.

2.3.2 Karıştırma

Karıştırma işlemi ile moleküllere kinetik enerji kazandırır, sıcaklığın artmasıyla aynı mantık burada da vardır ve moleküller arası etkileşim artacağından çözünme hızlanır.

2.3.3 Temas Yüzeyi

Temas yüzeyinin artırılması çözünme hızını artırmaktadır. Yüzey artarsa çözünenin çözünmesi hızlı gerçekleşecektir.

2.3.4 Derişim

Çözeltide çözünen madde derişimi arttıkça çözünme hızı azalır. Çözücünün belli bir çözünürlüğü vardır ve ilave edilen maddeyi çözecektir (Kanışkan, 1999).

2.4 Nitro Aromatik Bileşikler

Nitro aromatik bileşikler, aromatik halkaları veya alifatik zincirleri içinde bir veya daha fazla nitro ($-\text{NO}_2$) grubu içeren organik maddeler grubudur. Özellikle aromatik karakterli, yüksek zehirlilik, kanserojenlik, bozulmaya karşı direnç ve çevrede birikme eğilimi ile karakterize edilmektedirler (Harter, 1985). Nitroaromatik bileşikler benzen ve türevlerinin sülfürik asit katalizörlüğünde derişik nitrik asit ile

tepkimesinden elde edilirler. Ayrıca indol bazlı farmasötikler, defoltanlar (2,4-dinitrofenol - DNP), boyalar gibi kimyasalların üretimi sırasında ve polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH' ların eksik yanması sırasında) yan ürünleri olarak sentezlenmektedirler. Doğal olarak da bitkiler, feromonlar, oksinler (nitropropiyonik asit) veya antibiyotikler (kloram fenikol) olarak diğer canlı organizmalar tarafından da sentezlenirler. Oldukça polar olmalarından dolayı bu bileşikler polar çözücü olarak kullanılabilirler. Ancak yapıdaki nitro grubu hidrofilik kenetlenme yapamadığı için nitro bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür (Hartter, 1985; Madaj vd., 2016).

Çevredeki bollukları, askeri alanda yüksek kullanıma sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle patlayıcı endüstrisinde poliüretan ve kauçuk üretiminin başlangıç maddeleri olarak ve madencilik endüstrisinde kullanılırlar. Askeri amaçlar için bu bileşiklerin endüstride patlayıcı olarak üretilmesi ve kullanılması, çevreye yayılmasına sebep olmakta ve ekolojik hayat için tehlikeler oluşturmaktadır. Oluşan çevresel kirlenmeden kurtulmak için çok büyük miktarlarda suya ihtiyaç vardır (Levsen vd., 1993).

Nitroaromatik bileşiklerdeki nitro grubunun elektron çekici özellik göstermesinden dolayı kimyasal oksidasyon, biyolojik bozulma ve hidrolize karşı direnç gösterdiği belirtilmiştir (Achnich vd., 1999). Yıllar içinde sadece biyolojik bozulmaya dirençli olmadıkları aynı zamanda biyosfer üzerinde de önemli bir etkiye sahip oldukları bulunmuştur. Baş dönmesi, mide bulantısı ve baş ağrısı, özellikle solunduğunda, karaciğer ve pankreas da dâhil olmak üzere birçok organın yetersizliğine ve kansere neden olabilmekte ve sperm kalitesini düşürmektedir (Ju vd., 2010). Ayrıca alerjileri tetiklemekte ve genozehirli özelliklere de sahip olabilmektedir (Han, 2008).

Alifatik nitro bileşiklerinin etkisi henüz tam olarak bilinmemekle beraber tehlikeleri çoğunlukla yanma sırasında ortaya çıkan patlayıcı kabiliyetleri ve zehirli gazlarla ilişkili olmuştur.

Son yıllarda, nitroaromatik bileşikleri arasında çevresel kirleticiler olarak özellikle benzen, anilin ve nitro türevleri, toluen, fenol dikkat çekmiş olup hayvan ve bitki metabolik sistemleri için zehirli olduğu bildirilmiştir. Çevreye salınan kimyasalların miktarını öngörmeyi gerektiren bir yöntemin oluşturulmasının gerekli olduğu

belirtilmiştir. Kimyasal maddelerin özelliklerini temsil eden çeşitli fiziksel sabitler ölçülmüştür (Ishihara vd., 1995).

2.4.1 2,4-Dinitrotoluen

2,4-Dinitrotoluen (2,4-DNT), atmosfer sıcaklığında açık sarı ya da turuncu kristal yapıda, acı, zehirli, nem çekmeyen ve yanıcı özellik gösteren yarı uçucu organik bir bileşiktir. Doğal bir madde olmayan 2,4-DNT; toluenin nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Deriden kolayca emilmekte, solunması ve yutulması halinde zehirli olmaktadır (Ronald, 1991). Yanma sırasında zehirli azot oksitleri üretmektedir (Küce, 2010). 2,4-DNT, oda sıcaklığında etil alkol ve dietil eterde kısmen çözünürken benzen ve kloroform gibi daha az polar çözücülerde kolayca çözünür (URL-4).

Yatak ve mobilya endüstrisinde kullanılan poliüretan üretiminde önemli bir başlangıç maddesi olarak yaygın kullanıma sahiptir. Ayrıca cephane, patlayıcı madde, boya üretiminde de kullanılırlar ve otomobil hava yastıklarında bulunabilirler (ATSDR, 1998). 2,4,6-trinitrotoluenin (TNT) parçalanma ürünü olmasından dolayı önemli bir çevresel sorundur. Çoğunlukla endüstriyel atık su deşarjları ve uygun olmayan atık bertaraf yoluyla çevreye salınmakta ve toprakları kirletmektedir (Bay, W vd., 1991; Kannan vd., 2004).

2.4.2 4-Nitroanilin

4-nitroanilin (4-NA) hafif kokulu, parlak sarı renkli kristal tozudur ve ısıya veya aleve maruz kaldığında yanıcıdır. Solunması veya yutulmasında baş ağrısı, uyuşukluk, nefes darlığı, bulantı ve bilinç kaybına neden olur (URL-5). Uzun süreli ve aşırı maruz kalma, karaciğerde hasara neden olabilir. Göz ile temasında tahrişe ve kornea hasarına neden olabilirken, cilt ile teması tahrişe neden olmaktadır (URL-6).

Amino ve nitro grubu olmak üzere tipik iki fonksiyonel gruba sahip 4-NA, genellikle boya endüstrisinde (çeşitli azo boyaların), farmasötik endüstrisinde antioksidanların, antiseptik ajan, pestisit ve veteriner ilaçların, bazı organik madde sentezlerinde ve yakıt katkı maddelerinin kimyasal sentezinde ara ürün olarak kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır (Sun, vd., 2007).

Nitroaromatikler arasında, 4-NA, genellikle toprakta ve doğal sularda bulunan çeşitli endüstrilerden salınan biyobozunur olmayan bir kirletici olarak bilinmektedir (Zheng, 2015). Sucul yaşam için zararlı olduğu tespit edilmiş ve geri kazanımının zor olmasından dolayı çevreye uzun süreli zararlar verebildiği belirtilmiştir (Patrick ve Ronald, 1993; Gautam vd., 2005). Ayrıca maruz kalınması durumunda insanlar için riskli olup, solunum, anemi ve sarılık gibi birçok rahatsızlıklara neden olmaktadır (Farooqi vd, 2019). Birçok gelişmiş ve gelişmekte olan ülke 4-nitroanilini öncelikli kirletici olarak kabul etmiş, üretimine ve kullanımına kısıtlama getirmiştir (Zheng, 2015).

2.5 Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri

Çözücüler maddeleri fiziksel olarak çözebilen daha basit bir tanımla katı, sıvı ve gaz haldeki diğer maddeleri çözen organik ve inorganik sıvılardır. Çözünme esnasında ne çözücü ne de çözünen madde bir değişikliğe uğramaz (Wypych, 2001). Amonyak, karbondioksit, fosfor tribromür ve su inorganik çözücülerdir. Karbon içeren çözücüler ise organik çözücülerdir ve örnek olarak hidrokarbon çözücüler, alkoller, eterler, esterler, aminler verilebilir.

Çözücüler endüstride çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Boya ve matbaa mürekkebi yapımı, yağ ekstraksiyonu, kuru temizleme işlemi, metallerin yağlı maddelerden arıtılması, tekstil ve kağıt sanayisinde elyafın yayılabilir bir hamur haline getirilmesi, bazı katı maddelere şekil alabilir plastik hamur özelliğini kazandırma, kimyasal maddeleri çözerek etkileşmelerini sağlayacak reaksiyon ortamının oluşturulması en çok kullanıldığı alanlardır.

2.5.1 Etanol

Saf etanol (EtOH) yanıcı, renksiz bir sıvıdır ve -114,5 °C' lik düşük erime noktasına sahip olması antifriz ürünlerinde kullanılmasını sağlar. Suda kolayca çözünür ve parfüm, boya ve tentürlerde çözücü olarak kullanılır. % 70-85'lik bir EtOH çözeltisi genellikle dezenfektan olarak kullanılır. Proteinlerin doğallığını bozarak ve lipidlerini çözerek organizmaları öldürür. EtOH bu dezenfektan özelliği, alkollü içeceklerin uzun süre depolanmasının nedenidir.

Etanol hidroksil grubundan bir proton kaybedebilir ve sudan daha zayıf bir asittir. EtOH, hidrojenin suya bağlandığı bir kutup OH⁻ grubuna sahiptir; bu EtOH'u çözünür kılar. Çünkü hem su hem de alkollerin OH⁻'leri birbirleriyle hidrojen bağlayabildiğinden, bu onları karışabilir hale getirir (Meral, 2012).

2.5.2 Metanol

Metanol (MeOH) olarak da bilinen, metil alkol, en basit alkoldür ve hafif, uçucu, renksiz, yanıcı, zehirli bir sıvıdır. EtOH'den biraz daha hafif ve tatlı olan MeOH'ün kendine has bir kokusu vardır. MeOH, genellikle odun alkolü olarak adlandırılır, çünkü bir zamanlar ahşabın tahrip edici damıtılmasının bir yan ürünü olarak üretilmiştir. MeOH doğal olarak birçok bakteri türünün anaerobik metabolizmasında üretilir. Antifriz, çözücü ve yakıt olarak kullanımının yanında zehirli özelliklerinden dolayı MeOH, endüstriyel kullanımlar için üretilen etanol için “denatüratör katkı maddesi “ olarak da kullanılır. MeOH yaygın bir laboratuvar çözücüsüdür (George, 2005).

2.5.3 Asetonitril

Asetonitril (ACN), yanıcı, renksiz bir çözücüdür. B vitamini, farmasötikler, parfümler, böcek ilaçları, plastiklerin üretiminde çözücü olarak ve inorganik tuzlar için ise susuz çözücü olarak kullanılır. Ayrıca fotoğraf endüstrisinde, bakırın özütleme ve rafine edilmesinde, tekstil endüstrisinde, lityum pillerinde, hayvansal-bitkisel yağlardan yağ asitlerinin çıkarılmasında ve analitik kimya laboratuvarlarında çözücü olarak kullanılmaktadır.

ACN suda çok çözünür ve alkoller, esterler, aseton, eter, benzen, kloroform, karbon tetraklorür ve birçok doymamış hidrokarbonlar gibi çoğu organik çözücüyle karışır. ACN son derece önemli bir çözücü ve yardımcı çözücü (ko-solvent) 'dür. Hem saf olarak hem de suyla karıştırıldığında, içinde birçok hidrofobik ve hidrofilik maddeyi çözeceği için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca asit-baz, elektrokimyasal ve spektroskopik çalışmalar için de çözücü olarak asetonitril kullanımı belirgin bir şekilde artmıştır (Walter ve Ramaley, 1973). Hidrofobik yapılarda ACN-su karışımlarında su ile etkileşiminin sadece çözünen-çözücü etkileşimi tarafından

değil, ACN-su karışımlarının kütle yapısı tarafından da kontrol edildiği gösterilmektedir (Wakisaka vd., 1992).

Bununla birlikte, ACN içeren sıvıların yapısal özelliklerinin çok karmaşık olduğu ortaya çıkmıştır. Su-ACN karışımları anormal termodinamik özellikler göstermiş ve bu, çözeltinin ACN bölgelerine ve su bölgelerine ayrıldığı düşündüren mikro heterojenite varsayımına yol açmıştır (Reimers ve Hall, 1997).

2.6 Ultrason Teknolojisi

Ultrasonik, insan sesinin sınırlarının üstünde ses dalgaları bilimidir ve bir ses dalgasının frekans tonunu veya ses tonunu belirler. 18 Kiloherertz üzerindeki frekanslar genellikle ultrasonik olarak kabul edilmiştir (Çizelge 2.1) (Fuchs, 2002; Andaç, 2002). Atık suda bulunan bazı organizmaların ve kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması için belirli frekansta ve yoğunlukta kullanılan önemli bir teknolojidir (Dükkancı, 2004). Ultrason, sterilizasyon, kurutma, gaz alma, köpük giderme, lehimleme, plastik kaynak, delme, filtreleme, homojenizasyon, emülsiyonlaştırma, çözünme, biyolojik hücre bozulmalarını temizleme, ekstraksiyon, kristalizasyon gibi çeşitli işlemlerde ve kimyasal reaksiyonlar da kullanılır (Seymour vd., 1997).

Çizelge 2.1. Ses dalgaları ve frekansları.

Ses dalgaları	Frekans aralığı
İnsan kulağının işitebildiği sesler	16 Hz 18 kHz
Güç (power) ultras ses dalgaları	20 kHz 100 kHz
Sonokimya kullanım alanı	20 kHz 2 MHz
Tanı (diagnostic) ultras ses dalgaları	5 MHz 10 MHz

Ultras ses dalgaları sıvı-sürücü dönüştürücüler, manyetik dönüştürücüler ve elektrik dönüştürücüler yardımıyla bir enerji türünün başka bir enerji türüne dönüştürülmesiyle elde edilir ve ultrasonik banyo ile ultrasonik prob cihazı kullanılarak proseslere uygulanır (Mason, 2002). İlk ultrasonik banyonun kullanımı kimya ve metalurji alanlarında kirli yüzeyleri temizleme ve karıştırma işlemleriyle başlamıştır. Ultrasonik banyolar yüksek frekansta ultras ses dalgaları üreten cihazlar olup ultras ses dalgasına maruz kalacak aletin banyo içindeki konumu, ultras ses

dalgasının şiddetini etkilemekte ve banyonun cidarları dalga şiddetini azaltmaktadır (Van Eldik vd., 1996).

Ultrasonik sıvı arıtmada kimyasal ve fiziksel değişiklikler ile yüksek frekanslı titreşimlerden etkilenen sıvılar fiziksel bir olgu sonucu kavitasyon baloncuğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu baloncuk art arda birkaç genişleme dalgası ile ortamdan gaz olarak sürekli büyürken kararlı durumunu kaybetmekte ve bir sıkışma dalgası kavitasyon baloncuğunun patlamasına sebep olmaktadır (Mason, 1997; Dükkancı, 2004). Baloncuğun patlaması sırasında baloncuğun etrafı da etkilenmekte ve içeriğin çok yüksek sıcaklık ve basınç değerine ulaştığı bilinmektedir. Baloncuğun etrafında meydana gelen kayma gerilmeleri, şok dalgaları ve mikro jetler kütle transferini arttırma, tanecik boyutunu azaltma, radikal oluşumunu sağlama ve yüzey temizleme işlemi gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere sebep olmaktadır (Group, 2012; URL-7).

2.7 Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM)

Optimizasyon, prosesin belirlenen yanıtları doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin yanıtı olan etkileri de dikkate alınarak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon işlemi, genel olarak yanıt fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için karar değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir (Banga vd., 2003).

Yanıt yüzey yöntemi, 1951 yılında “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile Box ve Wilson tarafından açıklanmıştır. İlk olarak kimya endüstrisinde kullanılmıştır. Myers ve Montgomery yanıt yüzey yöntemini, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel işlemlerin beraber kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır (Myers ve Montgomery, 2016). Yanıt yüzey yöntemi, proses değişkenlerinin deneysel çıktıları araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve yanıt üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi anlamak için kullanılan deneysel modelleme tekniklerini ve değişkenlerinin sistemin yanıtında istenen etkiyi gösterdiği seviyelerinin belirlenmesi için kullanılan optimizasyon yöntemlerini içermektedir (Eren, 2004).

Birçok yanıt yüzey yöntemi işleminde, yanıt ve bağımsız değişken arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genel olarak bilinmediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir. Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir doğrusal fonksiyonu olarak iyi uyum gösteriyorsa, birinci dereceden polinomiyal denklem, model olarak kullanılabilir. Eğer sistemin yanıt yüzeyinde bir eğrilik varsa, ikinci dereceden polinomiyal denklemler gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanmak gereklidir. Çünkü birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahmin etmede yetersiz olmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok sebebi vardır ve esnekliği sayesinde çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahmin edilmesinde avantaj sağlamaktadır. Katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak basit bir şekilde belirlenebilmektedir (Thompson, 1982).

