

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**BİYOATIKLAR İLE Cu(II), Pb(II) VE Zn(II) GİDERİMİNDE
MEKANOKİMYASAL ÖN İŞLEMİN ETKİSİ: KİNETİK,
TERMODİNAMİK VE OPTİMİZASYON**

ELİF CERRAHOĞLU KAÇAKGİL

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BİYOATIKLAR İLE Cu(II), Pb(II) VE Zn(II) GİDERİMİNDE
MEKANOKİMYASAL ÖN İŞLEMİN ETKİSİ: KİNETİK,
TERMODİNAMİK VE OPTİMİZASYON

ELİF CERRAHOĞLU KAÇAKGİL

Prof.Dr. Deniz BİNGÖL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Ümüt AY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof.Dr. Sevil VELİ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof.Dr. Abdil ÖZDEMİR
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi

Doç.Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.02.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez kapsamında, sınır değerlerin üzerinde insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla tarımsal atıklar olan mısır koçanı ve zeytin çekirdeğinin adsorpsiyon potansiyellerinin mekanokimyasal ve reaktifli (sitrik asit) mekanokimyasal modifikasyon yöntemleri ile artırılması yenilikçi bir yaklaşım olarak sunuldu. Çalışmanın amacı doğrultusunda, hem modifikasyon hem de adsorpsiyon koşullarının eniyileştirilmesi sağlandı.

Bu tez çalışmasının her aşamasında derin bilgi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olup her türlü desteği ve olanağı sağlayan değerli danışman hocam Prof.Dr. Deniz BİNGÖL'e çok kıymetli emekleri için şükranlarımı ve saygılarımı sunarım.

Doktora sürecindeki önerileri ve tüm destekleri için kıymetli hocalarım Prof.Dr. Sevil VELİ, Doç.Dr. Ümit AY ve Doç.Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'a teşekkür ederim.

Yoğun doktora sürecinde desteğini esirmeyen değerli arkadaşım Seda ÇETİNTAŞ'a, anlayış ve destekleri ile yanımda olan adını yazamadığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sadece tez sürecinde değil hayatımın her aşamasında özverilerini esirgemeyip sabır, anlayış ve destekleri ile yanımda olan babam Mustafa Kemal CERRAHOĞLU'na, annem Emel CERRAHOĞLU'na, eşim Kıvanç KAÇAKGİL'e, kardeşlerim Yasin Ferhat CERRAHOĞLU ve Hüseyin Kürşat CERRAHOĞLU'na sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

11Z038 No'lu 1002 projesi ile tez çalışmama destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Şubat-2021

Elif CERRAHOĞLU KAÇAKGİL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	5
1.1. Su Kirliliği ve Atık Sular	5
1.2. Ağır Metaller ve Giderim Yöntemleri.....	6
1.3. Adsorpsiyon	8
1.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri	9
1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	10
1.3.3. Adsorpsiyon izotermi	12
1.3.4. Adsorpsiyon kinetiği	16
1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	19
1.3.6. Aktivasyon parametreleri	21
1.3.7. Adsorbanlar	22
1.4. Lignoselülozik Biyoatık	23
1.4.1. Selüloz esaslı biyoatıklar için modifikasyon yöntemleri.....	26
1.5. Mekanokimya.....	29
1.6. Kemometrik Yöntemler ve Deneysel Tasarım Tekniği	35
1.7. Maliyet Analizi.....	40
1.7.1. Nakit akışı modeli	41
1.7.2. Alternatif seçim modeli	42
1.8. Literatür Özetleri	43
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	51
2.1. Malzemeler	51
2.1.1. Mısır koçanı.....	51
2.1.2. Zeytin çekirdeği.....	52
2.1.3. Kullanılan kimyasallar	52
2.1.4. Kullanılan cihazlar	53
2.2.1. Ham malzemelerin mekanokimyasal modifikasyonu	53
2.2.2. Ham malzemelerin reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu.....	54
2.2.3. Modifikasyon sonuçlarının RSM ile değerlendirilmesi	55
2.2.4. Karakterizasyon.....	56

2.2.5.	Klasik tek değişkenli yöntem ile adsorpsiyona etki eden faktörlerin incelenmesi.....	57
2.2.6.	Maliyet analizi.....	60
3.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	62
3.1.	Mekanokimyasal Modifikasyon Koşullarının RSM ile Optimizasyonu.....	62
3.1.1.	MK için optimizasyon.....	62
3.1.2.	ZÇ için optimizasyon.....	69
3.2.	Reaktifli Mekanokimyasal Modifikasyon Koşullarının RSM ile Optimizasyonu.....	71
3.2.1.	MK için optimizasyon.....	74
3.2.2.	ZÇ için optimizasyon.....	77
3.3.	Klasik Tek Değişkenli Yöntem ile Faktörlerin Adsorpsiyona Etkisi.....	84
3.3.1.	Temas süresinin etkisi.....	84
3.3.2.	Adsorban miktarının etkisi.....	84
3.3.3.	pH'ın etkisi.....	87
3.3.4.	Başlangıç metal derişiminin etkisi.....	93
3.3.5.	Kinetik modeller.....	96
3.3.6.	Termodinamik parametreler.....	104
3.3.7.	Aktivasyon parametreleri.....	108
3.3.8.	İzoterm modelleri.....	110
3.3.9.	Desorpsiyon.....	119
3.3.10.	Üçlü metal sisteminin etkisi.....	122
3.4.	RSM ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu.....	123
3.4.1.	MK, M-MK ve R-M-MK ile metal giderimi.....	123
3.4.2.	ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ ile metal giderimi.....	129
3.5.	Adsorban Karakterizasyonu.....	147
3.5.1.	FTIR analizi.....	147
3.5.2.	SEM ve BET analizleri.....	150
3.5.3.	Boehm analizi.....	152
3.6.	Maliyet Analizi.....	152
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	156
	KAYNAKLAR.....	158
	KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	174
	ÖZGEÇMİŞ.....	175

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1.	Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik olarak gösterimi	9
Şekil 1. 2.	Adsorpsiyon izoterm tipleri	13
Şekil 1. 3.	Selülozun molekül yapısı	25
Şekil 1. 4.	Hemiselülozun molekül yapısı.....	26
Şekil 1. 5.	Ligninin molekül yapısı	26
Şekil 1. 6.	Yüksek enerjili değirmen tipleri; (a) Bilyalı değirmen, (b) Gezegensel bilyalı değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırıcılı değirmen, (e) İğneli değirmen, (f) Silindir değirmen	30
Şekil 1. 7.	Hazne, bilya ve öğütme esnasında bilya-parçacık-bilya çarpışması.....	31
Şekil 1. 8.	Mekanokimyasal reaksiyon oranı ile enerji arasındaki ilişki.....	32
Şekil 1. 9.	Merkezi kompozit tasarımı	38
Şekil 1. 10.	CCD akış şeması	39
Şekil 1. 11.	Modifikasyon için alternatif seçim şeması	43
Şekil 2. 1.	Öğütülmüş mısır koçanı.....	51
Şekil 2. 2.	Öğütülmüş zeytin çekirdeği	52
Şekil 3. 1.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri.....	67
Şekil 3. 2.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri	68
Şekil 3. 3.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri.....	72
Şekil 3. 4.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri	73
Şekil 3. 5.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri.....	78
Şekil 3. 6.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri	79
Şekil 3. 7.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri.....	82
Şekil 3. 8.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri	83
Şekil 3. 9.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi.....	85
Şekil 3. 10.	(a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi.....	86