Yanıt yüzeyi metodunun asıl amacı, deneysel bir çalışmada sonuç üzerinde etkili olan çok sayıdaki etkenlerden oluşan bir tasarımda istenen özellikleri sağlayan bölgeyi ve bu bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmektir (Turan, 2011). Yöntemin en yoğun uygulama alanı çok sayıda değişkenin sistemin davranışına etki ettiği endüstriyel araştırmalarda olmuştur. Bu yöntemde reaksiyon verimi, üretim maliyeti olarak bahsedilen nitelikler cevap olarak adlandırılmıştır. Genelde sürekli çalışan sistemlerde ölçülen cevaplar sistemin çok önemli işlevini ifade eden değişkenlerdir. Cevap üzerinde etkisi olan sisteme girilen bağımsız değişkenler de araştırmacının kontrolü altındadır. Deneysel strateji, istatistiksel yaklaşımlar ve matematiksel yöntemlerin bir arada değerlendirildiği yanıt yüzey yöntemi gözlemlenen sistem üzerinde etkili deneysel araştırmaların yapılmasını sağlar. Yöntemde bir araştırmacı X_1, X_2, X_3, X_k bağımsız değişkenlerine bağlı olan (Y) cevabını içeren bir sistemle ilgilenmektedir. Sistemde yer alan X'ler yine araştırmacı tarafından deneysel hatalarla birlikte kontrol edilmektedir (2.5). Örnek verilecek olursa araştırmacı bir kimyasal reaksiyonun verimi (Y) ile uğraşıyorsa elde edilecek verim reaksiyon sıcaklığına (X_1), reaksiyon basıncına (X_2), girenlerin derişimine vb. bağlı olabilmektedir (Montgomery, 1996; Brereton, 2003; Körbahti, 2007).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) + \varepsilon \quad (2.5)$$

2.7.1 Deneyisel tasarım

İlk olarak 1920’li yıllarda tarımda verimlilik incelemelerinde kullanılan deney tasarımı Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve günümüzde süreç gelişimini, parametre optimizasyonunu ve kalite gelişimi elde etmek için kullanılmaktadır. Deney tasarımı sorunlara yanıtlar arayan bir yöntemler topluluğudur (Şirvancı, 1997; Muluk vd., 2009). Tasarım değişkenleri ve gürültü değişkenleri ürünlerdeki kaliteyi ya da işlevsel süreci etkileyen bağımsız değişkenlerdir. Bu noktada yöntemin mantığı, gürültü değişkenlerinden etkilenmeyen tasarım değişkenlerinin, cevap değişkenleri üzerindeki etkilerini inceleyerek sonuçların belirlenmesi ve analiz edilebilmesidir (Montgomery, 2005).

Deney tasarımının amaçlarından bir diğeri de deneysel hataların en aza indirilmesidir. Bu işlem rastgeleleştirme ile sağlanmakta ve bir deneyde dikkate alınmayan ama deney sonuçlarını etkileyecek olan gürültü değişkenlerinin etkisini tüm verilere eşit olarak dağıtabilmektedir. Deney tasarımları rastgeleliği sağlamak, etkenler arasındaki ilişkileri tespit etmek, çıktılarına etki edecek etkenleri düzeyleri ile saptamak ve en düşük maliyetle en güvenilir bilgiyi elde etmenin yollarını bulmak için kullanılmaktadır (Hinkelmann, 2005, Muluk vd., 2009).

2.7.2 Cevap yüzeyleri

Cevap Yüzey Yöntemi ilk Box ve Wilson tarafından endüstriyel deneyler için geliştirilmiş olup daha önceki çalışmalarda genel olarak modelleme çalışmalarına değinilmiştir. Cevap yüzeyi yöntemi, bazı etkenlerin değerlerinin, cevap değişkeni üzerindeki etkisini belirlemek ve etken değerlerinin kombinasyonları arasından cevap değişkenini maksimum ya da minimum olarak değiştiren değerleri bulmak için kullanılır. Bu yöntem cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki bağıntının açıklanması için bir dizi matematiksel ve istatistiksel teknikten oluşmaktadır. Bu teknikler bağımsız değişkenlerin tek başına ya da kombinasyonlu olarak cevap üzerindeki etkilerini araştırır (Baş ve Boyacı, 2007; Baş, 2010).

Cevap yüzeyleri 1990’lı yıllardan sonra farklı uygulama alanlarında yer almıştır. Bu alanlardan bazıları tıp, kimya ve ilaç sanayisi (Yin ve Carter, 1996; Hasmann vd., 2003; Kong ve Lee, 2006), gıda sektörü (Gomes ve Malcata, 1998), bilgisayar ve

otomotiv sektörü (Amago, 2001; Kaymaz ve McMahon, 2005; Bucher ve Most, 2008) olmuştur.

Cevap yüzeyi yöntemi için özel tasarımlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu tasarımlar diklik ve dönersellik özellikleri taşıdıkları için cevap yüzeyi sorunlarının çözümünde daha sağlıklı sonuçlar üretmektedirler. Merkezi bileşik tasarımlar ve Box-Behnken tasarımları bu alanda en çok kullanılan ve dönerselik özelliğini sağlayan önemli deney tasarım yöntemleridir (Box ve Draper, 1987).

2.7.3 Tasarım çeşitleri

Deneyisel çalışmaların tasarımı ve optimizasyonu için kullanılan tasarım türleri uygun bir yazılıma sahip paket programlar vasıtasıyla oldukça anlaşılır ve kolay bir hale gelmiştir. Bu yazılımların bünyesinde çok sayıda ve ihtiyaca göre düzenlenmiş yanıt yüzey yöntemleri mevcuttur. Yöntemler faktöriyel tasarım, merkez kompozit tasarım, Box-Behnken tasarım, 3 düzeyli tasarım, hibrid tasarım, bir faktör tasarım, pentagonal tasarım, hegzagonal tasarım, D-Optimal tasarım, kullanıcı tanımlı tasarım vb. şeklinde sıralanabilir (Montgomery, 2001; Lazic, 2004; Antony, 2003).

Tasarım yöntemlerinden hangisinin ihtiyaca yönelik olması yanında araştırmacının yapacağı çalışma konusuna hâkim olması da önemli olmaktadır. Sonuç olarak çok çeşitli tasarım yöntemi mevcuttur ve bunların tasarım kriterleri, uygulama alanları farklılık göstermektedir. Örnek verilecek olursa, merkez kompozit tasarım yöntemi kullanıcıya ana tasarım noktaları dışında deneyisel çalışma imkanı sağlamaktadır. Böylece parametreler arasındaki etkileşimin daha etkin olduğu araştırmalarda kullanılması daha faydalı olmaktadır. Faktöriyel tasarım yönteminde daha çok parametrelerin temel etkisini belirlemede ve doğrusal model denklemini oluşturmada yardım etmektedir. Box-Behnken yöntemi de çok kullanılan tasarımlardan biridir ve sadece temel tasarım noktalarında deneylerin yapılmasını sağlamaktadır (Tiwari, 2015).

2.7.3.1 Box-Behnken tasarımları

Box-Behnken tasarımları, 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilen ikinci derece model parametrelerinin tahmin edilmesinde kullanılan ve üç aşamalı tamamlanmamış çok etkenli tasarımlardan olan dönersel tasarımların bir çeşididir.

Tasarımlarda her bir etken üç düzeye sahiptir ve sadece üç düzeyde verilere sahip olması ve tamamlanmamış tasarımın uygun bir şekilde iki düzeyli çok etkenli bir tasarımla birleştirilmesi sonucu oluşurlar. Merkezi bileşik tasarımlara kıyasla daha ekonomik bir tasarım sınıfıdır. Box-Behnken tasarımlarının bir diğer avantajı da küresel bir tasarım olmasıdır (Şehirlioğlu, 1997; Köksoy, 2001).

Kısaca Box-Behnken tasarımları, ikinci dereceden modellerin tahmin edilmesi, modelin güven eksikliğinin analizi ve ardışık tasarımların kurulumu için kullanılan bir cevap yüzeyi tasarımıdır. Box Behnken tasarımların genel olarak kullanıldığı alanlar biyoteknoloji, kimya, kimya mühendisliği, çevre, gıda teknolojileri, imalat ve eczacılık alanlarıdır (Tania ve Deborah, 2002).

2.8 Nitroaromatik Bileşiklerin Çözünürlükleri İle İlgili Önceki Çalışmalar

Seedher vd., (2009) bazı saf çözücü ve çözücü karışımlarını kullanarak, selekoksib, roksikoib, meloksikam ve nimesülidin ilaç moleküllerinin çözünürlüğünün artırılmasını incelemiştir. Saf çözücü olarak su, EtOH, MeOH, bütanol, oktanol, gliserol, etilen glikol, propilen glikol ve poli-etilen glikol 400 (PEG 400); çözücü karışımları olarak su- EtOH, gliserol-EtOH ve polietilen glikol-EtOH kullanılmıştır. Düşük alkoller, yüksek glikoller ve PEG 400 bu ilaçlar için iyi saf çözücü olarak bulunurken çözücü karışımları arasında, PEG 400-EtOH karışımının en yüksek çözünme potansiyeline sahip karışım olduğu belirtilmiştir. Çözücünün polarite, moleküller arası etkileşimler ve çözücünün, ilaç molekülleri ile bir hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti gibi fiziko-kimyasal özelliklerinin, ilaçların saf çözücüler tarafından çözülmesinde rol oynayan ana faktörler olduğu tespit edilmiştir. Belirli bir çözücü karışımı içinde iki çözücünün polaritesindeki fark ne kadar büyükse, çözme gücü o kadar büyük olmuştur.

Phelan vd., (2001) 2,4-DNT ve 2,4,6-trinitrotoluen (2,4,6-TNT) 'nin sulu çözünürlüğünü kristalli malzeme süspansiyonunun doğrudan örneklenmesi ile belirlemişlerdir. Filtre ortamındaki analit kaybı ile ilgili endişeler nedeniyle numunelerin filtrasyonu gerçekleştirilmemiştir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık koşulları karşılaştırıldığında değerler tekrarlanabilmektedir. TNT verileri daha önce bildirilen değerlerle çok iyi uyum göstermekte ve kullanılan yöntemin güvenilirliğini sağlamaktadır.

Prak vd., (2007) 2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT), 2,3-dinitrotoluen (2,3-DNT), 4-nitrotoluen (4-NT) ve 1,3,5-trinitrobenzenin (1,3,5-TNB) çözünürlüğünü, 277 ile 314 K arasındaki sıcaklıklarda saf su ve deniz suyunda ölçmüşlerdir. Test edilen tüm bileşikler için, çözünürlük artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. Deniz suyundaki çözünürlük, saf sudakinden daha düşük sonuçlar vermiştir. Çözeltinin iyonik gücü arttıkça, organik bileşiklerin çözünürlüğünün azaldığı belirtilmiştir.

Zhao vd, (2017) tarafından 13 farklı saf çözücüde (EtOH, MeOH, n -propanol, izopropil alkol, n-bütanol, aseton, ACN, etil asetat, 2-bütanon, toluen, su, N, N-dimetilformamid ve 1,4-dioksan), belli bir basınç altında ve 278.15- 318.15 K sıcaklık aralığında antibiyotik ilaçlar sınıfından tiyamfenikolün çözünürlüğü araştırılmıştır. Seçilen çözücülerde tiyamfenikolün çözünürlüğü, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak ölçülmüştür. Seçilen çözücülerde çözünürlük sonuçları, N,N- dimetilformamid> aseton> MeOH > 1,4-dioksan> 2-bütanon> EtOH > ACN> etil asetat> n- propanol> izopropil alkol> su> n - bütanol>toluen olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artırılmasıyla, çözücülerdeki tiyamfenikol çözünürlüğünün artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Cong vd, (2016) saf organik çözücülerde (MeOH, EtOH, n-propanol, izopropanol, toluen, etil asetat, ACN, aseton, sikloheksan ve 1,4-dioksan) 2-metil-6-nitroanilin'in katı-sıvı dengesini 101,2 kPa basınç altında T = 278.15–313.15 K sıcaklık aralığında izotermal doyma yöntemini kullanarak incelemişlerdir. 2-metil-6-nitroanilin'in çözünürlüğü yüksek performanslı bir sıvı kromatografisi ile belirlenmiştir. Standart çözünme entalpileri, (14.88 - 45.57) kJ mol aralığında değişmektedir ve hepsi pozitif olup, 2-metil-6-nitroanilin'in çözünme işlemi endotermiktir. Sıcaklığın artmasıyla, seçilen çözücülerde 2-metil-6-nitroanilin'in çözünürlüğü artmıştır. Belli bir sıcaklıkta, çalışılan çözücülerdeki çözünürlük değerleri 1,4-dioksan> aseton> etil asetat> ACN> toluen> n-propanol> EtOH >izopropanol> MeOH> sikloheksan olarak belirlenmiştir.

Kejian vd., (2014) tetranitrodimerlglikolurilin (TNDGU) çözünürlüğünü, atmosferik basınçta 293.15 K - 313.15 K sıcaklık aralığında EtOH, propanon, etiletanoat ve etan nitrilden oluşan saf çözücülerini kullanarak gravimetrik yöntemle araştırmıştır. TNDGU' nun seçilen çözücülerdeki çözünürlük sırası etanitril> etil etanoat $\approx$ propanon> EtOH olarak belirlenmiştir. TNDGU' nun çözünürlüğü sıcaklık artışı ile artmıştır. Her bir çözücü içindeki çözünme entalpisi de modifiye Van't Hoff

denklemine göre EtOH için 25.18 kJ. mol⁻¹, propanon için 41.26 kJ. mol⁻¹, etanoat için 34.70 kJ. mol⁻¹ ve etanitril için 36.33 kJ. mol⁻¹'dir olarak hesaplanmıştır.

Zhang vd., (2016) Dihidroksilamonyum 5,5'-bis (tetrazol) -1,1'-diolatın (TKX-50) çözünürlüğünü, etil asetat, EtOH, deiyonize su, dimetil fumarat (DMF), formik asit , toluen ve dimetil sülfoksit (DMSO) ile atmosferik basınçta, sıcaklık 293.15 ve 323.15 K arasında gravimetrik yöntemle gerçekleştirmiştir. Elde edilen çözünürlük sırası etil asetat < EtOH <toluen <deiyonize su <DMF <formik asit <DMSO'dur. Sonuç olarak TKX-50'nin DMSO'da en yüksek çözünürlükte ve etil asetatda en düşük çözünürlükte olduğu belirlenmiştir. TKX-50'nin çözünürlüğü, incelenen tüm çözücüler içinde sıcaklık arttıkça artmıştır.

Li vd., (2017) 2-metil-4-nitroanilinin, (etil asetat + MeOH), (etil asetat + EtOH), (etil asetat + n-propanol) ve (etil asetat + izopropanol) ikili çözücü karışımındaki çözünürlüğünü araştırmıştır. Atmosferik basınç altında 278.15-313.15 K arasındaki sıcaklıklarda çözünürlük, artan sıcaklık ve etil asetatın bileşimi ile artmaktadır. 2-metil-4-nitroanilinin, (etil asetat + metanol), (etil asetat + EtOH), (etil asetat + n-propanol) ve (etil asetat + izopropanol) dördü farklı ikili çözücü karışımı içindeki çözünürlüğü çeşitli bileşimlerle bulunmuştur. 2-metil-4-nitroanilin ilk önce tercih edilen alkol ile çözülmüş ve sonra tercih edilen etil asetat + alkol karışımlarında etil asetat ile çözülmüştür.

Wu vd., (2018) toltrazurilinin mol fraksiyon çözünürlüğünü su, EtOH, izopropil alkol, etil asetat, toluen, diklorometan, su + izopropil alkol ve etil asetat + izopropil alkoldeki mol fraksiyonu çözünürlüğünü, 283.15 K ile 323.15 K arasındaki sıcaklıkta izotermal doyma metodu ile ölçmüşlerdir. Çalışmada toltrazurilin çözünme sürecini ve çözücünün çözünürlük üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Saf çözücülerde, toltrazurilin çözünürlüğü artan sıcaklıkla artmış ve çözünürlük verilerinin sırası aşağıda verilmiştir; etil asetat (9.640×10^{-3} , 298.15 K)> diklorometan (6.103×10^{-3} , 298.15 K)> toluen (3.132×10^{-3} , 298.15 K)> EtOH (1.567×10^{-3} , 298.15 K)> izopropil alkol (0.9795×10^{-3} , 298.15 K)> su 0.01929×10^{-3} , 298.15 K). İkili karışımlarda, artan sıcaklık ve izopropil alkol ile çözünürlük artmakta yardımcı çözücü artışıyla azalmaktadır. Saf çözücülerde, toltrazurilinin çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

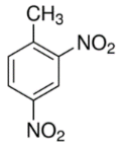
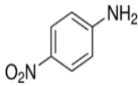
Deneysel çalışmalarda çözücü olarak EtOH, MeOH, ACN kullanılmıştır ve Merck firmasından temin edilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan çözücüler ve fizikokimyasal özellikleri.

Çözücüler	Molekül Formülü	Molekül Kütlesi (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)
EtOH	C ₂ H ₅ OH	46.07 g/mol	78.5	-114.5	789
MeOH	CH ₃ OH	32.04 g/mol	64.7	-97.6	792
ACN	CH ₃ CN	41.05 g/mol	81.6	-46	786

Çözünürlük çalışmalarında kullanılan nitroaromatik bileşikleri 2,4-DNT ve 4-NA Sigma/Aldrich'ten (Steinheim, Almanya) temin edilmiştir (Çizelge 3.2). Ultra saf su (18.2 MΩ- cm) MilliPore Milli- Q Gradient su arıtma sistemi (Billerica, MA, ABD) kullanılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan nitroaromatik bileşikler ve fizikokimyasal özellikleri.

Nitro Aromatik Bileşikler	Molekül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Sudaki Çözünürlük (mol/L)
2,4-Dinitrotoluen		182.13	300	71	1.52	0.01
4-Nitroanilin		138.12	332	146	1.4	0.01

3.2 Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalar VWR Ultrasonic Cleaner marka ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). 2,4-DNT ve 4-NA bileşiklerinin farklı sıcaklıktaki ve farklı karışımdaki çözünürlükleri incelenmiştir.



Şekil 3.1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan ultrasonik banyo.

3.3 Yöntem

Deneyisel çalışmaların dizaynı ve optimizasyonu için Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM- Response Surface Methodology) kullanılarak, Box-Behnken dizayn yöntemi seçilmiş ve deneyisel çalışmalar bu dizayn yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.