Şekil 3. 11. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban miktarının etkisi	88
Şekil 3. 12. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban miktarının etkisi	89
Şekil 3. 13. (a) MK, M-MK, R-M-MK ve (b) ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ için pH_{pzc} grafikleri	90
Şekil 3. 14. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi.....	91
Şekil 3. 15. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi.....	92
Şekil 3. 16. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine metal derişiminin etkisi	94
Şekil 3. 17. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine metal derişiminin etkisi	95
Şekil 3. 18. MK, M-MK, R-M-MK ile Cu^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri.....	97
Şekil 3. 19. MK, M-MK, R-M-MK ile Pb^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri.....	98
Şekil 3. 20. MK, M-MK, R-M-MK ile Zn^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri.....	99
Şekil 3. 21. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri.....	100
Şekil 3. 22. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Pb^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri.....	101
Şekil 3. 23. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Zn^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri.....	102
Şekil 3. 24. MK, M-MK, R-M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} ve (c) Zn^{2+} giderimi için $1/T-\ln k_2$ grafikleri	105
Şekil 3. 25. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} ve (c) Zn^{2+} giderimi için $1/T-\ln k_2$ grafikleri.....	106
Şekil 3. 26. MK, M-MK, R-M-MK ile Cu^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri.....	111

Şekil 3. 27. MK, M-MK, R-M-MK ile Pb^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri.....	112
Şekil 3. 28. MK, M-MK, R-M-MK ile Zn^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri.....	113
Şekil 3. 29. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri	114
Şekil 3. 30. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Pb^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri.....	115
Şekil 3. 31. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri.....	116
Şekil 3. 32. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon(D)/adsorpsiyon(A) döngüsü	120
Şekil 3. 33. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon(D)/adsorpsiyon(A) döngüsü	121
Şekil 3. 34. (a) MK, M-MK ve R-M-MK ve (b) ZÇ, M,ZÇ ve R-M-ZC için üçlü metal sistemi adsorpsiyon sonuçları.....	122
Şekil 3. 35. MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri	130
Şekil 3. 36. M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri	131
Şekil 3. 37. R-M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri	132
Şekil 3. 38. MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri	133
Şekil 3. 39. M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri	134
Şekil 3. 40. R-M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri	135
Şekil 3. 41. ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri	141
Şekil 3. 42. M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri	142
Şekil 3. 43. R-M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri	143
Şekil 3. 44. ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri	144
Şekil 3. 45. M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri	145
Şekil 3. 46. R-M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri	146
Şekil 3. 47. (a) MK, M-MK ve R-M-MK için, (b) ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için FTIR spektrumları	148
Şekil 3. 48. Adsorban yüzeyinde olası ağır metal giderim mekanizması	150

Şekil 3. 49. (a) MK, (b) M-MK, (c) R-M-MK, (d) ZÇ, (e) M-ZÇ, (f) R-M-ZÇ için SEM mikrografları	150
Şekil 3. 50. (a) MK, M-MK ve R-M-MK, (b) ZÇ, (b) M-ZÇ ve R-M-ZÇ için Boehm analiz sonuçları	152
Şekil 3. 51. MK için (1) nakit akış ve (2) (a) reaktifsiz (MM) ve (b) reaktifli (R-MM) mekanokimyasal modifikasyon için alternatif seçim yöntemi ve sonuçları	153
Şekil 3. 52. ZÇ için (1) nakit akış ve (2) (a) reaktifsiz (MM) ve (b) reaktifli (R-MM) mekanokimyasal modifikasyon için alternatif seçim yöntemi ve sonuçları	154



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. 1. WHO'ya göre içme suyunda tolere edilebilir bazı ağır metal seviyeleri ve insan sağlığı üzerine olan etkileri	7
Tablo 1. 2. Selüloz esaslı adsorbanların sentezinde kullanılan modifikasyon yöntemlerinin karşılaştırılması	28
Tablo 1. 3. Selüloz esaslı adsorbanların modifikasyonuna çeşitli örnekler	29
Tablo 2. 1. Mekanokimyasal modifikasyon için seçilmiş faktör seviyeleri ve CCD deney tasarımı	54
Tablo 2. 2. Reaktifli mekanokimyasal modifikasyon için seçilen faktör seviyeleri ve CCD deney tasarımı	55
Tablo 2. 3. Adsorpsiyon için seçilmiş faktör seviyeleri ve CCD deney tasarımı	61
Tablo 3. 1. (a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunun ANOVA sonuçları	63
Tablo 3. 2. (a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun ANOVA sonuçları	70
Tablo 3. 3. (a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyon ANOVA sonuçları	75
Tablo 3. 4. (a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun ANOVA sonuçları	81
Tablo 3. 5. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için kinetik modellere ait parametreler	103
Tablo 3. 6. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için kinetik modellere ait parametreler	103
Tablo 3. 7. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için termodinamik parametreler	107
Tablo 3. 8. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için termodinamik parametreler	107
Tablo 3. 9. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için aktivasyon parametreleri	109
Tablo 3. 10. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için aktivasyon parametreleri	109
Tablo 3. 11. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları	117
Tablo 3. 12. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları	118
Tablo 3. 13. MK ile a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları	125
Tablo 3. 14. M-MK ile a) Cu ²⁺ , (b) Pb ²⁺ , (c) Zn ²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları	127

Tablo 3. 15. R-M-MK ile a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları.....	128
Tablo 3. 16. ZÇ ile a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları.....	137
Tablo 3. 17. M-ZÇ ile a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları.....	139
Tablo 3. 18. R-M-ZÇ ile a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları.....	140