Farklı değişkenlerin (sıcaklık, zaman, çözücü türü ve yüzdesi) 2,4-DNT ve 4-NA bileşiklerinin çözünürlüğüne etkisi incelenmiş ve deneyler ultrasonik banyoda aşağıda açıklanan prosedüre göre gerçekleştirilmiştir.

Nitroaromatik bileşiklerden 0.2 g tartıldıktan sonra Çizelge 3.3'te belirtilen oranlarda çözücü-su karışımı eklenerek, belirlenen sıcaklık ve deney zamanında işlemler gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük işlemi sonunda çözünen kısım alınarak etüvde çözücüsü uzaklaştırılmış ve kalan katının tartımı alınmıştır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı kısım tartılarak (gravimetrik yöntem) çözünürlük hesaplamaları yapılmıştır.

3.4 Deneysel Dizayn ve Optimizasyon

2,4-Dinitrotoluen bileşiminin çözünürlüğü için deneysel dizayn oluşturulmasında Box-Behnken Dizayn yöntemi kullanılmıştır. Deneysel değişkenler ile seviyeleri Çizelge 3.3' te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. 2,4-DNT çözünürlüğüne etki eden bağımsız değişkenler için deneysel aralık ve seviyeler.

Değişkenler	Faktör	Aralık ve Seviye		
		-1	0	+1
Sıcaklık (°C)	X ₁	30	40	50
Zaman (saat)	X ₂	1	2	3
% Çözücü (mL)	X ₃	5	7.5	10

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \epsilon \quad (3.1)$$

Çizelge 3.4'te 2,4-DNT çözünürlüğü deneylerinde kullanılacak olan deneysel dizayn modeli gösterilmektedir. Bu deneysel dizayn yöntemine göre toplam 17 deney 3 tekrarlı olarak yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınarak yukarıda verilen lineer denklem oluşturulmuştur. Dizayn yöntemi Design Expert 9.0.1 programı kullanılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.4. 2,4-DNT ‘in deneysel dizayn modeli.

Standart	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
	A:Zaman (Saat)	B:Sıcaklık (°C)	C: % Çözücü (mL)
1	1	30	7.5
2	3	30	7.5
3	1	50	7.5
4	3	50	7.5
5	1	40	5
6	3	40	5
7	1	40	10
8	3	40	10
9	2	30	5
10	2	50	5
11	2	30	10
12	2	50	10
13	2	40	7.5
14	2	40	7.5
15	2	40	7.5
16	2	40	7.5
17	2	40	7.5

4-Nitroanilin bileşiğinin çözünürlüğü için deneysel dizayn oluşturulmasında Box-Behnken Dizayn yöntemi kullanılmıştır. Deneysel değişkenler ile seviyeleri Çizelge 3.5’ te gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. 4-NA çözünürlüğüne etki eden bağımsız değişkenler için deneysel aralık ve seviyeler.

Değişkenler	Faktör	Aralık ve Seviye		
		-1	0	+1
Sıcaklık (°C)	X ₁	30	40	50
Zaman (saat)	X ₂	1	2	3
% Çözücü (mL)	X ₃	5	7.5	10

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 +$$

$$\beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_{12} + \beta_{22} x_{22} + \beta_{33} x_{32} + \epsilon \quad (3.2)$$

Çizelge 3.6’da 4-NA için gerekli olan deneysel dizayn modeli gösterilmektedir. Bu deneysel dizayn yöntemine göre toplam 17 deney 3 tekrarlı olarak yapılmış ve elde

edilen sonuçların ortalaması alınarak yukarıda verilen lineer denklem oluşturulmuştur.

Çizelge 3.6. 4-NA ‘in deneysel dizayn modeli.

Standart	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
	A:Zaman (Saat)	B:Sıcaklık (°C)	C: % Çözücü (mL)
1	1	30	7.5
2	3	30	7.5
3	1	50	7.5
4	3	50	7.5
5	1	40	5
6	3	40	5
7	1	40	10
8	3	40	10
9	2	30	5
10	2	50	5
11	2	30	10
12	2	50	10
13	2	40	7.5
14	2	40	7.5
15	2	40	7.5
16	2	40	7.5
17	2	40	7.5

Deneysel dizayn modeline göre gerçekleştirilen çözünürlük deneyleri sonunda çözünmüş çözelti kısmı alınarak etüvde çözücüsü uzaklaştırılmış ve kalan katının tartımı alınmıştır. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak mol fraksiyon çözünürlük hesaplamaları aşağıda yer alan eşitliğe göre yapılmıştır.

$$X = \frac{\frac{m_3 - m_1}{M_1}}{\frac{m_3 - m_1}{M_1} + \frac{m_2 - m_1}{M_2}} \quad (3.3)$$

Eşitlikte x; mol fraksiyon çözünürlüğü, M_1 ; maddenin mol kütlesi, M_2 ; yardımcı çözücünün kütlesi + suyun kütlesi, m_1 ; ilk tartım (boş beher), m_2 ; ikinci tartım (boş beher + maddenin ağırlığı), m_3 ; son tartım (buharlaştırılan beher) olarak ifade edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

2,4-DNT bileşiğinin, EtOH-su, MeOH-su ve ACN-su karışımlarında farklı sıcaklık ve zamanda araştırılan mol fraksiyon çözünürlük değerleri Çizelge 4.1’ de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. 2,4-DNT için Box-Behnken deneysel dizayn ve mol fraksiyon çözünürlük sonuçları.

Deney No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Etki 1	Etki 2	Etki 3
	A:Zaman (Saat)	B:Sıcaklık (°C)	C: % Çözücü (mL)	Etanol	Metanol	Asetonitril
1	1	30	7.5	0.0024153	0.0019109	0.0017315
2	3	30	7.5	0.0029038	0.0022407	0.00204226
3	1	50	7.5	0.0051818	0.0042841	0.0041468
4	3	50	7.5	0.0055777	0.0047314	0.00438536
5	1	40	5	0.0029008	0.0021459	0.00184175
6	3	40	5	0.0032522	0.0026171	0.002405
7	1	40	10	0.0033134	0.002769	0.00234261
8	3	40	10	0.0035829	0.0029231	0.00252599
9	2	30	5	0.0021898	0.0017122	0.0013875
10	2	50	5	0.0044254	0.0037246	0.00325019
11	2	30	10	0.0027361	0.0021392	0.00188166
12	2	50	10	0.0050899	0.0043766	0.00388677
13	2	40	7.5	0.0032643	0.0024014	0.00212835
14	2	40	7.5	0.0032592	0.0026014	0.00216648
15	2	40	7.5	0.0031293	0.002567	0.00209345
16	2	40	7.5	0.0031521	0.0026979	0.0021584
17	2	40	7.5	0.0032512	0.0027697	0.00206311

Çizelge 4.1 incelendiğinde; 2,4-DNT’nin nitroaromatik bileşiğinin zaman, sıcaklık ve % çözücü miktarına bağlı olarak mol fraksiyonu çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir.

Deneysel dizayn çalışmaları sonucu elde edilen verilere göre deneylere etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması ve hipotez testlerinin kontrol edilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi ile yapılan etanol-su karışımındaki 2,4-DNT’nin mol fraksiyon çözünürlük çalışmalarından alınan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.2’ deki gibidir.

Çizelge 4.2. 2,4-DNT ‘nin mol fraksiyon çözünürlüğünün EtOH-su karışımındaki varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değer
Model	0	9	1.68E-06	81.95	< 0.0001
A-Zaman	2.83E-07	1	2.83E-07	13.82	0.0075
B-Sıcaklık	0	1	0	613.64	< 0.0001
C-% Çözücü	4.77E-07	1	4.77E-07	23.29	0.0019
AB	2.14E-09	1	2.14E-09	0.1046	0.7558
AC	1.68E-09	1	1.68E-09	0.0819	0.783
BC	3.49E-09	1	3.49E-09	0.1702	0.6923
A ²	2.23E-07	1	2.23E-07	10.89	0.0131
B ²	1.41E-06	1	1.41E-06	68.7	< 0.0001
C ²	1.35E-07	1	1.35E-07	6.59	0.0371
Artık	1.43E-07	7	2.05E-08		
Uyum Eksikliği	1.27E-07	3	4.22E-08	9.97	0.025
Teorik Hata	1.69E-08	4	4.23E-09		
Toplam	0	16			

R^2 : 0.9785 - $R^2_{düz}$: 0.8656 - CV%: 4.08 - Yeterli Kesinlik: 30.025

Varyans analizi verilerine göre 2,4-DNT için R^2 değeri 0.9785 ve düzeltilmiş R^2 değeri 0.8656 hesaplanmıştır. F değerinin 81.95’ten büyük olması ve P değerinin de 0.0001’den küçük olması deneysel parametrelerin etkin olduğunu belirtmektedir.

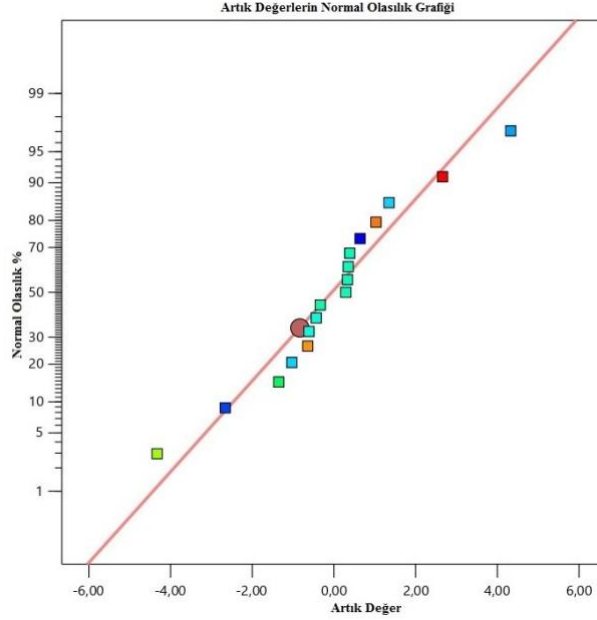
ANOVA’da yeterli kesinlik değerinin 4’ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri EtOH-su karışımında 30.025 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizayn çalışmalarına göre ortaya çıkan lineer denklem aşağıdaki gibidir.

$$Y = 0.00569374 - 0.00057869x_1 - 0.000341427x_2 + 0.000496718x_3 + 2.31475 \times 10^{-6}x_1x_2 - 8.194 \times 10^{-6}x_1x_3 + 1.1812 \times 10^{-6}x_2x_3 + 2.30223 \times 10^{-4}x_1^2 - 5.78213 \times 10^{-6}x_2^2 - 2.86584 \times 10^{-5}x_3^2 \quad (4.1)$$

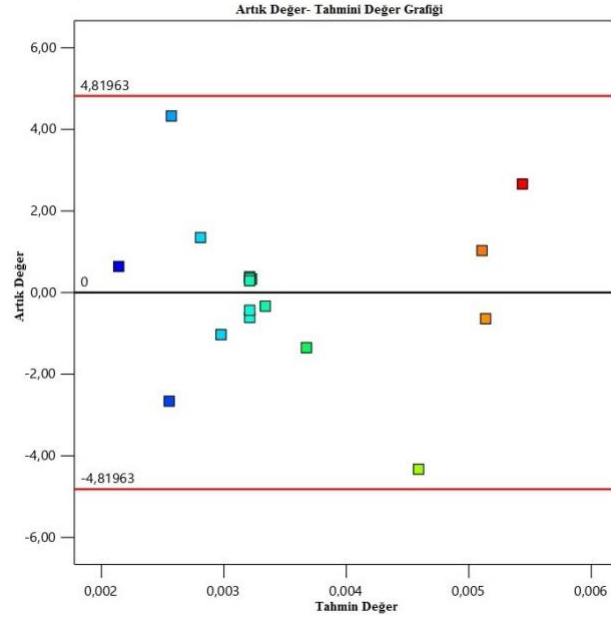
Bütün ANOVA değerleri göz önünde bulundurulduğunda kullanılan deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve deneysel parametrelerin 2,4-DNT’nin ultrasonik ortamda EtOH-su karışımındaki çözünürlüğü için önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin EtOH-su çözünürlük deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'teki grafikler ile gösterilmiştir.



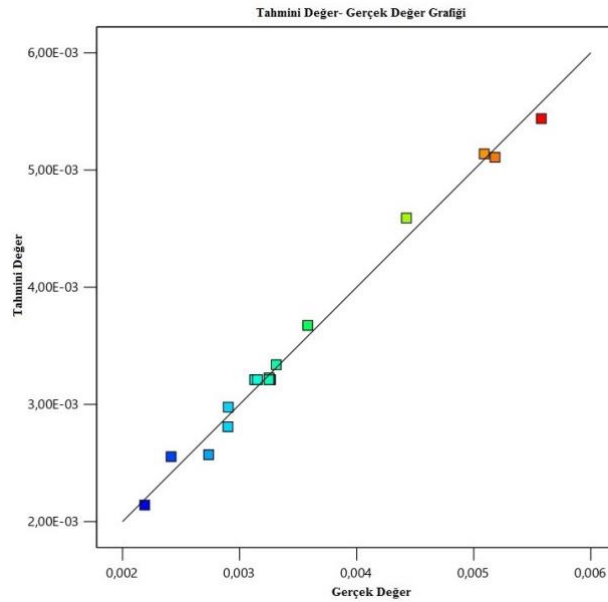
Şekil 4.1. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımında artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.1'deki artık değerlerin normal olasılık grafiği incelendiğinde, değerlerin kalibrasyon çizgisinin yakınında ve üzerinde olduğu, gerçek değerlerin normal dağılım izlediği görülmektedir. Bu da deneylerden alınan sonuçların iyi ve tutarlı olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.2. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımında artık değerlerin - tahmini değer grafiği.

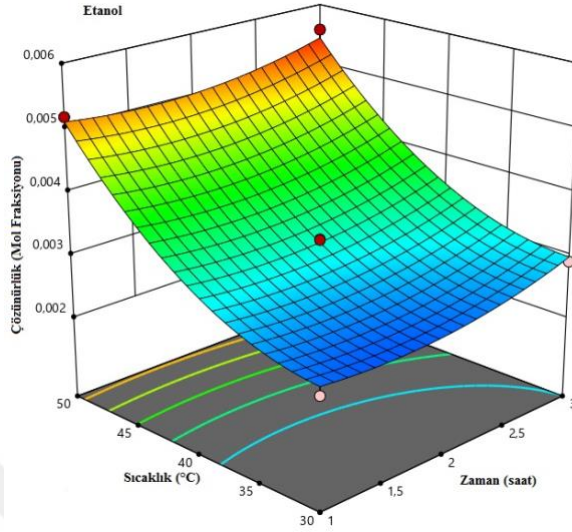
Şekil 4.2’ deki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerlerin sıfır çizgisine yakın olması sapmanın az olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.3. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımında tahmini değer – gerçek değer grafiği.

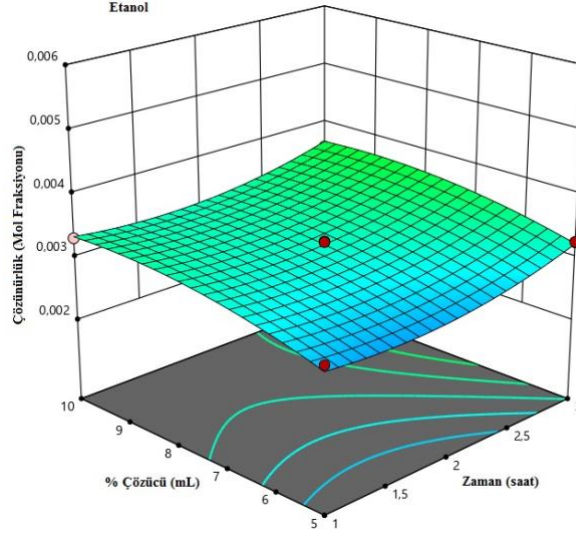
Şekil 4.3’ te gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı ve gerçek-tahmini değerlerin yaklaşık olarak tutarlı olduğu görülmektedir.

Etanol-su çözücü karışımı ile 2,4-DNT'nin ultrasonik ortamdaki çözünürlüğünde deneysel faktörlerin etkilerini belirlemek için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



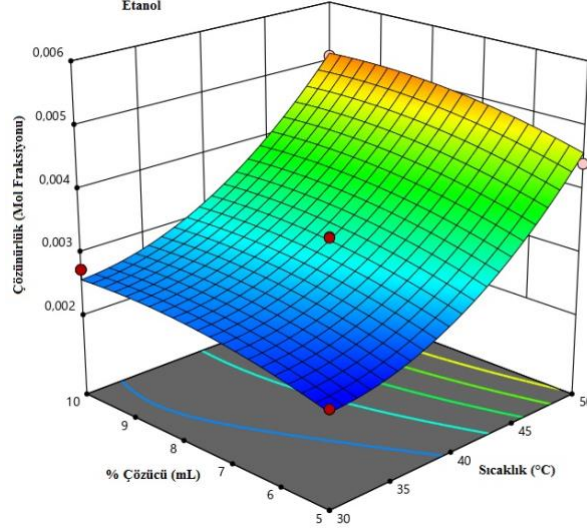
Şekil 4.4. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.

Şekil 4.4'te sıcaklık ve zaman faktörlerinin 2,4-DNT'nin mol fraksiyonu çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Çözücü miktarı sabit tutulup zaman ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.4' e göre EtOH-su karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyonu çözünürlüğü 0.00241'ten 0.00290'a bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00241'ten 0.00518'e arttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak EtOH-su karışımında deney zamanı ve sıcaklık, karışım miktarına göre olmasa da mol fraksiyon çözünürlüğe etki etmişlerdir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi, çözünürlük prosesinin endotermik olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.

Şekil 4.5’ te çözücü ve zaman faktörlerinin 2,4-DNT’nin çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmiştir. Sıcaklık sabit tutulup zaman ve % çözücü miktarı arttırıldığında çözünürlükte artış görülmektedir. Şekil 4.5’ e göre EtOH-su çözücü karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyonu çözünürlüğü 0.00290’ten 0.00325’e bir miktar artış göstermektedir. Aynı % çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00290’ten 0.00331’e arttığı tespit edilmektedir. Sonuç olarak EtOH-su karışımında mol fraksiyon çözünürlüğü % çözücü miktarının çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu belirtilmektedir. Burada çözücü miktarı arttıkça çözünürlüğün artmasının sebebi, su-EtOH çözücü karışımı ile 2,4-DNT karıştırıldıklarında çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşim sayesinde çözücü karışımının çözme gücü pozitif etkinlik göstermekte ve 2,4-DNT’nin mol fraksiyon çözünürlüğünde artış meydana gelmektedir.



Şekil 4.6. 2,4-DNT çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve sıcaklığın etkisi.

Şekil 4.6’ da çözücü ve sıcaklık faktörlerinin 2,4-DNT’nin çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmiştir. Zaman sabit tutulup çözücü miktarı ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış görülmektedir. Şekil 4.6’ ya göre EtOH-su karışımında mol fraksiyonu çözünürlüğüne % çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00218’ten 0.00273’a artış göstermektedir. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00218’ten 0.00442’e arttığı tespit edilmektedir. Sonuç olarak EtOH-su karışımında % çözücü ve sıcaklık faktörü mol fraksiyon çözünürlüğüne pozitif etki etmiştir. Sıcaklığın 2,4-DNT’nin mol fraksiyon üzerinde daha etkin bir parametre olduğu belirlenmiştir.

Metanol-su karışımındaki 2,4-DNT'nin mol fraksiyon çözünürlük çalışmalarından alınan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.3'deki gibidir.

Çizelge 4.3. 2,4-DNT 'nin mol fraksiyon çözünürlüğünün MeOH-su karışımındaki varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değer
Model	0	9	1.39E-06	74.22	< 0.0001
A-Zaman	2.46E-07	1	2.46E-07	13.09	0.0085
B-Sıcaklık	0	1	0	552.77	< 0.0001
C-% Çözücü	5.04E-07	1	5.04E-07	26.83	0.0013
AB	3.45E-09	1	3.45E-09	0.1837	0.6811
AC	2.51E-08	1	2.51E-08	1.34	0.2852
BC	1.27E-08	1	1.27E-08	0.6744	0.4386
A ²	1.01E-07	1	1.01E-07	5.38	0.0534
B ²	1.18E-06	1	1.18E-06	62.81	< 0.0001
C ²	9.31E-08	1	9.31E-08	4.96	0.0613
Artık	1.32E-07	7	1.88E-08		
Uyum Eksikliği	5.28E-08	3	1.76E-08	0.896	0.5166
Teorik Hata	7.86E-08	4	1.97E-08		
Toplam	0	16			

R²: 0.9763 - R²_{düz}: 0.9236 - CV%: 4.79 - Yeterli Kesinlik: 28.365

Varyans analizi verilerine göre 2,4-DNT için R²: 0.9763 olarak hesaplanmıştır. R² değerinin 1'e yakın olması iyi bir korelasyon sağlandığını göstermektedir. F değerinin 74.22'ten büyük olması ve P değerinin de 0.0001'den küçük olması deneysel faktörlerin önemli olduğunu göstermektedir.

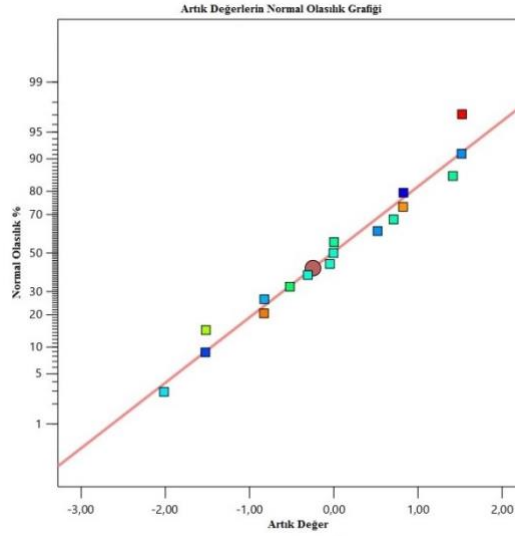
ANOVA'da yeterli kesinlik değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri MeOH-su için 28.365 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizayn çalışmalarına göre ortaya çıkan lineer denklem aşağıdaki gibidir.

$$Y = 0.00513245 - 0.000324215x_1 - 0.000332293x_2 + 0.000430647x_3 + 2.93725 \times 10^{-6}x_1x_2 - 3.1712 \times 10^{-5}x_1x_3 + 2.2509 \times 10^{-6}x_2x_3 + 0.000154964x_{12} + 5.29321 \times 10^{-6}x_{22} - 2.37906 \times 10^{-6}x_{32} + \varepsilon \quad (4.2)$$

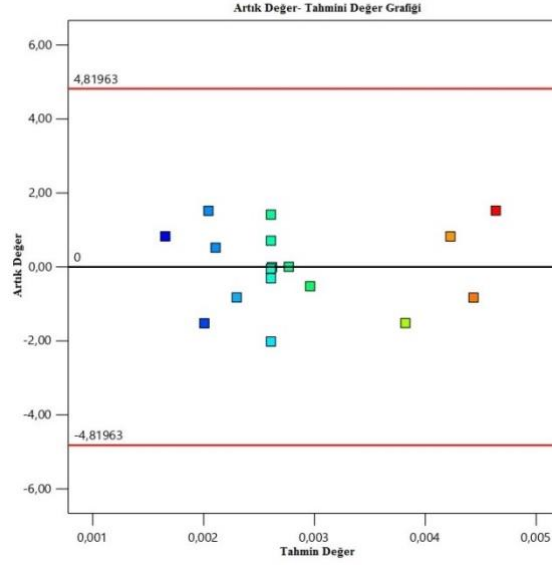
Bütün ANOVA değerleri göz önünde bulundurulduğunda kullanılan deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve deneysel parametrelerin 2,4-DNT'nin ultrasonik ortamda MeOH-su karışımındaki çözünürlüğü için önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin MeOH-su çözünürlük deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'daki grafikler ile gösterilmiştir.



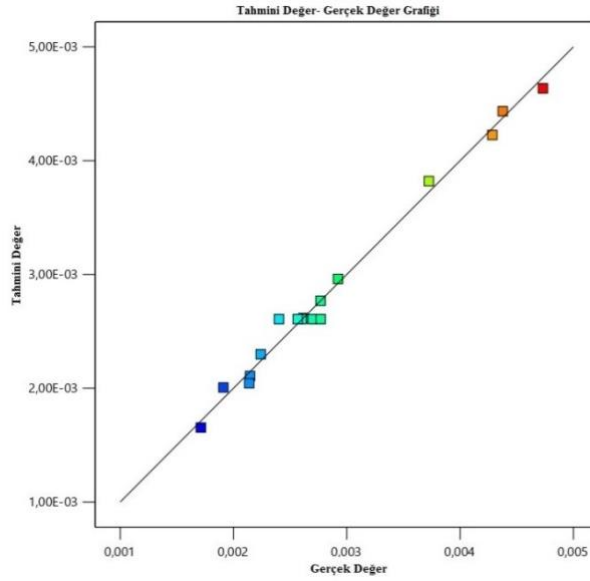
Şekil 4.7. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımında artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.7'deki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler ne kadar kalibrasyon çizgisine yakın ve üzerinde ise gerçek değerlerin o kadar normal dağılım izlediğini gösterir. Bu durum da deneylerden alınan sonuçların iyi olduğu anlamına gelmektedir ve Şekil 4.7' deki grafikte de değerlerin normal dağılım gösterdiği görölmektedir.



Şekil 4.8. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımında artık değerlerin - tahmini değer grafiği.

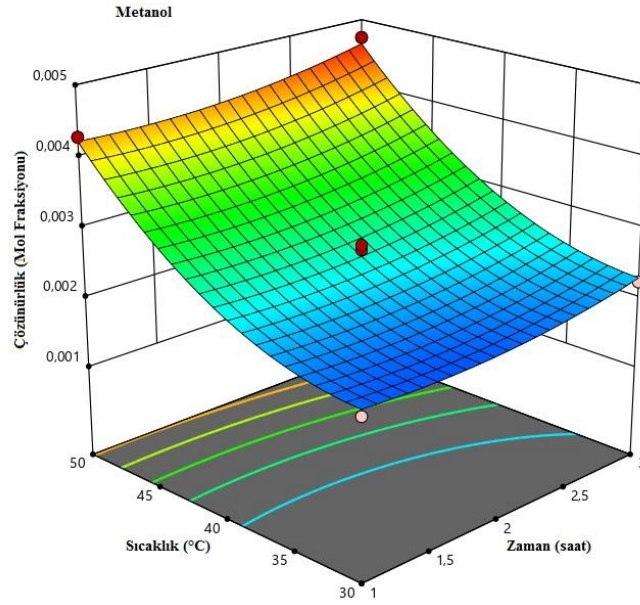
Şekil 4.8’ deki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerlerin sıfır çizgisine yakın bulunması sapmanın az olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.9. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımında tahmini değerlerin – gerçek değer grafiği.

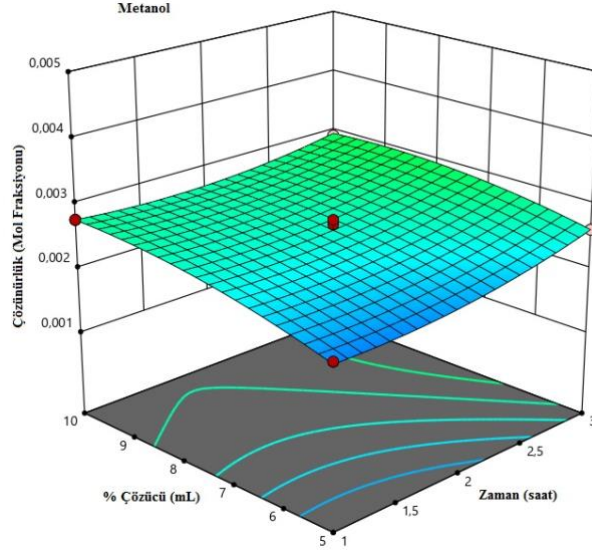
Şekil 4.9’ da gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı görülmektedir. Bu da gerçek ve tahmini değerlerin tutarlı olduğu anlamına gelmektedir.

MeOH-su çözücü karışımı ile 2,4-DNT'nin ultrasonik ortamdaki çözünürlüğü üzerine deneysel faktörlerin etkilerini göstermek için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.



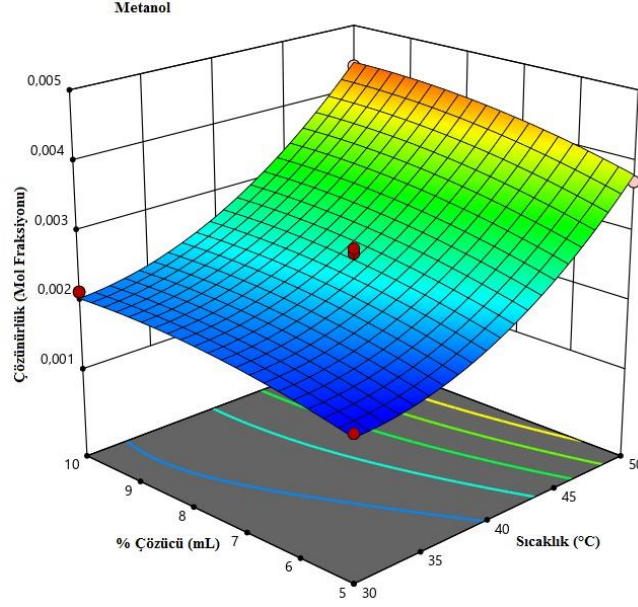
Şekil 4.10. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.

Şekil 4.10'da sıcaklık ve zaman faktörlerinin 2,4-DNT'nin çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmiştir. Şekil 4.10'a göre MeOH-su karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00191'ten 0.00224'a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklığın etkisine bakıldığında mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00191'ten 0.00428'e arttığı tespit edilmektedir. Sonuç olarak MeOH-su karışımında deney zamanı ve sıcaklık, karışım miktarına göre olmasa da mol fraksiyon çözünürlüğü etki etmişlerdir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi, çözünürlük prosesinin ekzotermik olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.11. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.

Şekil 4.11'deki çözücü ve zaman faktörlerinin çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. % çözücü miktarı ve zaman arttıkça çözünürlüğün arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 4.11'e göre MeOH-su karışımında deney incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünü 0.00214'ten 0.00261'a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde % çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00214'ten 0.00276'e arttığı tespit edilmektedir. Sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda MeOH-su karışımında çözücü ve zamanın negatif etkisine rağmen zamana göre % çözücü miktarının mol fraksiyon çözünürlükte daha etkin olduğu belirtilmektedir. Burada MeOH-su karışımındaki organik çözücü miktarının artması ve dolayısıyla dielektrik sabitinin kısmen azalması şeklinde belirtilmektedir.



Şekil 4.12. 2,4-DNT çözünürlüğünde MeOH-su karışımına çözücü ve sıcaklık etkisi.

Şekil 4.12'deki sıcaklık ve çözücü faktörlerinin çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. Zaman sabit tutulup % çözücü miktarı ve sıcaklık artırıldığında mol fraksiyon çözünürlükte artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.12'e göre MeOH-su karışımında % çözücü miktarının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü, 0.00171'ten 0.00213'a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00171'ten 0.00372'e arttığı tespit edilmektedir. Sonuçta MeOH-su karışımında sıcaklığın mol fraksiyon çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu belirtilmektedir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi MeOH-su çözücü karışımının çözünürlük prosesinin ekzotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 2,4-DNT ile MeOH-su karışımındaki çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşim sayesinde çözücü karışımının çözme gücü pozitif etkinlik göstermekte 2,4-DNT'nin mol fraksiyon çözünürlüğü artmaktadır.

Asetonitril-su karışımındaki 2,4-DNT'nin mol fraksiyon çözünürlük çalışmalarından alınan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.4'deki verilmiştir.

Çizelge 4.4. 2,4-DNT'nin mol fraksiyonu çözünürlüğünün ACN-su karışımındaki varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değer
Model	0	9	1.36E-06	65.99	< 0.0001
A-Zaman	2.10E-07	1	2.10E-07	10.2	0.0152
B-Sıcaklık	9.30E-06	1	9.30E-06	452.12	< 0.0001
C-% Çözücü	3.84E-07	1	3.84E-07	18.66	0.0035
AB	1.30E-09	1	1.30E-09	0.0633	0.8085
AC	3.61E-08	1	3.61E-08	1.75	0.227
BC	5.07E-09	1	5.07E-09	0.2465	0.6348
A ²	4.20E-07	1	4.20E-07	20.43	0.0027
B ²	1.72E-06	1	1.72E-06	83.47	< 0.0001
C ²	1.07E-07	1	1.07E-07	5.18	0.057
Artık	1.44E-07	7	2.06E-08		
Uyum Eksikliği	1.36E-07	3	4.55E-08	23.84	0.0052
Teorik Hata	7.63E-09	4	1.91E-09		
Toplam	0	16			

R^2 : 0.9734 - $R^2_{düz}$: 0.8225 - CV%: 5.75 - Yeterli Kesinlik: 26.897

Varyans analizi verilerine göre 2,4-DNT için R^2 : 0.9734 olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1' e yakın olması iyi bir korelasyon sağlandığını göstermektedir. F değerinin 65.99'ten büyük olması ve P değerinin de 0.0001'den küçük olması deneysel faktörlerin önemli olduğunu göstermektedir.

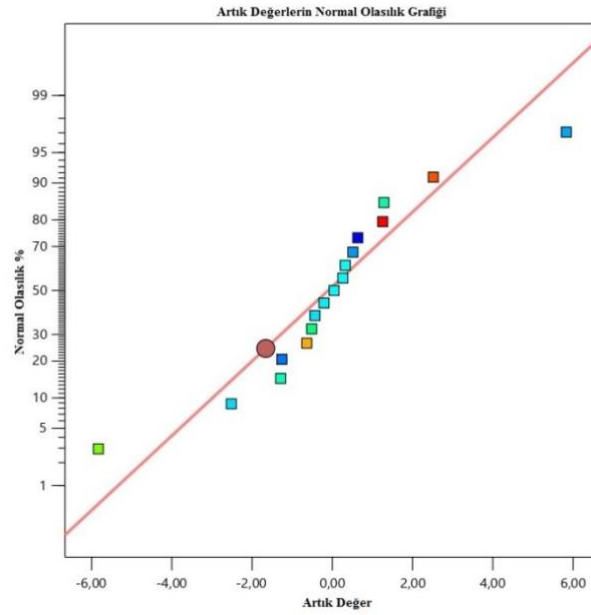
ANOVA'da yeterli kesinlik değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri ACN-su için 26.897 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizayn çalışmalarına göre ortaya çıkan lineer denklem aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
 Y = & 0.00659075 - 0.000744561 x_1 - 0.000410129 x_2 \\
 & + 0.000488321 x_3 - 1.805 \times 10^{-6} x_1 x_2 - 3.7987 \times 10^{-5} x_1 x_3 \\
 & + 1.4242 \times 10^{-6} x_2 x_3 + 0.000315914 x_{12} \\
 & + 6.38607 \times 10^{-6} x_{22} - 2.54457 \times 10^{-5} x_{32} + \varepsilon
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

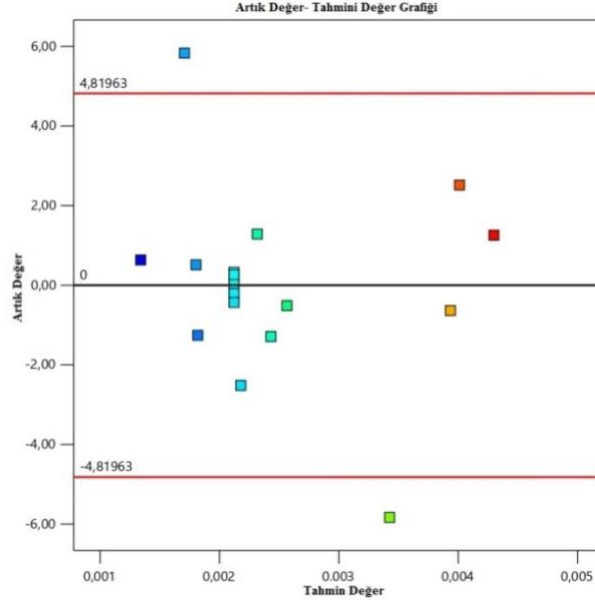
Bütün ANOVA değerleri göz önünde bulundurulduğunda kullanılan deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve deneysel parametrelerin 2,4-DNT'nin ultrasonik ortamda ACN-su karışımındaki çözünürlüğü için önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin ACN-su çözünürlük deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'teki grafikler ile gösterilmiştir.