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta G^\#$: Aktivasyon Gibbs serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
$\Delta H^\#$: Aktivasyon entalpi değişimi, (kJ/mol)
$\Delta S^\#$: Aktivasyon entropi değişimi, (kJ/mol.K)
ΔG°	: Gibbs standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Standart entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS°	: Standart entropi değişimi, (kJ/mol.K)
α	: Alpha (Hipotez testinde anlamlılık düzeyi)
β_0, β_i	: Kesim katsayıları, (i = 1, 2, .. k)
ϵ	: Polanyi potansiyeli
ϵ	: Rastgele hata
$^\circ\text{C}$: Centigrade degrees (Santigrat derece)
μg	: Mikrogram
μm	: Mikrometre
% R	: Metal giderim yüzdesi
A	: Seri periyodu, (€/dönem)
AC	: İşlemin ortalama maliyeti, (€)
AFC	: Ortalama değişken maliyet, (€)
aL	: Langmuir izotererm sabiti, (L/mg)
A_T	: Temkin izoterm sabiti, (L/mg)
AVC	: Ortalama değişken maliyet, (€)
B_T	: Adsorpsiyon ısısı sabiti (J/mol)
C_0	: Çözeltinin başlangıç derişimi, (mM)
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal derişimi, (mg/L)
C_i	: Adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlık sabiti, (mg/g)
E_a	: Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
F	: Gelecekteki nakit değeri, (€)
FC	: İşlemin sabit giderleri, (€)
G	: Değişken, (€/dönem)
g	: Gram
h	: Planck sabiti, (J.s)
i	: Dönem başına faiz oranı
ii ve ij	: Lineer, kare ve etkileşim sabitlerinin katsayıları
K'	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti, (mol ² /J ²)
k_1	: Sözde birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (1/dk)
k_2	: Sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.dk)
k_B	: Boltzmann sabiti, (J/K)
K_c	: Denge sabiti
kcal	: Kilokalori
K_F	: Freundlich izoterm sabiti, (mg/g)
k_i	: Parçacık içi difüzyon hız sabiti, (mg/g.dk ^{1/2})
kj	: Kilojoule

L	: Litre
m	: Adsorban miktarı, (g)
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
n	: İlgili zaman periyotlarının sayısı
n _{CSF}	: Birim kütle başına CSF, (mol/g)
n _f	: Freundlich izotermi adsorpsiyon şiddeti
P	: Nakitin bugünkü değeri, (€)
pH	: Potential of Hydrogen (Hidrojen potansiyeli)
ppm	: Parts per million (Milyonda bir)
ppb	: Part per billion (Milyarda bir)
Q	: İşlemlerin sayısı
q _e	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı, (mg/g)
q _{e,deneysel}	: Deneysel belirlenen adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
q _{e,teorik}	: Teorik belirlenen adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
Q _m	: Dubinin-Radushkevich izotermi maksimum adsorpsiyon kapasitesi,(mg/g)
Q _{max}	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi, (mg/g)
q _t	: t (dk) zamanında adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g)
R	: Gerçek gaz sabiti, (J/mol.K)
R ²	: Belirleme katsayısı
R ² (adj)	: Düzeltilmiş belirleme katsayısı
R _L	: Dağılma sabiti
R ² (pred)	: Tahmin edilen belirleme katsayısı
rpm	: Rotation per minute (Dakikadaki dönüş)
T	: Sıcaklık, (K)
t	: Süre, (dk)
TC	: İşlemin toplam maliyeti, (€)
V	: Metal çözeltisinin hacmi, (L)
V _a	: V _B 'den alınan alikotun hacmi, (mL)
V _B	: Reaksiyon bazının hacmi, (mL)
VC	: İşlemin değişken giderleri, (€)
V _{HCl}	: Numuneye eklenen HCl miktarı, (mL)
X ₁ , X ₂ , . . X _k	: Yanıt üzerinde etkili olan giriş değişkenleri
X ₁ , X ₂ , X ₃	: Faktör sembolleri
Y	: Yanıt

Kısaltmalar

ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizi)
B/M	: Bilya/Malzeme Oranı
B/RM	: Bilya/Reaktifli Malzeme Oranı
BBD	: Box-Behnken Design (Box-Behnken Tasarımı)
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BOD	: Biological Oxygen Demand (Biyolojik Oksijen İhtiyacı)
CCD	: Central Composite Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
COD	: Chemical Oxygen Demand (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)
DM	: Doehlert Matriks
FAAS	: Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
MK	: Mısır Koçanı
MM	: Mekanokimyasal Modifikasyon
M-MK	: Mekanokimyasal Modifiye Mısır Koçanı
M/R	: Malzeme/Reaktif Oranı
M-ZÇ	: Mekanokimyasal Modifiye Zeytin Çekirdeği
pH _{pzc}	: Yüzey Sıfır Yük Noktası
R-MM	: Reaktifli Mekanokimyasal Modifikasyon
R-M-MK	: Reaktifli Mekanokimyasal Modifiye Mısır Koçanı
RS	: Rotation Speed (Değirmen Dönüş Hızı)
R-M-ZÇ	: Reaktifli Mekanokimyasal Modifiye Zeytin Çekirdeği
RSM	: Response Surface Methodology (Yanıt Yüzey Yöntemi)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TOC	: Total Organic Carbon (Toplam Organik Karbon)
VIF	: Variance Inflation Factor (Varyans Enflasyon Faktörü)
WHO	: World Health Organisation (Dünya Sağlık Örgütü)
ZÇ	: Zeytin Çekirdeği

BİYOATIKLAR İLE Cu(II), Pb(II) VE Zn(II) GİDERİMİNDE MEKANOKİMYASAL ÖN İŞLEMİN ETKİSİ: KİNETİK, TERMODİNAMİK VE OPTİMİZASYON

ÖZET

Bu tez çalışmasında, mısır koçanı ve zeytin çekirdeği belirli seviyeler üzerinde insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarının uzaklaştırılması için modifiye edildi ve daha düşük giderim verimine sahip olan ham halleriyle karşılaştırıldı. Modifikasyon yöntemi olarak mekanokimyasal ve reaktifli (sitrik asit) mekanokimyasal yöntemler geleneksel yöntemlere alternatif olarak kolay, düşük maliyetli ve çevre dostu bir teknoloji olma avantajları ile yenilikçi bir yaklaşım olarak sunuldu. Gezegensel bilyalı değirmen kullanılarak yapılan modifikasyon uygulamalarını etkileyen faktörlerin (öğütme süresi, değirmen hızı, malzeme/reaktif oranı, reaktifli malzeme/bilya oranı) yanıt üzerine olan etkileri yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak incelendi, koşullar merkezi kompozit tasarım ile (CCD) optimize edildi. Adsorpsiyona etki eden faktörlerin (pH, başlangıç metal derişimi, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık) giderim verimine olan etkileri klasik tek değişkenli yöntemler ve deneysel tasarım yaklaşımı ile incelendi. Deney koşulları merkezi kompozit tasarım ile optimize edildi. Kinetik modeller, termodinamik çalışmalar, denge izoterm modelleri ve aktivasyon parametreleri incelendi. Desorpsiyon, tekrar kullanılabilirlik çalışmaları ve üçlü metal sistemi analizleri yapıldı. Karakterizasyon fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), brunauer–emmett–teller yüzey analizi (BET), yüzey sıfır yük noktası analizi (pH_{pzc}) ve boehm titrasyonu kullanılarak yapıldı. Uygulanan modifikasyon yöntemlerinin maliyet analizleri nakit akışı ve alternatif seçim yöntemleri ile yapılarak finansal avantajları ortaya koyuldu. Sonuç olarak, tez çalışmasında uygulanan modifikasyon yöntemleri, düşük maliyet ve sarfiyat ile yüksek verim elde etmenin önemli olduğu günümüz koşullarında benzer malzemelerin modifikasyonu için etkili, ekonomik ve yeşil bir teknoloji olarak önerildi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Maliyet Analizi, Mekanokimyasal Modifikasyon, Tarımsal Atıklar, Yanıt Yüzey Yöntemi.