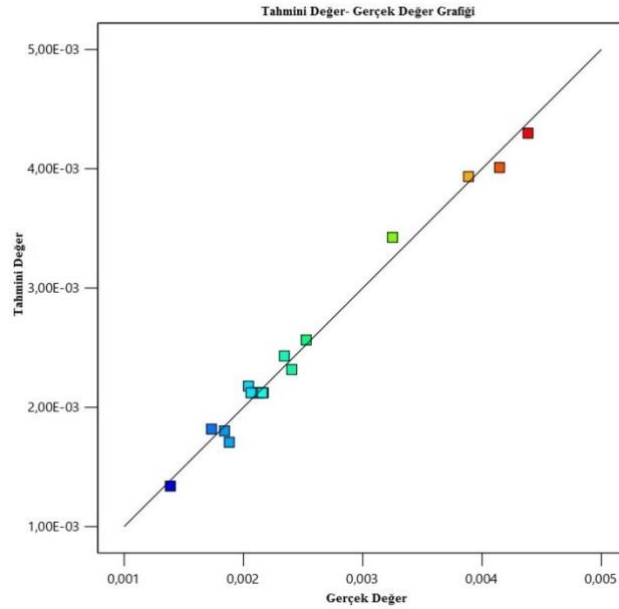
Şekil 4.13. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımında artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.13'deki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler kalibrasyon çizgisinin yakınında ve üzerindedir. Bu durum gerçek değerlerin normal dağılım izlediğini göstermektedir ve deneylerden alınan sonuçların iyi olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.14. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımında artık-tahmini değer grafiği.

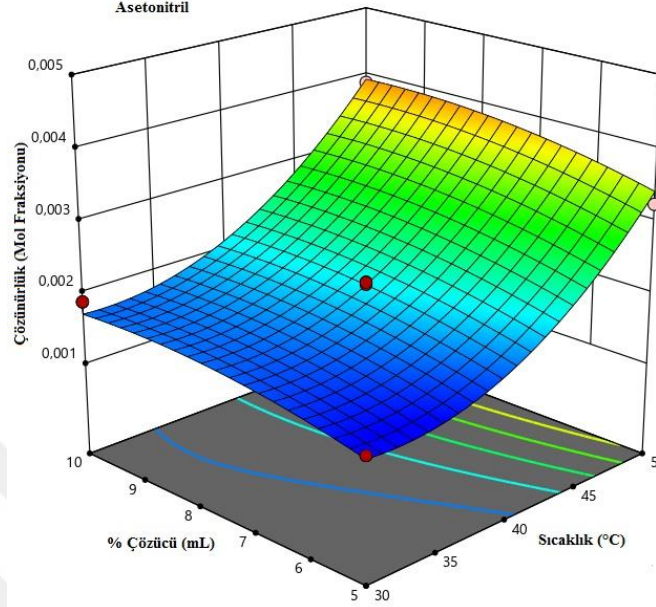
Şekil 4.14'teki artık değer – tahmini değer grafiğinde, değerlerin sıfır çizgisine yakın olması sapmanın az olduğu anlamına gelir.



Şekil 4.15. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımında tahmini-gerçek değer grafiği.

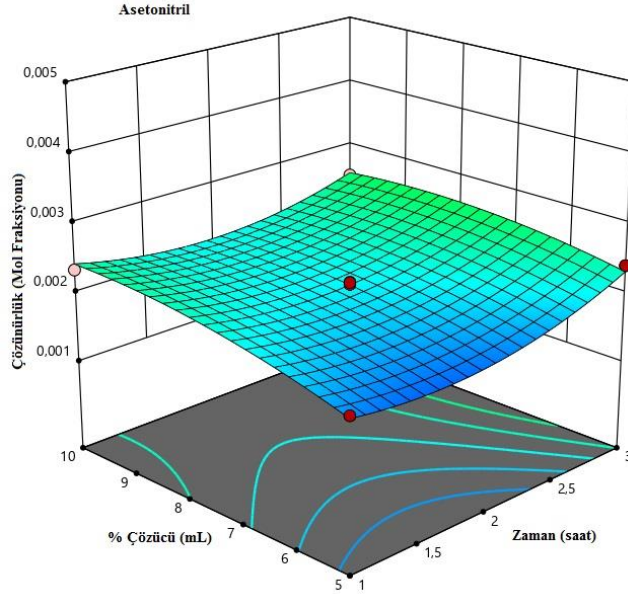
Şekil 4.15'te gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı ve gerçek-tahmini değerlerin tutarlı olduğu görülmektedir.

ACN-su çözücü karışımı ile 2,4-DNT 'nin ultrasonik ortamdaki çözünürlüğü üzerine deneysel faktörlerin etkilerini belirlemek için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’da verilmiştir.



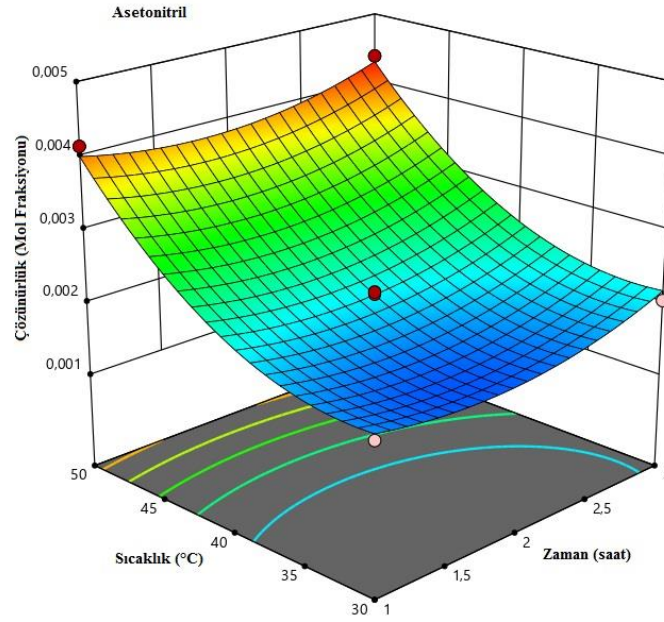
Şekil 4.16. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve sıcaklığın etkisi.

Şekil 4.16’de sıcaklık ve çözücü faktörlerinin 2,4-DNT’nin çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Zaman sabit tutulup çözücü miktarı ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.16’ya göre ACN-su karışımında % çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00241’ten 0.00290’a çok az bir miktar artış göstermiştir. Aynı şekilde zaman sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00241’ten 0.00518’e arttığı tespit edilmektedir. Deney sonucunda ACN-su karışımında mol fraksiyon çözünürlüğü sıcaklığın daha etkin olduğu belirtilmektedir. Ek olarak 2,4-DNT’de yer alan -NO₂ grubuyla su molekülü arasında ve ACN ile su bir araya geldiğinde çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşimler sayesinde 2,4-DNT’nin mol fraksiyon çözünürlüğü artmaktadır.



Şekil 4.17. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.

Şekil 4.17’de çözücü ve zaman faktörlerinin 2,4-DNT’nin çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmiştir. Çözücü miktarı ve zaman arttıkça çözünürlüğün arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.17’ye göre ACN-su karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü, 0.00184’ten 0.00240’a az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde zaman % çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00184’ten 0.00234’e arttığı tespit edilmektedir. Sonuç olarak 2,4-DNT’nin ACN-su çözücü karışımında % çözücü miktarı mol fraksiyon çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu belirtilmektedir. Burada çözücü miktarı arttıkça çözünürlüğün artmasının sebebi, su ile ACN karıştırıldıklarında çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşim çözünürlük prosesine etki etmektedir.



Şekil 4.18. 2,4-DNT çözünürlüğünde ACN-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.

Şekil 4.18’de sıcaklık ve zaman faktörlerinin 2,4-DNT’nin çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmiştir. Çözücü miktarı sabit tutulup zaman ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.18’e göre ACN-su karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünde, arttırıldığında 0.00173’ten 0.00204’a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00173’ten 0.00414’e arttığı tespit edilmektedir. Sonuçlara bakıldığında ACN-su çözücü karışımında deney zamanı ve sıcaklık, karışım miktarına göre olmasa da mol fraksiyon çözünürlüğe etki etmişlerdir.

4-NA bileşığının EtOH-su, MeOH-su ve ACN-su karışımlarından farklı sıcaklık ve zamandan araştırılan mol fraksiyon çözünürlük değerleri Çizelge 4.5'te belirtilmiştir.

Çizelge 4.5. 4- NA için Box-Behnken deneysel dizayn ve mol fraksiyon çözünürlük sonuçları.

Deney No	A:Zaman (Saat)	B:Sıcaklık (°C)	C: % Çözücü (mL)	Etanol	Metanol	Asetonitril
1	1	30	7.5	0.005739	0.006949	0.0074563
2	3	30	7.5	0.009042	0.009504	0.0099836
3	1	50	7.5	0.012682	0.014376	0.018211
4	3	50	7.5	0.017854	0.020975	0.023087
5	1	40	5	0.009142	0.011583	0.013511
6	3	40	5	0.012056	0.015814	0.0172443
7	1	40	10	0.013426	0.015513	0.0180034
8	3	40	10	0.01526	0.017884	0.0215366
9	2	30	5	0.008388	0.010794	0.0141573
10	2	50	5	0.016502	0.019019	0.022899
11	2	30	10	0.009488	0.011738	0.0144712
12	2	50	10	0.020868	0.023498	0.0281382
13	2	40	7.5	0.009129	0.011097	0.0140451
14	2	40	7.5	0.009117	0.010099	0.0141875
15	2	40	7.5	0.009094	0.011015	0.013849
16	2	40	7.5	0.009115	0.011759	0.0131336
17	2	40	7.5	0.009013	0.011343	0.014737

Sonuçlar incelendiğinde; 4-NA nitroaromatik bileşığının çözünürlüğünün zaman, sıcaklık ve çözücü miktarına bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir. Deneysel dizayn çalışmalarının sonuçlarına göre deneylere etki eden parametrelerin etki değerlerinin hesaplanması ve hipotez testlerinin kontrol edilmesi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi ile yapılan EtOH-su karışımındaki 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlük çalışmalarından ortaya çıkan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. 4-NA bileşiğinin EtOH-su karışımında çözünürlük varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Df	Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değer
Model	0.0003	9	0	49.77	< 0.0001
A-Zaman	0	1	0	38.21	0.0005
B-Sıcaklık	0.0002	1	0.0002	271.55	< 0.0001
C-% Çözücü	0	1	0	36.68	0.0005
AB	8.72E-07	1	8.72E-07	1.53	0.2566
AC	2.92E-07	1	2.92E-07	0.5101	0.4982
BC	2.67E-06	1	2.67E-06	4.66	0.0677
A ²	8.44E-07	1	8.44E-07	1.48	0.2638
B ²	0	1	0	23.54	0.0019
C ²	0	1	0	63.19	< 0.0001
Artık	4.00E-06	7	5.72E-07		
Uyum Eksikliği	4.00E-06	3	1.33E-06	608.9	< 0.0001
Teorik Hata	8.75E-09	4	2.19E-09		
Toplam	0.0003	16			

R^2 : 0.9648 - $R^2_{düz}$: 0.7543 - CV%: 6.56 - Yeterli Kesinlik: 25.715

Varyans analizi sonuçlarına göre 4-NA için R^2 : 0.9648 olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1' e yakın olması iyi bir korelasyon sağlandığını göstermektedir. F değerinin 49.77'den büyük olması ve P değerinin de 0.0001'den küçük olması deneysel faktörlerin önemli olduğunu göstermektedir.

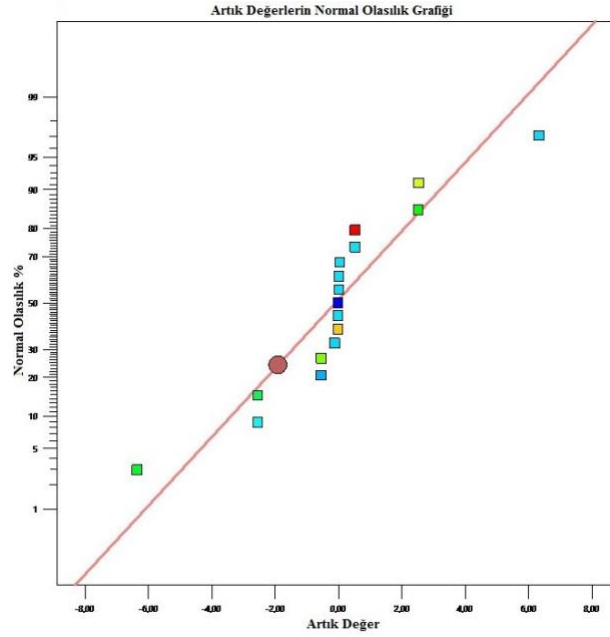
ANOVA' da yeterli kesinlik değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri EtOH-su 25.715 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizayn çalışmalarına göre ortaya çıkan lineer denklem aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} Y = & 0.0519875 - 0.00119636x_1 - 0.00132827 x_2 + 0.00747369x_3 \\ & + 4.67022 \times 10^{-5} x_1 x_2 - 0.000108021 x_1 x_3 \\ & + 3.26513 \times 10^{-5} x_2 x_3 + 0.000447798 x_{12} \\ & + 1.78824 \times 10^{-5} x_{22} + 0.000468762 x_{32} + \epsilon \end{aligned} \quad (4.4)$$

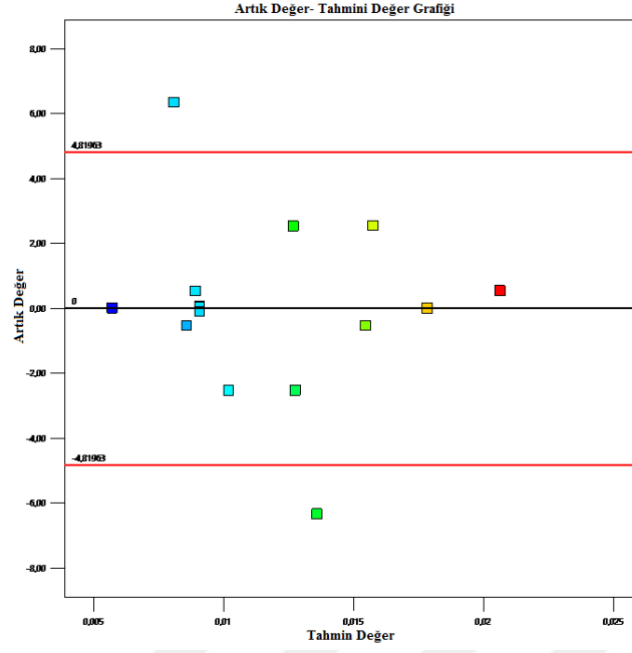
Bütün ANOVA değerleri göz önüne alındığında kullanılan deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve deneysel parametrelerin 4-NA'nın ultrasonik ortamda EtOH-su karışımındaki çözünürlüğü için önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin EtOH-su çözünürlük deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'deki grafikler ile gösterilmiştir.



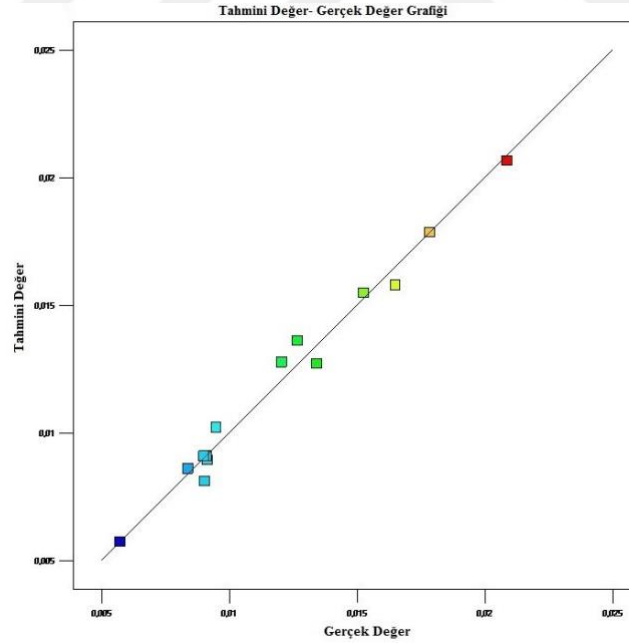
Şekil 4.19. 4-NA için EtOH-su karışımı artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.19'daki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler kalibrasyon çizgisinin yakınında ve üzerinde ise gerçekte değerlerin normal dağılım izlediğini ve aynı zamanda deneylerden alınan sonuçların tutarlı olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.20. 4-NA için EtOH-su karışımı artık değer-tahmini değer grafiği.

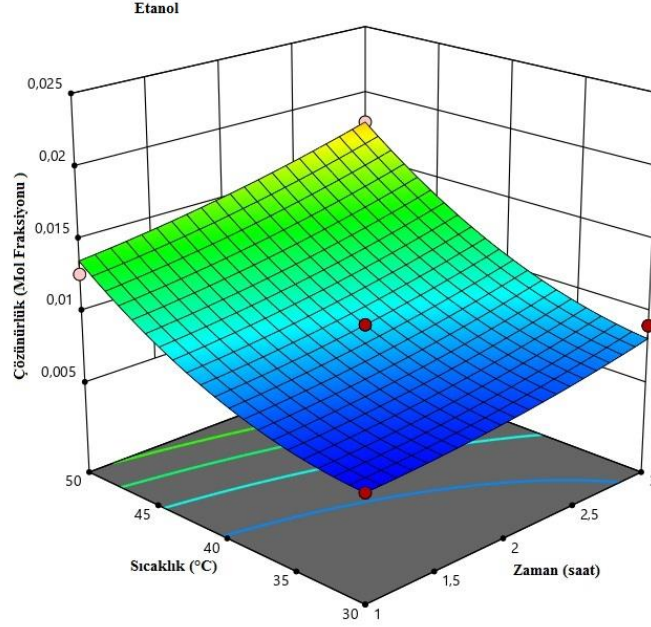
Şekil 4.20'deki artık değer-tahmini değer grafiğinde, değerlerin sıfır çizgisi yakınında bulunması sapmanın az olduğunu belirtmektedir.



Şekil 4.21. 4-NA için EtOH-su karışımı tahmini değer-gerçek değer grafiği.

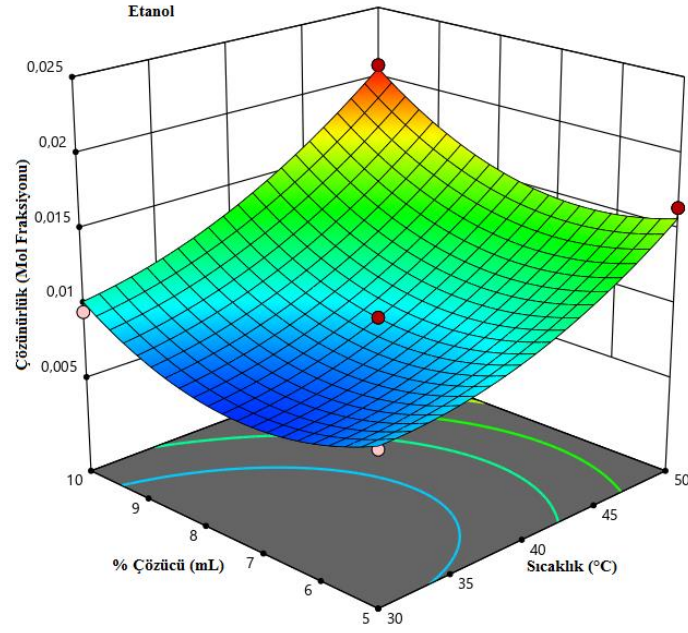
Şekil 4.21'de gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı ve değerlerin tutarlı olduğu gösterilmektedir.

EtOH-su çözücü karışımı ultrasonik ortamdaki çözünürlüğü üzerine deneysel faktörlerin etkilerini değerlendirmek için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’da verilmiştir.



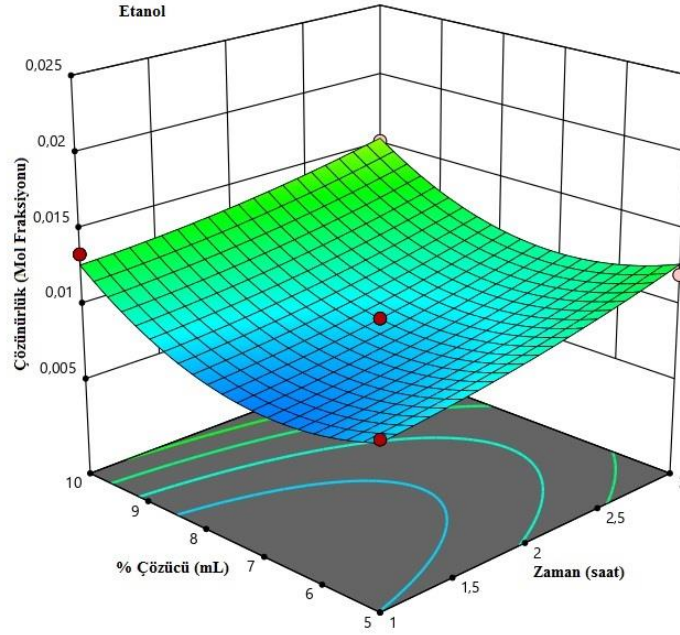
Şekil 4.22. 4-NA çözünürlüğünde EtOH-su karışımına sıcaklık ve zamanın etkisi.

Şekil 4.22’de sıcaklık ve zaman faktörlerinin 4-NA’nın çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmiştir. Çözücü miktarı sabit tutulup zaman ve sıcaklık artırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.22’ye göre EtOH-su karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü, 0.00573’ten 0.00904’a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde zaman ve çözücü miktarı sabit tutulup sıcaklık 30°C’den 50°C’a artırıldığında mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00573’ten 0.01268’e arttığı gözlemlenmektedir. Sonuçlar incelendiğinde 4-NA’nın EtOH-su karışımında deney zamanı ve sıcaklık, karışım miktarına göre olmasa da mol fraksiyon çözünürlüğüne etki etmişlerdir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi, EtOH-su karışımının ekzotermik olmasıdır.



Şekil 4.23. 4-NA çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve sıcaklığın etkisi.

Şekil 4.23'deki sıcaklık ve çözücü faktörlerinin çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. Zaman sabit tutulup çözücü miktarı ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.23'e göre EtOH-su karışımında % çözücü miktarı çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlük, 0.00838'ten 0.00948'a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00838'ten 0.01650'e arttığı gözlemlenmektedir. Sonuçta 4-NA'nın EtOH-su çözücü karışımında mol fraksiyon çözünürlüğünde sıcaklığın çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi, çözücü molekülünde ve 4-NA bileşiğinde EtOH-su bileşikleri karıştırıldıklarında molekülleri arasında hidrojen bağları oluşur. Karışım arasından hidrojen bağları oluşan etkileşimi arttırmakta ve mol fraksiyon çözünürlüğe pozitif etki etmektedir.



Şekil 4.24. 4-NA çözünürlüğünde EtOH-su karışımına çözücü ve zamanın etkisi.

Şekil 4.24'te çözücü ve zaman faktörlerinin 4-NA'nın çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Sıcaklık sabit tutulup çözücü miktarı ve zaman arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.24'e göre EtOH-su çözücü karışımında zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü, arttırıldığında 0.00914'ten 0.01205'a az bir miktar artış göstermektedir. Aynı çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.00914'ten 0.01342'e arttığı gözlemlenmektedir. Deneyin sonucunda EtOH-su karışımında zamana göre çözücü miktarının mol fraksiyon çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu belirtilmektedir. Burada çözücü miktarı arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi, 4-NA bileşiği ile EtOH-su karıştırıldıklarında molekülleri arasında hidrojen bağları oluşur. Çözücü karışımının çözme gücü pozitif etkinlik göstermekte ve 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlüğünde artış gözlemlenmektedir.

Metanol-su karışımındaki 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlük çalışmalarından ortaya çıkan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlüğün MeOH-su karışımındaki varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F-Değer	P-Değer
Model	0.0003	9	0	98.56	< 0.0001
A-Zaman	0	1	0	86.93	< 0.0001
B-Sıcaklık	0.0002	1	0.0002	529.38	< 0.0001
C-% Çözücü	0	1	0	45.68	0.0003
AB	4.09E-06	1	4.09E-06	11.45	0.0117
AC	8.65E-07	1	8.65E-07	2.42	0.1636
BC	3.12E-06	1	3.12E-06	8.75	0.0212
A ²	7.16E-07	1	7.16E-07	2	0.1998
B ²	9.18E-06	1	9.18E-06	25.7	0.0014
C ²	0.0001	1	0.0001	163.53	< 0.0001
Artık	2.50E-06	7	3.57E-07		
Uyum Eksikliği	1.00E-06	3	3.34E-07	0.8944	0.5172
Teorik Hata	1.50E-06	4	3.74E-07		
Toplam	0.0003	16			

R^2 : 0.9821 - $R^2_{düz}$: 0.9424 - CV%: 4.36 - Yeterli Kesinlik: 35.575

Varyans analizi verilerine göre 4-NA için R^2 : 0.9821 olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1' e yakın olması iyi bir korelasyon sağlandığını göstermektedir. F değerinin 98.56'dan büyük olması ve P değerinin de 0.0001'den küçük olması deneysel faktörlerin önemli olduğunu göstermektedir.

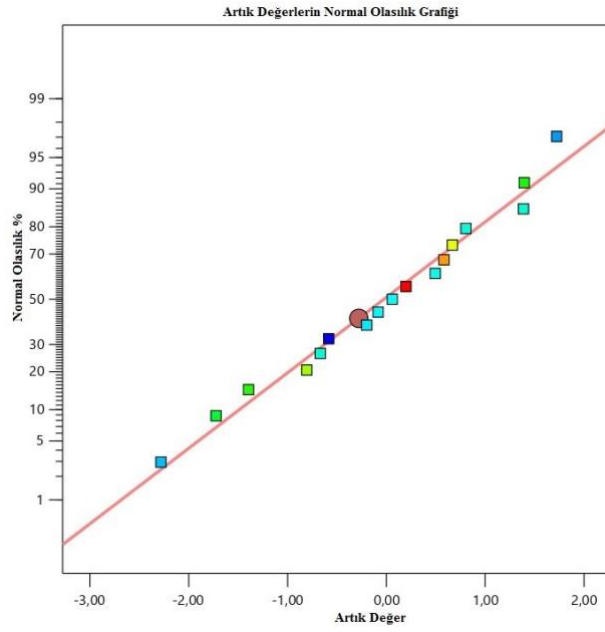
ANOVA'da yeterli kesinlik değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri MeOH-su için 35.575 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizayn çalışmalarına göre ortaya çıkan lineer denklem aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
 Y = & 0.0580812 - 0.0023278x_1 - 0.0011622x_2 - 0.00940768x_3 \\
 & + 0.000101078x_1x_2 - 0.00018596x_1x_2 + 3.535 \times 10^{-5}x_2x_3 \\
 & + 0.000412239x_{12} + 1.47619 \times 10^{-5}x_{22} + 0.000595779x_{32} \\
 & + \varepsilon
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

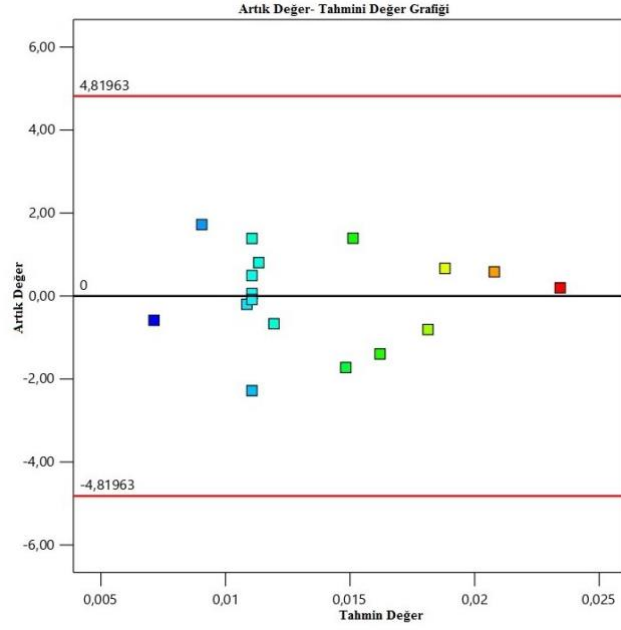
Bütün ANOVA değerleri göz önünde bulundurulduğunda kullanılan deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve deneysel parametrelerin 4-NA'nın ultrasonik ortamda metanol -su karışımındaki çözünürlüğü için önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin MeOH-su çözünürlük deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'deki grafikler ile gösterilmiştir.



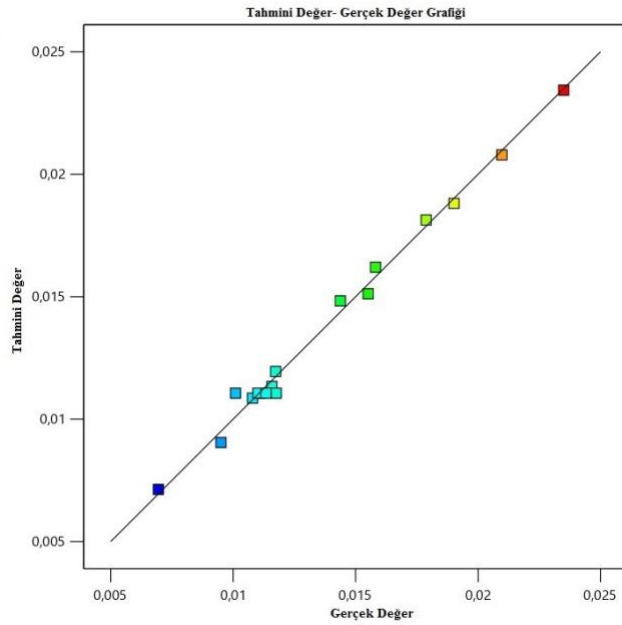
Şekil 4.25. 4-NA için MeOH-su karışımı artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.25'teki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde değerlerin kalibrasyon çizgisinin yakınında ve üzerinde olduğunu göstermekte ve gerçek değerlerin normal dağılım izlediğini ifade etmektedir. Deneylerden elde edilen sonuçların iyi ve tutarlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.26. 4-NA için MeOH-su karışımı artık değer-tahmini değer grafiği.

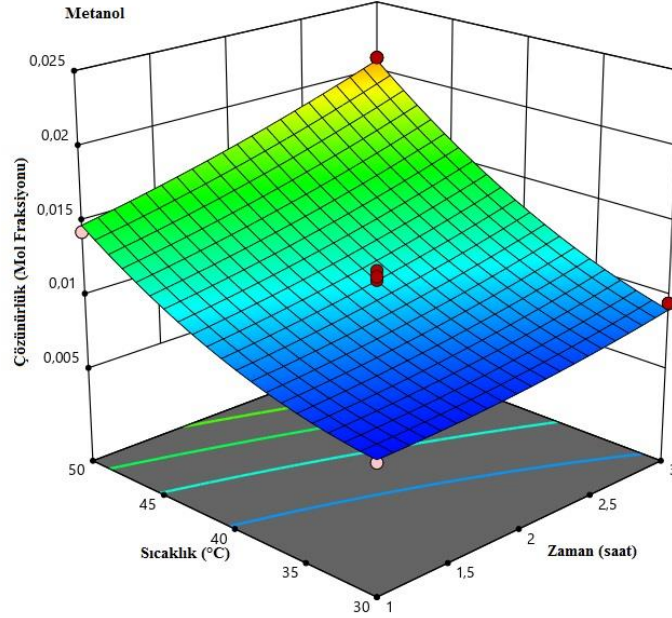
Şekil 4.26'daki artık değer – tahmini değer grafiğinde, sapmanın az olduğu değerlerin sıfır çizgisine yakın olmasını işaret etmektedir.



Şekil 4.27. 4-NA için MeOH-su karışımı gerçek değer-tahmini değer grafiği.

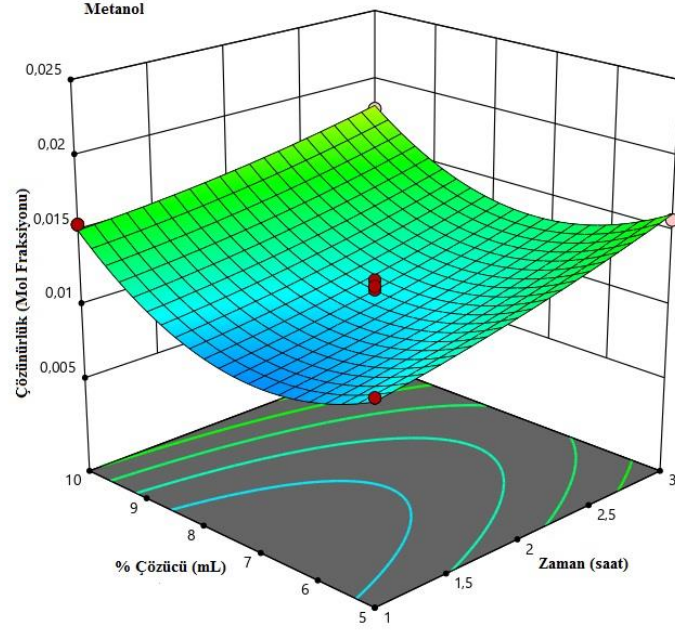
Şekil 4.27'de gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılım göstermediği ve değerlerin tutarlı olduğu görülmektedir.

Metanol-su ultrasonik ortamdaki çözünürlüğüne deneysel faktörlerin etkilerini incelemek için elde edilen verilerin 3 boyutlu grafikleri Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da verilmiştir.