THE EFFECT OF MECHANOCHEMICAL PRETREATMENT ON BIOWASTES FOR Cu(II), Pb(II) AND Zn(II) REMOVAL: KINETICS, THERMODYNAMICS AND OPTIMIZATION

ABSTRACT

In this thesis, corn cobs and olive stones were modified to remove Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metal ions have negative effects on human health and the environment above certain levels, and compared with their raw forms has lower removal efficiency. As a modification method, mechanochemical and reagent assistant (citric acid) mechanochemical methods were presented as an innovative approach with the advantages of being an easy-to-use, low-cost and environmentally friendly technology as an alternative to traditional processes. Effects of the factors (grinding time, milling speed, material/reagent ratio, reagent material/ball ratio) on the response were analyzed using the response surface methodology (RSM), conditions were optimized with the central composite design (CCD). The factors affecting adsorption (pH, initial metal concentration, adsorbent amount, contact time, temperature) were evaluated with univariate methods and experimental design approach. The experiment conditions were optimized with central composite design. Kinetic models, thermodynamic studies, equilibrium isotherm models and activation parameters were examined. Desorption, reusability studies and multivariate metal system analyzes were performed. Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), brunauer- emmett- teller surface analysis (BET), surface zero charge point analysis (pH_{pzc}) and boehm titration were used for characterization. The cost analysis of modification methods were analyzed with cash flow and alternative selection methods, and their financial advantages were revealed. As a result, the modification methods have been proposed as an effective, economical and green technology for the modification of similar materials under today's conditions where it is important to achieve high efficiency with low cost and consumption.

Keywords: Adsorption, Cost Analysis, Mechanochemical Modification, Agricultural Wastes, Response Surface Methodology.

GİRİŞ

Son yıllarda sanayileşme hızı ve dünya nüfusunun artmasıyla birlikte başta su olmak üzere her türlü kirlilik artmaktadır ve günümüzde atık sulardaki ağır metaller çevre kirliliğinin ana endişelerinden birisini oluşturmaktadır (Prabhu ve Prabhu, 2018). Doğal olarak oluşan kimyasal veya biyolojik işlemlerle parçalanamayan bu kirleticiler bitkiler aracılığıyla hayvan ve insan sistemlerine besin zinciri yoluyla girmekte ve sınır değerleri üzerinde yaşamsal faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedirler (Zhang ve diğ., 2018; Kanakaraju ve diğ., 2019). Ağır metallerin düşük derişimleri bile büyüme geriliğine, üreme döngüsünde zararlı değişikliklere, tümör oluşumuna, kronik hastalık belirtilerine, patolojik değişikliklere ve karaciğer, beyin, akciğer, böbrek gibi organlarda çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir (Parabhu ve Parabhu, 2018). Bu nedenle, ağır metal içeren atık suların çevreye verilmeden önce işlenmesi önemli bir çalışma alanını oluşturmaktadır.

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal teknikler, koagülasyon/flokülasyon, iyon değişimi, membran filtrasyon, ters ozmos ve diğ. birçok tekniğin etkili olduğu düşünülmektedir. Bu teknikler arasında adsorpsiyon, yüksek verim elde etmek için düşük maliyet ile tasarım ve operasyonel esneklik sunmak açısından daha avantajlıdır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanların geniş bir yüzey alanına, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, uygun gözenek boyutuna, mekanik stabiliteye, kolay erişilebilirliğe, basit işlem prosedürlerine ve yüksek seçiciliğe sahip olması önemlidir. Bu amaçla sentez ürünleri, polimerler, killer ve doğal atıklar gibi çok sayıda adsorban kullanılmaktadır ancak yüksek verimli ve düşük maliyetli adsorban arayışı sürekli devam etmektedir (Afroze ve Kanti Sen, 2018; Parabhu ve Parabhu, 2018; Zhang ve diğ., 2018).

Yenilenebilir enerji ve madde kaynağı olarak atık türlerinden biri olan lignoselülozik biyoatıklar; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana polimerden oluşur (González-García, 2018; Nagarajan ve Ranade, 2019).

Bu tür malzemeler atık olarak çok yüksek miktarlarda elde edilebilirler ve yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı uygulama alanlarına sahiptirler (Afroze ve Kanti Sen, 2018; Canche-Escamilla ve diğ., 2019). Adsorban olarak da değerlendirilebilen bu atıkların bazıları yapıları gereği düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilmekte ve bu nedenle bu malzemelerinin sulu çözeltilerden metal iyonu giderim verimlerini artırmak için modifiye edilmesi gerekmektedir. Adsorbanların ön işlemden geçirilmesi, adsorpsiyon bölgelerini serbest bırakarak mekanik stabiliteyi ve protonasyonu artırmakta, yüzey aktif bölgeleri iyileştirmekte ve adsorbanların fiziksel ve kimyasal özelliklerini artırarak adsorpsiyon kapasitesilerini geliştirmektedir (Hokkanen ve diğ., 2016). Yüksek kimyasal tüketimi, karmaşık sentez yolu ve düşük performans gibi dezavantajları olabilen modifikasyon yöntemleri yerine, daha az kimyasal tüketen çevre dostu ve yüksek verimliliği olan yeni yöntemler geliştirmek günümüzde oldukça önemli bir çalışma alanını oluşturmaktadır (Burakov ve diğ., 2018; Prabhu ve Prabhu, 2018). Yüksek verimlilik, kullanım kolaylığı ve azaltılmış kimyasal tüketimi gibi birçok avantaja sahip olan mekanokimya bu amaçla kullanılabilir.