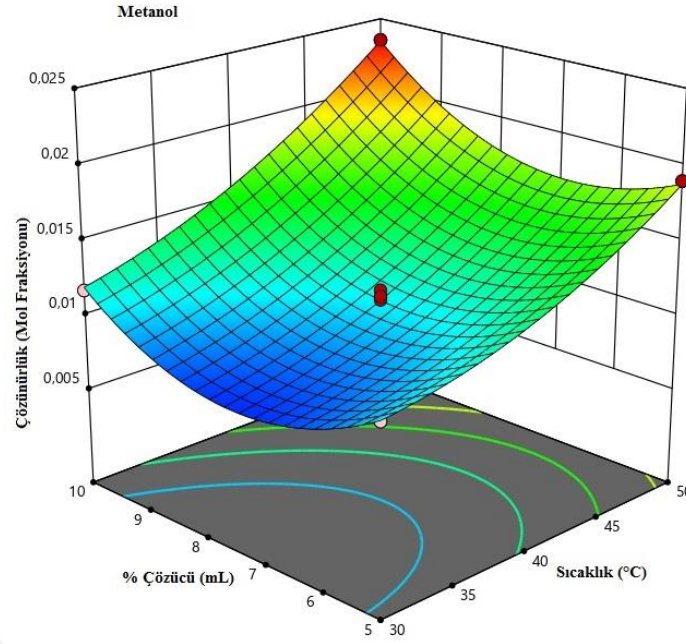
Şekil 4.28. 4-NA çözünürlüğünde MeOH-su karışımına sıcaklık ve zaman etkisi.

Şekil 4.28’deki sıcaklık ve zaman faktörlerinin çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. Çözücü miktarı sabit tutulup zaman ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.28’e göre MeOH-su karışımında deney zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü, 0.00694’ten 0.00950’a çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde zaman ve % çözücü miktarı sabit tutulup sıcaklık 30°C’den 50°C’a arttırıldığında mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00694’ten 0.01437’e arttığı gözlemlenmektedir. Sonuçlara bakıldığında 4-NA’nın MeOH-su karışımında deney zamanı ve sıcaklık, karışım miktarına göre olmasa da mol fraksiyon çözünürlüğe etki etmişlerdir.



Şekil 4.29. 4-NA çözünürlüğünde MeOH-su karışımına çözücü ve zaman etkisi.

Şekil 4.29’da çözücü ve zaman faktörlerinin 4-NA’nın çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Sıcaklık sabit tutulup çözücü miktarı ve zaman arttırıldığında mol fraksiyon çözünürlükte artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.29’a göre MeOH-su karışımında zamanının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.01158’den 0.01581’e çok az artış göstermektedir. Aynı şekilde % çözücü miktarı etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünü 0.01158’ten 0.015512’e çok az arttığı gözlemlenmektedir. Deneyler sonucunda 4-NA’nın MeOH-su karışımında çözücü ve zaman mol fraksiyon çözünürlüğü üzerinde daha etki ettiği gözlemlenmiştir. Burada çözücü miktarı arttıkça çözünürlüğün artmasının sebebi, MeOH-su karışımındaki organik çözücü miktarının artması ve dolayısıyla dielektrik sabitinin kısmen azalmasıyla mol fraksiyon çözünürlüğü artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.30. 4-NA çözünürlüğünde MeOH-su karışımına sıcaklık ve çözücü etkisi.

Şekil 4.30'daki sıcaklık ve çözücü faktörlerinin çözünürlük üzerine etkileri incelenmiştir. Zaman sabit tutulup % çözücü miktarı ve sıcaklık artırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmektedir. Şekil 4.30'a göre MeOH-su karışımında % çözücü miktarının çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünde 0.01079'ten 0.01173'e bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklığın etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.01079'ten 0.01901'ye arttığı gözlemlenmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda MeOH-su karışımında sıcaklığın çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu tespit edilmektedir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğünün artmasının sebebi çözünürlük prosesinin ekzotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 4-NA'da ile MeOH-su çözücü karışımındaki çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmakta ve çözücü gücü pozitif etkinlik gösterdiğinden 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlüğü artmaktadır.

Asetonitril-su karışımındaki 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlük çalışmalarından ortaya çıkan verilerin varyans analiz sonuçları Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 4-NA bileşiğinin ACN-su karışımında çözünürlük varyans analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Df	Ortalama Kareler	F-Değer	P-Değer
Model	0.0004	9	0	112.64	< 0.0001
A-Zaman	0	1	0	64.41	< 0.0001
B-Sıcaklık	0.0003	1	0.0003	640.64	< 0.0001
C-% Çözücü	0	1	0	61.52	0.0001
AB	1.38E-06	1	1.38E-06	3.3	0.112
AC	1.00E-08	1	1.00E-08	0.024	0.8813
BC	6.07E-06	1	6.07E-06	14.52	0.0066
A ²	2.86E-06	1	2.86E-06	6.85	0.0346
B ²	9.71E-06	1	9.71E-06	23.24	0.0019
C ²	0.0001	1	0.0001	195.85	< 0.0001
Artık	2.92E-06	7	4.18E-07		
Uyum Eksikliği	1.57E-06	3	5.23E-07	1.55	0.333
Teorik Hata	1.35E-06	4	3.38E-07		
Toplam	0.0004	16			

R^2 : 0.9843 - $R^2_{düz}$: 0.9361 - CV%: 3.94 - Yeterli Kesinlik: 42.506

Varyans analizi verilerine göre 4-NA için R^2 : 0.9843 olarak hesaplamalar yapılmıştır. R^2 değerinin 1' e yakın olması iyi bir korelasyon sağlandığını göstermektedir. F değerinin 112.64'den büyük olması ve P değerinin de 0.0001'den küçük olması deneysel faktörlerin önemli olduğunu göstermektedir.

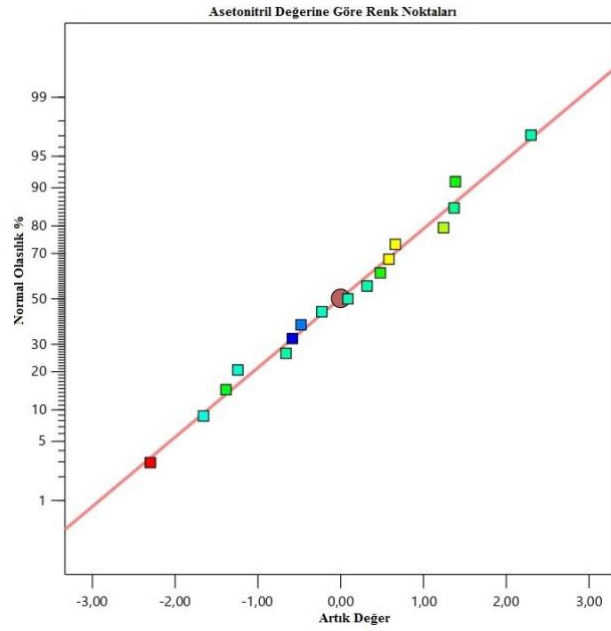
ANOVA'da yeterli kesinlik değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yeterli kesinlik değeri ACN-su için 42.506 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizayn çalışmalarına göre ortaya çıkan lineer denklem aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} Y = & 0.061651 + 0.00293222x_1 - 0.00112315x_2 - 0.0117916x_3 \\ & + 5.8718 \times 10^{-5}x_1x_2 - 2.001 \times 10^{-5}x_1x_3 + 4.9253 \times 10^{-5}x_2x_3 \\ & + 0.000824285x_{12} + 1.51831 \times 10^{-5}x_{22} + 0.000705227x_{32} \\ & + \varepsilon \end{aligned} \quad (4.6)$$

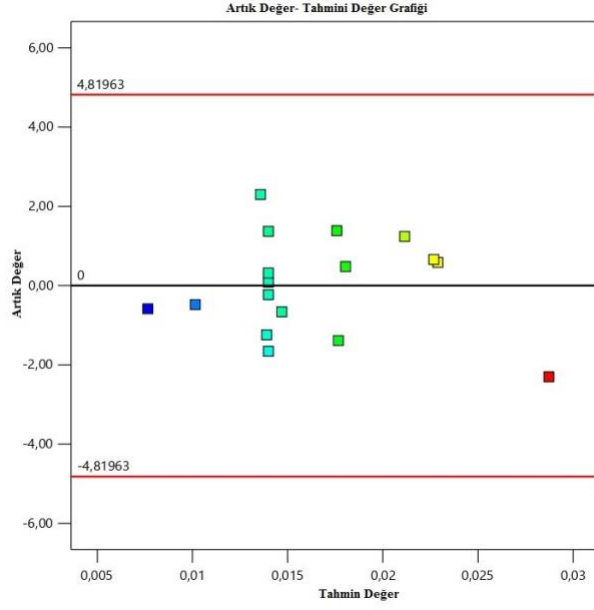
Bütün ANOVA değerleri göz önünde bulundurulduğunda kullanılan deneysel dizayn modelinin uygun olduğu ve deneysel parametrelerin 4-NA'nın ultrasonik ortamda asetonitril-su karışımındaki çözünürlüğü için önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Box-Behnken deneysel dizayn yönteminin ACN-su çözünürlük deneyleriyle uyumlu olduğu aşağıda verilen Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'teki grafikler ile gösterilmiştir.



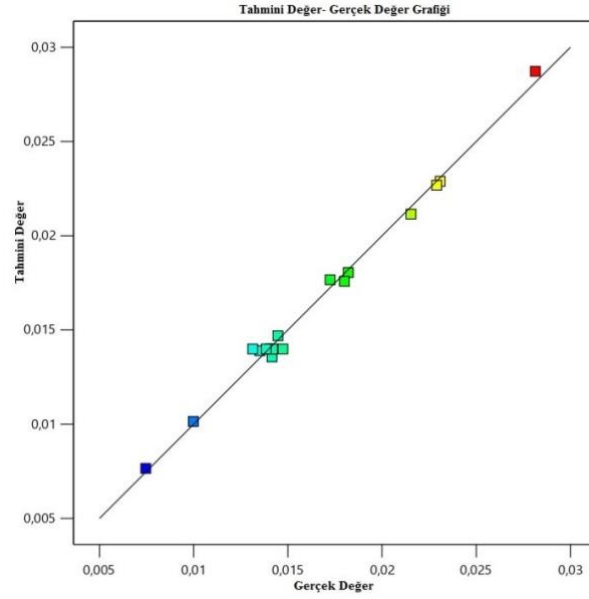
Şekil 4.31. 4-NA için ACN-su karışımı artık değerlerin normal olasılık grafiği.

Şekil 4.31'deki artık değerlerin normal olasılık grafiğinde, değerler kalibrasyon çizgisine yakın veya çizginin üzerindedir. Bu grafikte gerçek değerlerin normal dağılım izlediği görölmüş ve deneylerden alınan sonuçların tutarlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.32. 4-NA için ACN-su karışımı artık değer-tahmini değer grafiği.

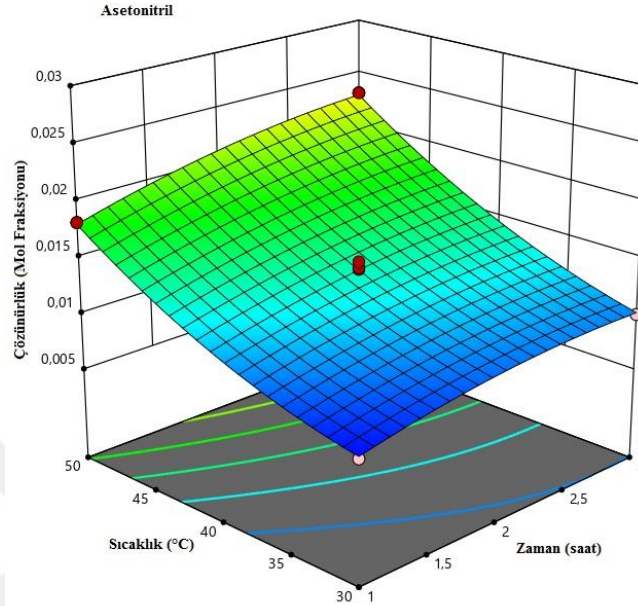
Şekil 4.32'deki artık değer-tahmini değer grafiğinde, değerlerin sıfır çizgisi yakınında olması sapmanın az olduğunu belirtmektedir.



Şekil 4.33. 4-NA için ACN-su karışımı tahmini değer-gerçek değer grafiği.

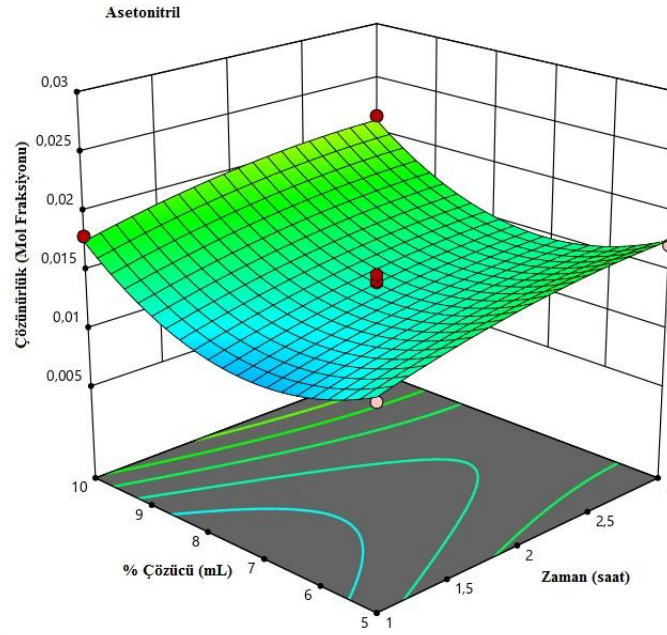
Şekil 4.33'te gerçek ve tahmini değerlerin çok fazla dağılmadığı ve gerçek-tahmini değerlerin tutarlı olduğu görülmektedir.

Ultrasonik ortamda elde edilen ACN-su çözünürlüğünde deneysel faktörlerin etkilerini belirlemek için çizilen 3 boyutlu grafikler Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da verilmiştir.



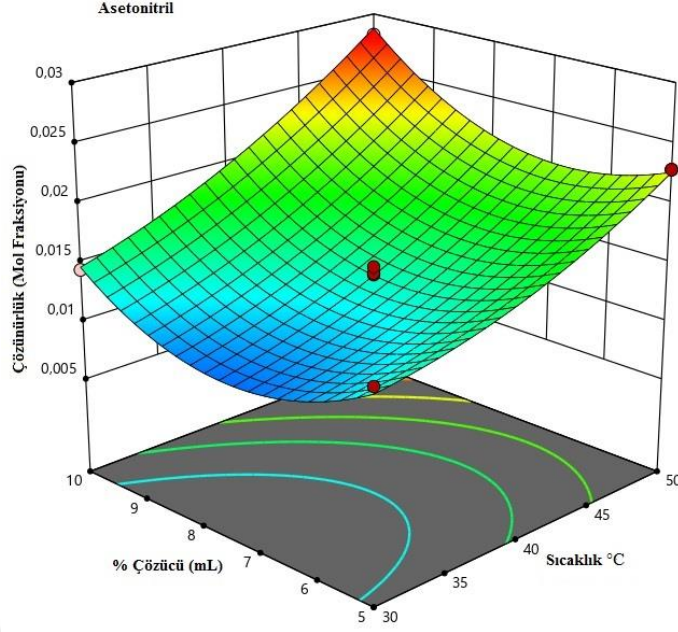
Şekil 4.34. 4-NA çözünürlüğünde ACN-su karışımına sıcaklık ve zaman etkisi.

Şekil 4.34’te sıcaklık ve zaman faktörlerinin 4-NA’nın çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Çözücü miktarı sabit tutulup zaman ve sıcaklık artırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.34’e göre ACN-su çözücü karışımında zamanın çözünürlük üzerine etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünde, 0.00745’den 0.00998’e bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde sıcaklık etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğünün 0.00745’den 0.01821’ye arttığı gözlemlenmektedir. Sonuçlar incelendiğinde ACN-su çözücü karışımında sıcaklık ve zaman faktörünün pozitif etki ettiği ve sıcaklığın mol fraksiyon çözünürlüğü çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğün artmasının sebebi, 4-NA’da yer alan $-NO_2$ grubuyla su molekülü arasında ve ACN-su bir araya geldiğinde çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşimler sayesinde çözücü karışımının çözme gücü pozitif etkinlik göstermekte ve 4-NA’nın mol fraksiyon çözünürlüğü artmaktadır.



Şekil 4.35. 4-NA çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve zaman etkisi.

Şekil 4.35'te çözücü ve zaman faktörlerinin 4-NA'nın çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Sıcaklık sabit tutulup çözücü ve zaman arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.35'e göre ACN-su karışımında zamanının çözünürlük üzerine etkisine bakıldığında mol fraksiyon çözünürlüğü 0.01351'den 0.01724'e çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde % çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.01351'den 0.01800'ya arttığı gözlemlenmektedir. Deney sonucunda ACN-su çözücü karışımında % çözücü miktarının çözünürlük üzerinde daha etkin olduğu belirtilmektedir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğün artmasının sebebi, çözünürlük prosesinin endotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Ek olarak 4-NA'da yer alan $-NO_2$ grubuyla su molekülü arasında ve ACN ile su bir araya geldiğinde çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşimler sayesinde çözücü karışımının çözme gücü pozitif etkinlik göstermekte ve 4-NA'nın mol fraksiyon çözünürlüğü artmaktadır.



Şekil 4.36. 4-NA çözünürlüğünde ACN-su karışımına çözücü ve sıcaklık etkisi.