Mekanokimya, mekanik enerjinin neden olduğu etkiler ile maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümünü ifade etmek için tanımlanmıştır (Hu ve diğ., 2014). Malzeme mühendisliği, kömür endüstrisi, tarım, eczacılık ve atık değerlendirme gibi birçok alanda kullanılmakta olan mekanokimya, yarı kristal fazlar, nano yapılar, amorf alaşımlar, seramik malzemeler, graft modifikasyonu, daha hızlı ayrışma ve sentez gibi çok çeşitli ve önemli ürünler ve reaksiyonlar için kullanılmaktadır (Guo ve diğ., 2010). Mekanokimyasal uygulamalar, katı hal kimyasal reaksiyonlarının kinetiğini önemli ölçüde artırmakta ve yüksek sıcaklık reaksiyonlarını harici ısıtma gerekmeden gerçekleştirebilmektedir. Bu amaçla kullanılabilen yüksek enerjili bilyalı öğütme, artırılmış yüzey enerjisi ile değiştirilmiş fiziksel/kimyasal özelliklere neden olur ve yapısal oluşumu ve/veya kimyasal reaksiyonları destekler. Gezegenel bilyalı değirmen, yüksek enerjili bilyalı değirmenler arasında mekanik olarak basit ve çok yönlü bir cihazdır. Elde edilen parçacıkların boyutu ve yapısı değirmen tipi, öğütme hızı, öğütme ortamının tipi, öğütme süresi, bilya/malzeme oranı, proses kontrol ajanı ve öğütme sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerle belirlenir.

Bu yöntem, kirlilik ve atık yönetiminin potansiyel iyileştirilmesi için uygulanabilmekte ve “yeşil kimya” hedeflerine ulaşmak için ümit verici bir temel oluşturmaktadır (Zhang ve Saito, 2012; Hannora ve Ataya, 2016).

Artan kalite gereksinimleri, yüksek reaktif maliyeti ve analitik süreçleri etkileyen çok sayıda değişkenin varlığı nedeniyle, yöntemlerin geliştirilmesi ve doğrulanması çok önemli görevlerdir. Bu bağlamda, “optimizasyon”, en iyi yanıtın alındığı koşulları araştırarak analitik sürecin performansının eniyileştirilmesini ifade eder. Optimizasyon, mümkün olan en iyi yanıtı üretmek için her bir faktörün sahip olması gerektiği değeri bulmada kritik bir adımdır ve analitik yöntemlerin optimizasyonunda kemometrik araçlar sıklıkla kullanılmaktadır (Candioti ve diğ., 2014; Xiyili ve diğ., 2017). Analitik optimizasyonda kullanılan en uygun çok değişkenli teknik, bir polinom denkleminin deneysel verilere örtüşmesini temel alan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin bir kombinasyonu olan yanıt yüzey yöntemi (Response Surface Methodology, RSM)’dir. RSM, en iyi sistem performansını elde etmek için değişkenlerin seviyelerini aynı anda optimize etmek amacıyla bağımsız değişkenlerin tek başına veya etkileşimlerinin yanıt üzerindeki etkisini tanımlar (Asghar ve diğ., 2014; Candioti ve diğ., 2014). RSM kategorisinde, merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design, CCD) ise ikinci dereceden polinom denklemleri için en uygun, sık kullanılan ve birçok araştırma problemini optimize eden bir yöntemdir (Xiyili ve diğ., 2017).

Atıksu arıtımında adsorpsiyon işlemi göz önüne alındığında, yüksek verim elde etmek için en kritik faktör kullanılan adsorbandır. Her ne kadar düşük maliyetli atık malzemeler adsorban olarak yaygın olarak kullanılsa da, yapılarına bağlı olarak kapasitelerini artırma zorunluluğu, bu malzemelerin dezavantajı olup, başlangıç maliyetini artırmaktadır (Kasting ve diğ., 1996; Özdemir ve diğ., 2013). Bu nedenle, çalışmaların ekonomik analizi ve uygulamaların finansal hesaplamaları da çok önemlidir.

Bu tez çalışmasında, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için lignoselülozik biyoatık ürünler olan mısır koçanı ve zeytin çekirdeğinin mekanokimyasal ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu yapılmıştır.

Adsorban olarak kullanım potansiyelleri araştırılmış ve ham malzemeler ile karşılaştırılmıştır. Modifikasyon yöntemlerinin etkili parametreleri çok değişkenli deneysel tasarım yaklaşımı ile incelenmiştir. Adsorpsiyon yöntemi için, deneysel faktörlerin etkileri hem klasik tek değişkenli hem de çok değişkenli deneysel tasarım yaklaşımı ile değerlendirilmiştir. İzoterm, kinetik, termodinamik ve aktivasyon parametreleri incelenmiştir. Desorpsiyon çalışmasına ek olarak çoklu metal sistemi analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile metal giderimi için etkin adsorpsiyon mekanizması tanımlanmıştır. Malzemelerin fiziksel ve kimyasal yapı analizleri incelenmiştir. Ayrıca, uygun maliyet analizleri ile kullanılan modifikasyon yönteminin mali avantajı ortaya konulmuştur.



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Su Kirliliği ve Atık Sular

Su, canlılar ve çevre için önemli bir yapı taşıdır. Yaşam ortamını oluşturan temel faktörlerden olmakla birlikte, günümüz ve gelecekteki yaşam için en büyük gerekliliktir. Bu nedenle Dünya'nın dörtte üçünü oluşturan suyun fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerini kapsayan kalitesi son derece önemlidir. Dünyada artan nüfus ve gelişen sanayi nedeniyle denizler, göller, akarsular, yeraltı suları gibi su kaynakları kirlenmekte, suyun yeryüzündeki doğal yapısı bozulmakta ve buna karşılık içme suyu ve ev kullanımının yanında gıda, ilaç, elektronik, kağıt, plastik, metal ve tıp gibi büyüyen endüstrilerde hammadde olan temiz su ihtiyacı da giderek artmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organisation, WHO) tarafından yapılan bir araştırmada, yaklaşık 1,1 milyar insanın temiz su kaynaklarına doğrudan erişimi olmadığı belirtilmektedir. Bu araştırmada ayrıca yılda 2 milyon insanın iyileştirilmiş sanitasyon tesisi eksikliği nedeniyle hastalanarak yaşamını kaybettiği ifade edilmektedir. Bu nedenle, günlük yaşam için sürekli olarak temiz su temini büyük bir gerekliliktir (Tan, 2006; Thines ve diğ., 2017; Kasap, 2018).

WHO tarafından sularda kirletici etki yapabilecek olan unsurlar; organik kirleticiler, mikroorganizmalar, bitkilerin anormal büyümesine sebep olan kirleticiler, zirai ilaçlar, sentetik organik kirleticiler, inorganik kirleticiler, sediment kökenli kirleticiler, radyoaktif kirleticiler ve atık ısı olmak üzere 9 gruba ayrılır. Bu kirletici unsurların kaynakları da tarımsal faaliyetler, endüstriyel faaliyetler ve evsel atıklar olarak 3 temel gruba ayrılır. Tarımsal faaliyetlerin neden olduğu kirliliklerin kaynakları toprak erozyonu, bitki besin maddeleri, hayvansal atıklar, tarımsal mücadele ilaçları olarak özetlenebilir. Endüstriyel faaliyetlerin neden olduğu kirliliklerin kaynakları kimyasal, fiziksel, fizyolojik, biyolojik ve radyoaktif kirlilik olarak beş gruba ayrılabilen tekstil, kağıt, batarya, mobilya, petrol, metal, maden gibi sanayi alanlarındaki yan ürünler ya da diğer katı, sıvı, gaz ve radyoaktif atıklardır.

Son olarak evsel atıkların neden olduğu kirliliklerin kaynakları kanalizasyon atıkları, kullanılan bulaşık ve çamaşır makineleri, deterjanlar, sabunlar, mutfak atıkları ve çöpler olarak özetlenebilir (Tan, 2006; Bingöl, 2013; Thines ve diğ., 2017). Atık sularda kirliliğe neden olan önemli bazı bileşenler; ağır metaller, yağlar, çözücüler, çeşitli kimyasallar, temizleme sıvıları, boyalar, böcek ve tarım ilaçları, petrokimya atıkları, sülfür, fosfat, nitrat vb.'dir (Maczulac, 2010).

1.2. Ağır Metaller ve Giderim Yöntemleri

Yoğunluğu 5 g/cm³'ü aşan metaller olarak ifade edilen ağır metallerin çoğu suda çözünür, toksik ve kanserojendir. Atık sularda doğal ve antropojenik olmak üzere iki ana ağır metal kaynağı vardır. İlki toprak erozyonu, volkanik faaliyetler, kayaların ve minerallerin ayrışmasını içerirken; diğeri yakıt yanması, sokak akıntıları, depolama alanları, tarımsal faaliyetler, endüstriyel faaliyetleri içerir (Burakov ve diğ., 2018). Endüstriler son yıllarda hızla evrilmekte ve bu da başta su kirliliği olmak üzere her türlü kirliliğin artmasına yol açmaktadır. Atık sularda ortaya çıkan ağır metaller ise çevre kirliliğinin başlıca endişelerinden birisidir (Parabhu ve Parabhu, 2018). Kurşun, Bakır, Çinko, Kadmiyum, Krom, Nikel, Arsenik, Kalay, Demir, Selenyum, Molibden, Gümüş, Altın, Cıva, Kobalt ve Alüminyum gibi ağır metaller tekstil endüstrisinde, deri tabaklama endüstrisinde, çinko rafinerilerinde, metalürji endüstrilerinde, otomobil emisyonlarında, madencilik, çimento ve asbest endüstrilerinde, kadmiyum nikel akülerinde, böcek öldürücülerde yaygın olarak kullanılmakta ve atık olarak ortaya çıkmaktadır. Kurşun, Çinko ve Nikel gibi ağır metal atıkları ise önemli ölçüde bina inşaat atıkları, akümülatörler, boyalar, kablo kaplamalarından kaynaklanmaktadır (Parabhu ve Parabhu, 2018).

Organik kirleticilerden farklı olarak ağır metaller, çevresel olarak sürdürülebilirler ve doğal olarak oluşan kimyasal veya biyolojik süreçler boyunca bozulmazlar (Mousavi ve diğ., 2018). Bu kirletici maddelerin atom elektron kabuklarının yapısı yüksek reaktivitelerini, kompleks oluşturma eğilimlerini ve sonuç olarak da yüksek biyokimyasal ve fizyolojik aktivitelerini belirler ve böylece bu kirleticiler çeşitli olumsuz çevresel ve sağlık etkilerine yol açar.

Ağır metaller bitkiler aracılığıyla hayvan ve insan bedenlerine gıda zincirleri yoluyla girmekte ve sağlıkları ile yaşamsal faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir (Burakov ve diğ., 2018). Ağır metaller içme suyunda ppm (mg/L) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) derişimlerinde bulunurlar. WHO tarafından belirlenmiş olan içme suyundaki ağır metal limit değerleri ve bu ağır metallerin insan sağlığı üzerine olan etkileri Tablo 1.1'de özetlenmiştir (Carolin ve diğ., 2017; Burakov ve diğ., 2018; Singh ve diğ., 2018).

Tablo 1. 1. WHO'ya göre içme suyunda tolere edilebilir bazı ağır metal seviyeleri ve insan sağlığı üzerine olan etkileri

Ağır metaller	Sınır değerleri (mg/L)	Etkileri
Arsenik	0,010	Cilt ve damar hastalıkları, visceral kanser
Kadmiyum	0,003	Böbrek hasarı, iskelet hasarı, doğum kusurları
Krom	0,050	Bas ağrısı, ishal, mide bulantısı
Bakır	2,000	Letarji, anoreksiya, karaciğer hasarı
Cıva	0,006	Kalp hastalığı, hafıza kaybı, bilinç kaybı
Nikel	0,070	Cilt alerjileri, akciğer fibrozu, solunum yolu kanseri
Kurşun	0,010	Böbrek yetmezliği, hipertansiyon, davranış değişiklikleri
Çinko	0,800	Baş dönmesi, mide ağrısı, yorgunluk

Bu nedenle, ağır metal içeren atık suları çevreye vermeden önce işlemek önemli bir gerekliliktir. Ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması için kullanılan en yaygın yöntemler aşağıda özetlenmiştir;

Kimyasal çöktürme: Kimyasal çöktürme işlemi, kimyasal bileşenlerin (reaktifler) ilavesi ile çökelmiş parçacıkların sudan ayrılmasıyla sürdürülen bir işlemi ifade eder.

Elektrodiyaliz: Elektrodiyaliz, çözünmüş/kolloidal türlerin elektrot potansiyelinin etkisi altında elementel metale elektrokimyasal olarak indirgenmesidir.

Koagülasyon/Flokülasyon: Koagülasyon işleminde, içme suyuna veya atık suya uygun kimyasal ilavesi ile kolloidlerin bir yığın oluşturarak uzaklaştırılması sağlanır. Flokülasyon işleminde atık suyun uygun olarak karıştırılarak küçük tanecik ve pıhtıların büyümesi ve çökebilecek yumakların meydana gelmesi sağlanır.

Ultrafiltrasyon: Ultrafiltrasyon, hidrostatik basıncın bir sıvının 0,1-0,001 μm aralığında gözenek büyüklüğüne sahip bir membrana karşı zorlandığı bir tür membran filtrelemesidir.

Ters osmoz: Ters osmoz sadece su moleküllerinin yarı geçirgen bir zardan geçmesine müsaade eden ve metal iyonlarının içinden geçmesine müsaade etmeyen bir tekniktir. Bu işlemde, membran bir filtre üzerinde desteklenir ve derişik tarafın (safsızlık içeren) ve seyreltik tarafın (saf su içeren) ayrılması için basınç uygulanır.

Adsorpsiyon: Bu işlemde, gaz ve sıvı atıklar/çözücüler, ince bir film oluşturan gözenekli katı adsorbanlar üzerinde birikir. Organik veya inorganik katı, sıvı veya gaz halindeki parçacıklar yüzeye fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunurlar.