Şekil 4.36’te çözücü ve sıcaklık faktörlerinin 4-NA’nın çözünürlüğü üzerine etkileri incelenmektedir. Zaman sabit tutulup çözücü ve sıcaklık arttırıldığında çözünürlükte artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.36’ya göre ACN-su karışımında çözücü miktarının etkisi incelendiğinde mol fraksiyon çözünürlüğü 0.01415’ten 0.01447’e çok az bir miktar artış göstermektedir. Aynı şekilde zaman incelendiğinde sıcaklık mol fraksiyon çözünürlüğü 0.01415’ten 0.02289’e arttığı gözlemlenmektedir. Sonuçta ACN-su karışımında % çözücü miktarına göre sıcaklığın mol fraksiyon çözünürlüğü üzerinde daha etkin olduğu belirtilmektedir. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğün artmasının sebebi, çözünürlük prosesinin endotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Ek olarak 4-NA’da yer alan $-NO_2$ grubuyla su molekülü arasında ve ACN-su karışımındaki çözücü-çözücü molekülleri arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu etkileşimler sayesinde çözücü karışımının çözme gücü pozitif etkinlik göstermekte ve 4-NA’nın mol fraksiyon çözünürlüğü artmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Nitroaromatik bileşikler, patlayıcı, boya ve pestisit üretimi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitroaromatik bileşiklerin kararlı yapısı, kolay bozulamaz oluşu, bu bileşikleri endüstriyel alanda değerli kılsa da, çevresel ortamda bulunduğu tehlikeli sonuçlar doğurmaktadır. Nitroaromatik bileşiklerin doğada gitgide birikmesi sonucunda çevreye ve özellikle sucul ortama etki ettiği ve bundan dolayı bu ortamlardan giderilmesi için çözünürlüklerinin detaylıca araştırılması gerekmektedir.

2,4-DNT ve 4-NA nitroaromatik bileşiklerinin mol fraksiyon çözünürlükleri ultrasonik ortamda farklı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mol fraksiyon çözünürlüklerinin optimum şartlarının belirlenmesinde ve deneysel dizaynında Design Expert 9.0.6 program kullanılmıştır.

Normal şartlarda 2,4-DNT bileşiğinin mol fraksiyon çözünürlük değeri 2.67×10^{-5} iken EtOH-su, MeOH-su, ACN-su karışımları çözücü olarak kullanıldığında mol fraksiyon çözünürlük değerleri sırasıyla 3×10^{-3} , 3.16×10^{-3} ve 2.67×10^{-3} olarak belirlenmiştir. 4-NA bileşiğinin normal şartlarda mol fraksiyon çözünürlük değeri 9.44×10^{-5} iken yapılan çalışmalarda EtOH-su, MeOH-su, ACN-su karışımları çözücü olarak kullanıldığında mol fraksiyon çözünürlük değerleri sırasıyla 2.63×10^{-2} , 2.97×10^{-2} ve 8.77×10^{-2} olarak belirlenmiştir.

2,4-DNT bileşiği için optimum koşullar hesaplandığında, 50°C sıcaklıkta 3 saatte % 9.144 ml çözücü değerlerinde maksimum mol fraksiyonu çözünürlüğü elde edilmiştir. MeOH-su karışımı ekzotermik, EtOH-su çözücü karışımı ekzotermik ve ACN-su karışımı endotermik olduğundan mol fraksiyon çözünürlük sıralaması MeOH>EtOH>ACN şeklindedir.

4-NA bileşiği için optimum koşullar hesaplandığında, 49.98°C sıcaklıkta 2.249 saatte % 9.934 ml çözücü değerlerinde maksimum mol fraksiyon çözünürlüğü elde edilmiştir. MeOH-su karışımı ekzotermik, EtOH-su çözücü karışımı ekzotermik ve ACN-su karışımı endotermik olduğundan mol fraksiyon çözünürlük sıralaması ACN>MeOH>EtOH şeklindedir.

Yapılan alışmalar sonucunda sıcaklık arttıa mol fraksiyon çözünürlüğü arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık deneysel faktörler arasında en etkin olmakla birlikte yardımcı çözücü ve zaman faktörlerinin de mol fraksiyon çözünürlüğünde etkili olduğu tespit edilmiştir.

İlerideki çalışmalarda farklı çözücü türleriyle, farklı çözücü miktarları ve yüksek sıcaklıkta daha detaylı çözünürlük çalışmaları yapılabileceğı ve daha verimli sonuçlar elde edileceğı öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) ., 1998. Profile for 2,4- and 2,6- dinitrotoluene. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services.
- Amago, T., 2001. Sizing optimization using response surface method in FOA, R ve D Review of Toyota CRDL, 37, 1, 1-7.
- Andaç, Özlem., 2002. Ultrases Dalgalarının Zeolit A Sentezi Üzerindeki Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Anabilim Dalı, İstanbul.
- Antony, J., 2003. Desing of Experiments for Engineers and Scientists, Elsevier Science ve Technology, ISBN: 0750647094, 190.
- ATSDR., 1998. Toxicological Profile for 2,4-Dinitrotoluene and 2,6-Dinitrotoluene, Washington, DC: U.S. Public Health Service, 11, 2012.
- Banga, J. R., Balsa-Canto, E., Moles, C. G., Alonso, A. A., 2003. Improving food processing using modern optimization methods, Trends Food Sci and Tech, 14, 131-144.
- Baş, C., 2010. Cevap Yüzeyi Tasarımları ve Sinir Ağları Yaklaşımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstatistik Anabilim Dalı, Ankara.
- Baş, D., ve Boyacı, İ.H., 2007. Modeling and optimization, Usability of response surface methodology, Journal Food Engineering, 78, 836-845.
- Bay, W., 1991. Biodegradation of 2,4-Dinitrotoluene by a Pseudomonas sp, Appl Environ Microbiol, 57, 3200–3205.
- Box, G. E. P., ve Draper, N. R., 1987. Wiley series in probability and mathematical statistics, Empirical Model-Building and Response Surfaces, Wiley, 424.
- Brereton, R. G., 2003. Chemometrics-Data analysis fort he laboratory and chemical plant, JohnWiley ve Sons Ltd., Sussex-England.
- Bucher, C., ve Most. T., 2008. A comparison of approximate response functions in structural reliability analysis, Probabilistic Engineering Mechanics, 23, 154-163.
- Cong, Y., Wang, J., Du, C., Han, S., ve Zhao, H., 2016. Solubility and solution thermodynamics of 2-methyl-6-nitroaniline in ten organic solvents at elevated temperatures, Journal of Chemical Thermodynamics, 101, 180–189.
- Dükkancı, M., ve Gündüz, G., 2006. Ultrasonic degradation of oxalicacid in aqueous solutions, Ultrasonics Sonochemistry, 13, 6, 517–522.

- Eren, İ., 2004. Patateslerin osmotik dehidrasyonunun response surface metodu kullanılarak optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, Türkiye.
- Farooqi, Z. H., Khalid, R., Begum, R., Farooq, U., Wu, Q., Wu, W., Naseem, K., 2019. Facile synthesis of silver nano particles in a crosslinked polymeric system by in situ reduction method for catalytic reduction of 4-nitroaniline, *Environmental Technology (United Kingdom)*, 40, 15, 2027–2036.
- Fuchs, B. F. J., 2002. Ultrasonic Cleaning, *Fundamental Theory and Application, What is Ultrasonics Shock*, 1–14.
- Gautam, S., Kamble, S. P., Sawant, S. B., ve Pangarkar, V. G., 2005. Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation, *Chemical Engineering Journal*, 110, 1–3, 129–137.
- George, A. Olah., 2005. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KGaA, Weinheim, 44, 2636 –2639.
- Gomes, A. M., ve Malcata, F. X., 1998. Development of probiotic cheese manufactured from goat milk: response surface analysis via technological manipulation, *Journal of dairy science*, 81, 6, 1492-1507.
- Group, F., 2012. *Sonochemistry for Sustainability, Handbook on Applications of Ultrasound*, ISBN: 978-1-4398-4206-5, 744.
- Han, S., 2008. *In Situ Bioremediation and Natural Attenuation of Dinitrotoluenes and Trinitrotoluene*, PhD. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 262.
- Hartter, D. R., 1985. The use and importance of nitroaromatic chemicals in the chemical industry, *Toxicity of nitroaromatic compounds*, Washington, 1-13.
- Hasmann, F.A., Cortez, D.V., Junior, A. P., ve Roberto, I. C., 2003. Optimization of β -xylosidase recovery by reversed micelles using response surface methodology, *Electronic Journal of Biotechnology*, 6, 2, 153-160.
- Hinkelmann, K., ve Kempthorne, O., 2005. *Design ve Analysis of Experiments*, Vol. Advanced Experimental Design, Wiley-Interscience, New York, 780.
- Ishihara, Yoshimi., Jiro, Takano., Takashi, Yasuoka., ve Shunmei, Mitsuzawa., 1995. Department of Chemistry, School of Science, Tokai University, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Japan, 259-12.
- John, Burke., 2011. *Handbook for Critical Cleaning: Cleaning agents and systems, Solvent and Solubility*, Oakland Museum of California, 560, 95-113.
- Ju, Kou-San., ve Parales, Rebecca, E., 2010. Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation, 74, 250–272.

- Kanışkan, Nevin., 1999. Çözünürlük ve çözünürlüğe etki eden faktörler Anadolu Üniversitesi Yayınları Açık Öğretim Fakültesi Yayınları, 598, 223-242.
- Kannan, G. K., Nimal, A. T., Mittal, U., Yadava, R. D. S., ve Kapoor, J. C., 2004. Adsorption studies of carbowaxcoated surface acoustic wave (SAW) sensor for 2,4-dinitro toluene (DNT) vapour detection, *Sensors and Actuators, Chemical*, 101, 3, 328–334.
- Kaymaz, I., ve Mc, Mahon,. C.A., 2005. A response surface method based on weighted regression for structural reliability analysis, *Probabilistic Engineering Mechanics*, 20, 1, 11-17.
- Kejian, Cui., Yumei, Yang., Zihui, Meng., Guangrui, Xu., Zhibin, Xu., ve Min, Xue., 2014. Solubility of Tetranitrodimerglycoluril (TNDGU) in Different Solvents at Temperatures between 293.15 K and 313.15 K, 59, 2620-2622.
- Kong, M., ve Lee, J., 2006. A Generalized Response Surface Model with Varying Relative Potency for Assessing Drug Interaction, *Biometrics*, 62, 986-995.
- Köksoy, O., 2001. Taguchi ve Cevap Yüzeyi Felsefelerinin Birleştirilmesi: Problem ve Çözüm Teknikleri, Hacettepe Üniversitesi.
- Körbahti, B. K., Aktas, N. ve Tanyolaç A., 2007. Optimization of electro chemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 1-2, 83-90.
- Küce, P., 2010. 2,4-Dinitrotoluen'in Bir *Arthrobacter chlorophenilus* Suşu ile Biyodegradasyonu ve İlgili Katabolik Genlerin FISH Tekniği İle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi.
- Lazic, Z. R., 2004. Design of Experiments in Chemical Engineering Wiley-VCH Verlag GmbH-Co, KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-31142-4, 157-162.
- Levsen, K., Mussmann, P., Berger- Preiss, E., Preiss, A., Volmer, D., ve Wunsch G., 1993. Analysis of nitroaromatic and nitramines in ammunition waste water and in aqueous samples from for merammunition plantsan dother militarysites, *ActaHydrochimica et Hydrobiologica*, 21, 3, 153-156.
- Li, Zhao., Y., Cong, Y., Li, C., Du, C., ve H., 2017. Solubility and preferential solvation of 2-methyl-4-nitroaniline in mixed solvents of ethylacetate (methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 113, 71–80.
- Madaj, R., Kalinowska, H., ve Sobiecka, E., 2016. Utilisation of nitrocompounds, *Biotechnology and Food Science*, 80, 2, 63–73.
- Mason, T. J., ve Cintas, P., 2002. Sonochemistry, In *Handbook of Green Chemistry and Techonology*, Oxford University Press, 372-396.

- Meral, Raciye., ve Kanberoğlu, Gülşah Saydan., 2012. Tahıllardan Etanol Üretimi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2, 3, 61-68.
- Montgomery, D.C., 2001. Design ve Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, Inc, 5th Edition, USA, ISBN: 0-471-31649-0.
- Montgomery, D.C., 2005. Design ve Analysis of Experiments, 6th. John Wiley and Sons, 21, 197–201.
- Muluk, F.Z., Toktamış, Ö., Kurt, S., ve Karaağaoğlu, E., 2009. Hicks, C.R., Deney Düzenlemede istatistiksel Yöntemler, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornava, İzmir, 2.Baskı, 267.
- Myers, R. H., ve Montgomery, D.C., 2016. Response Surface Methodology, Processand Product Optimization Using Designed Experiments, 4th Edition, ISBN: 978-1-118-91601-8, 856.
- Phelan, J. M., ve Barnett, J. L., 2001. Solubility of 2,4-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene in water, Journal of Chemical and Engineering Data, 46, 2, 375–376.
- Prak, Luning D. J. L., 2007. O’Sullivan, D. W. Solubility of 2,4- dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene in seawater, Journal of Chemical and Engineering Data, 51, 448–450.
- Reimers, J. R., ve Hall, L. E., 1999. The solvation of acetonitrile, Journal of the American Chemical Society, 121, 15, 3730–3744.
- Ronald, J., Jim, C., Shirley, F., ve Kristien, E., 1991. Biodegradation of 2,4-Dinitrotoluene by a Pseudomonas sp, International, Menlo Park, California, 94025, 32403-60012.
- Savjani, K. T., Gajjar, A. K., ve Savjani, J. K., 2012. Drug Solubility: Importanceand Enhancement Techniques, Isrn Pharmaceutics, 195727, 1–10.
- Seedher, N., ve Kanojia, M., 2009. Co-solvent solubilization of somepoorly-soluble antidiabetic drugs, Pharmaceutical Development and Technology, 14, 2, 185–192.
- Seymour, J. D., Wallace, H. C., ve Gupta, R. B., 1997. Sonochemical reactions at 640 kHz using an efficientre actor, Oxidation of potassiu miodide, Ultrasonics Sonochemistry, 4, 4, 289–293.
- Sun, J. H., Sun, S. P., Fan, M. H., Guo, H. Q., Qiao, L. P., ve Sun, R. X., 2007. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process, Journal of Hazardous Materials, 148, 1–2, 172–177.
- Şehirlioğlu, A.K., 1997. Ürün ve süreç kalitesini iyileştirmede kullanılan istatistiksel modelleme teknikleri üzerine bir araştırma, 362.

- Şirvancı, M., 1997. Kalite için Deney Tasarımı, Literatür Yayınları, 110.
- Tania, P., ve Deborah, J. S., 2002. An annotated bibliography of application papers using certain classes of fractional factorial and related designs, *Journal of Statistical Planning and Inference*, 106, 245 – 269.
- Thompson, D., 1982. Response Surface Experimentation, *Journal of Food Processing and Preservation*, 6, 155-188.
- Tiwari, B. K., 2015. Ultrasound: A clean, green extraction technology, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100–109.
- Turan, M. D., ve Altundoğan, H. S., 2011. Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) Kullanımı, *Madencilik*, 50, 11-23.
- Van, Eldik., Rudi, Hubbard., ve Colin, D., 1996. *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions*, John Wiley ve Sons, New York, ISBN: 978-0-471-16561-3, 576.
- Wakisaka, A., Komatsu, S., ve Usui, Y., 2001. National Institute for Resources and Environment, Onogawa 16-3, Tsukuba, Ibaraki, 305- 8569, Japan, Ibaraki University, Bunkyo 2-1-1, Mito, Ibaraki, 310-8512.
- Walter, M., ve Ramaley, L., 1973. Purification of Acetonitrile, *Analytical Chemistry*, 45, 1, 165–166.
- Wu, Y., Wu, J., Cheng, L., ve Wang, J., 2018. Solubility of Toltrazuril and the Effect of a Cosolvent, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63, 12, 4468–4474.
- Wypych, G., 2001. *Handbook of Solvents*, ChemTec Publishing and William Andrew Publishing, Toronto, New York, 1675.
- Yin, Y., ve Carter, C.W., 1996. Incomplete factorial and response surface methods in experimental design: yield optimization of TRNA Trp from in vitro T7 RNA polymer asetran scription, *Oxford University Press Nucleic Acids Research*, 1996, 24, 7, 1279–1286.
- Zhang, Chunyuan., Jin, Shaohua., Chen, Shusen., Zhang, Yan., Qin, Liang., Wei, Xiaochun., ve Shu, Qinghai., 2016. Solubilities of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate in Various Pure Solvents at Temperatures between 293.15 and 323.15 K, 61, 5, 1873-1875.
- Zhao, Li, X., Wu, M., Cong, Y., Du, C., ve H., 2017. Solubility Modeling and Mixing Thermodynamics of Thiamphenicol in Water and Twelve Neat Organic Solvents from T = (278.15 to 318.15 K), *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62, 10, 3534–3541.
- Zheng, K., Zhang, T. C., Lin, P., Han, Y. H., Li, H. Y., Ji, R. J., ve Zhang, H. Y., 2015. 4-Nitroaniline Degradation by TiO₂ Catalyst Doping with Manganese,

Journal of Chemistry, Department of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, 211167, 6.

URL-1<https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Solubility#cite_ref-hill_5-0>,
Erişim Tarihi: 2.1.2019.

URL-2<<https://www.lifepersona.com/the-6-factors-affecting-solubility-main>>,
Erişim Tarihi: 10.5.2019.

URL-3<<https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/solubility-and-pressure/>> Erişim Tarihi:11.10.2019.

URL-4<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8461#section=Preventive>>,
Erişim Tarihi: 10.12.2019.

URL-5<<https://cameochemicals.noaa.gov/browse/react>>, Erişim Tarihi: 10.11.2019.

URL-6<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-nitroaniline>>,
Erişim Tarihi: 10.12.2019.

URL-7<[http://www.turkchem.net/ultrasonik-temizleme-teknigi-ve-uygulama-
alanlari.html](http://www.turkchem.net/ultrasonik-temizleme-teknigi-ve-uygulama-alanlari.html)>, Erişim Tarihi: 7.12.2019.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Tuğba ABLAK
E-posta adresi : tugba.ablak@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, 2010-2014
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, 2017-2020

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Aksaray Halk Sağlığı Müdürlüğü / Yaz Stajı
2. Kimya Öğretmeni /Aksaray Çözüm Özel Öğretim Kursu 2018-2019
3. Kimya Öğretmeni /Aksaray Akıl Küpü Özel Öğretim Kursu 2019-Devam Ediyor