İyon değişimi: İyon değiştirme işleminde katı ile temas halindeki bir çözeltideki benzer elektrik yüklü iyonlar katı üzerindeki iyonlar ile yer değiştirir. İyon değişim özelliğinden yararlanan ayırma işlemlerinde genellikle iyon değiştirici katının sabit olarak yerleştirildiği ve çözeltilinin sürekli akışının sağlandığı dolgulu kolonlar kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2016; Burakov ve diğ., 2018; Parabhu ve Parabhu, 2018).

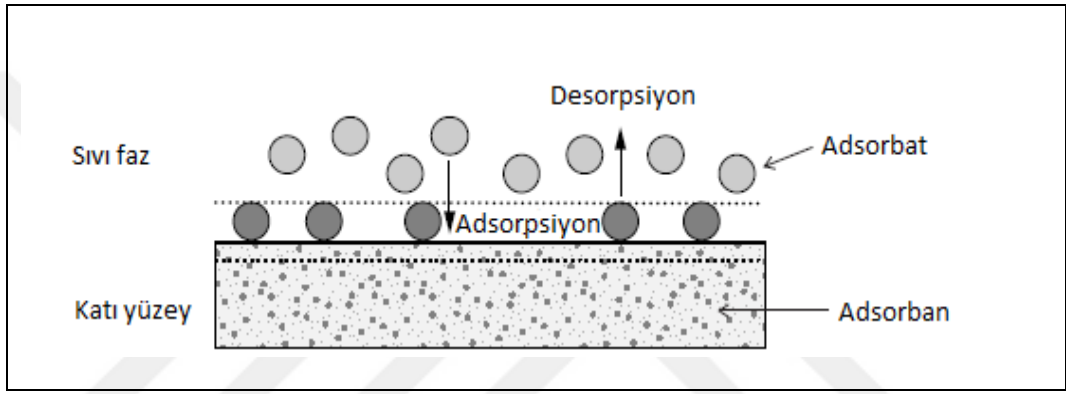
1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, kullanım kolaylığı, düşük enerji tüketimi, yüksek verim ve düşük maliyet avantajları dolayısıyla ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için en etkili kabul edilen ve en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir (Hamutoğlu ve diğ., 2012; Carolin ve diğ., 2017; Burakov ve diğ., 2018). İlk olarak 1773'de C.W. Scheele tarafından gazlarda gözlenen adsorpsiyon olayı, 1785'de de J.T. Lowitz tarafından sıvılarda gözlendi (Demir ve Yalçın; 2014). "Adsorpsiyon" terimi, 1881'de H. Kayser tarafından kullanıldı ve bu terim Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)'ne göre "yüzey kuvvetlerinin işleyişinden dolayı, yoğunlaştırılmış ve sıvı veya gaz halindeki bir tabakanın arayüzündeki çözünmüş bir maddenin derişimindeki artış" olarak tanımlanmaktadır (McNaught and Wilkinson, 1997).

Sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı gibi iki fazın arayüzünde maddelerin birikmesini içeren bir kütle transferi olan bu işlemde tutulan maddeye "adsorbat", adsorbe eden materyale "adsorban/adsorbent" ve tutulan maddenin ayrılmasına "desorpsiyon" denir. Adsorpsiyonun temel kavramları ile ilgili ifadeler Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Adsorbatların ve adsorbanların özellikleri oldukça spesifikdir (De Gisi ve diğ., 2016). Adsorpsiyon için en önemli etkenler çözünenin hidrofobik-liyofobik karakteri ve çözünenin katı faza daha fazla geçme afinitesidir.

Adsorpsiyon genellikle bu iki kuvvetin birarada bulunmasının sonucudur ve her iki kuvveti de etkileyen faktörler vardır. Katı faza geçme eğilimini etkileyen faktörler kimyasal yapı, adsorban ile adsorbat arasında mevcut olan elektriksel çekim kuvveti ve fiziksel çekim kuvvetleridir. Liyofobik-hidrofobik karakteristiği etkileyen faktörler ise çözünürlük ve amfoterik-çözünürlük karakteridir (Sarıkaya, 2000; Filiz, 2007).



Şekil 1. 1. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik olarak gösterimi (Worch, 2012)

Metal giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi matematiksel olarak sırasıyla R (%) ve q_e (mg/g) ile ifade edilir. Adsorpsiyonun matematiksel ifadesinin denklemleri Eşitlik (1.1) ve (1.2)'de verilmiştir.

$$\% R = \frac{(C_o - C_e)100}{C_o} \quad (1.1)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1.2)$$

Burada; C_o (mg/L) çözeltinin başlangıç derişimi, C_e (mg/L) adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi, q_e (mg/g) birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı, V (L) metal çözeltisinin hacmi ve m (g) kullanılan adsorban miktarıdır.

1.3.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasındaki çekim kuvvetlerine göre fiziksel ve kimyasal olarak 2 ana gruba ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Fiziksel adsorpsiyonda yer alan kuvvetler, Van-der Waals kuvvetleri, London dağılım kuvvetleri ve moleküller arası itmeyi içerir. Bu birleşik kuvvetler spesifik olmayan moleküler etkileşimlere yol açar.

Polar moleküller iyonik veya polar yüzeylere adsorbe edildiğinde spesifik etkileşimler devreye girer, ancak kimyasal bağlanma şekli olmadığı sürece, işlem hala fizisorpsiyon olarak kabul edilir (Thommes, 2010). Adsorpsiyon genellikle çok tabakalıdır, adsorbat adsorban yüzeyinde hareketlidir, termodinamik olarak tersinirdir ve derişimin azalması adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılmasına sebep olur. Bu mekanizmada adsorpsiyon ısısı (< 10 kcal/mol) ve aktivasyon enerjisi (< 40 kJ/mol) düşüktür (Duman, 2012; Hamutoğlu ve diğ., 2012).

Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Kemisorpsiyon, kimyasal bağların etkileşim enerjileri ile katı yüzeylerdeki atomik ve moleküler etkileşimler ilgilidir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, genellikle adsorban yüzeyi üzerinde bir tabaka oluşur, adsorbat yüzey üzerinde hareket etmez ve koordinasyon sayısını en yüksek değerine çıkaracak şekilde yer bulmaya çalışır (Gündüz 2017; Bahjat 2018). Mekanizmanın termodinamik olarak ekzotermik veya endotermik olması adsorpsiyon işleminin sıcaklığın artması ile artmasına veya azalmasına sebep olur. Adsorpsiyon sırasında meydana gelen ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisinin değeri büyüktür (> 40 kcal/mol) (Filiz, 2007; Karaboyacı, 2010; Tao ve Rappe, 2014).

1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işlemine etki eden faktörler ve etkileri aşağıda özetlenmiştir;

Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun tipini karakterize eder. Ekzotermik tepkimelerde adsorpsiyon derecesi sıcaklığın düşmesi durumunda artarken, reaksiyon endotermik ise adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artar.

pH değeri: Genel olarak, adsorbanların yüzey yüklerinin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artarken, adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri değişmektedir.

Katyonic metal iyonlarının adsorpsiyonu için spesifik pH değerleri önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonunda düşük pH değerlerinde yüksek iyon giderim verimi söz konusudur. Bunun sebebi adsorban yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesidir.

Adsorbanın parçacık boyutu: Sabit boyuttaki parçacıkların adsorplama hızı ve adsorplama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbanın miktarı ile doğru orantılı bir şekilde değişmektedir. Genel olarak kullanılan adsorbanın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artar ve dolayısıyla adsorplama miktarı artar.

Adsorbanın yüzey alanı: Spesifik yüzey alanı, adsorbanın toplam yüzey alanının adsorpsiyon işleminde görev alan kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli kütledeki katı adsorbanın sağlayacağı adsorplama miktarı, katının küçük parçalara ayrılmış ve daha gözenekli hali için daha büyüktür. Adsorbanın yüzey alanının büyük olması ile adsorbat ile teması daha fazla olur ve adsorpsiyon da artar.

Başlangıç adsorbat derişimi: Adsorpsiyon hızı, çözünen adsorbat derişimi ile orantılıdır. Değişik derişim değerlerinde birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak adsorban tarafından tutulan molekül miktarı da değişir. Farklı adsorbat ve adsorbanlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir.

Denge süresi: Adsorpsiyon ile temas süresi ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta mevcut olan yüzey alanı nedeniyle adsorpsiyonda bir artış olur. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle adsorpsiyon oranı düşmeye başlar. Doygunluk değerine ulaşılması sonrası adsorpsiyon, dış yüzey yerine adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi, adsorpsiyonun azalmasına yol açar.

Adsorbanın gözenek büyüklüğü: Adsorbanın sahip olduğu gözeneklerin büyüklüklerinin artması adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme olasılıklarını ve dolayısıyla adsorpsiyonu artırmaktadır.

Adsorbatın çözünebilirliği: Genel olarak bir maddenin adsorplanma miktarıyla bu maddenin adsorpsiyon ortamındaki çözünebilirliği arasında ters bir ilişki vardır. Çözücü-çözünen bağının güçlü olması adsorpsiyonun düşük olmasına yol açar.

Adsorbatın iyon yükü: Adsorpsiyon oranı, pozitif ya da negatif yüklü olan moleküller için incelendiğinde nötral moleküllere kıyasla daha az olduğu görülür.

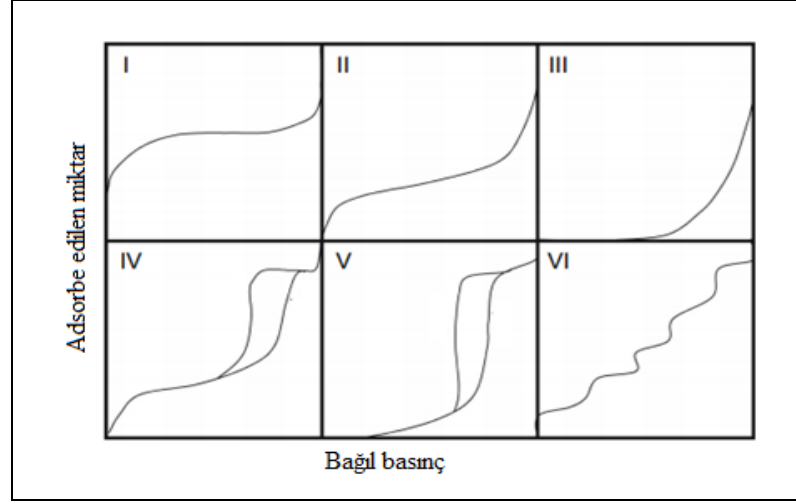
Adsorbanın ve adsorbatın yüzeyinin aynı iyon yüküne sahip olması durumunda, elektrostatik etkileşimden birbirlerini itmelerine neden olur ve bunun sonucunda adsorpsiyon azalır (Kayacan, 2007; Arslan, 2009; Karaboyacı, 2010; Duman, 2012; Xiyili, 2015).

1.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan adsorbat derişimi (C_e , mg/L) ile adsorbanın birim kütlesi başına adsorpladığı madde miktarı (q_e , mg/g) arasındaki bağlantı adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir ve belirli bir sıcaklıkta denge durumunda elde edilen bu veriler grafiğe geçirilerek sonuç fonksiyonu elde edilir (Arslan, 2009; Duman, 2012; Kar ve diğ., 2019). Adsorpsiyon izotermi denge eğrileri, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon yüzeyindeki derişim ve adsorbatın yığın fazı arasında ilişki kurmayı sağlar (Taşkın, 2013). Adsorpsiyon işleminin hangi izoterme daha iyi uygunluk gösterdiğini bulmak amacıyla veriler izoterm denklemlerine uygulanır ve grafiğe dökülür. Elde edilen verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm tipi hakkında bilgi sahibi olunmasını kolaylaştırır. Elde edilen verilerden yola çıkarak çizilen doğrusal grafik ve korelasyon katsayısı olan R^2 'nin en büyük olduğu izoterm tipi o adsorpsiyon için en uygun olarak kabul edilir (Kayacan, 2007). IUPAC'a göre adsorpsiyon izotermi 6 gruba ayrılmıştır (Şekil 1.2).

I. tip izoterm, Langmuir tipi olarak bilinir ve genellikle mikrogözenekli adsorbanlarda tek tabakalı olarak da bilinen monomoleküler yapıdaki kimyasal adsorpsiyonu karakterize etmektedir. Böyle bir sonuç, kimyasal adsorpsiyon için beklenen bir durumdur ve diğer izotermelerde bu tek tabaka tamamlanmasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez.

II. tip izoterm, fiziksel adsorpsiyonda karşılaşılan bir durumdur. Genellikle makro gözenekli adsorbanlar üzerinde birinci tabakadaki adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısına kıyasla daha büyük olduğu çok tabakalı adsorpsiyonu temsil etmektedir.



Şekil 1. 2. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Manaia ve diğ., 2017)

III. tip izoterm, tek tabaka adsorpsiyonu oluşturan kuvvetler bağıl olarak zayıf olduğunda gözlenir. Genellikle makro gözenekli adsorbanlar için birinci tabakanın sahip olduğu adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısına kıyasla daha küçük olduğu adsorpsiyonu tanımlamaktadır.

IV. tip izoterm, II. tipe benzer ve özellikle mezo gözenek yapısına sahip endüstriyel adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda görülmektedir.

V. tip izoterm, bağıl olarak daha az gözlemlenir. Özellikle adsorpsiyon kapasitesi düşük mezo gözenekli katı adsorbanlarda görülmekte ve çok tabakalı adsorpsiyonu temsil etmektedir.

VI. tip ve Brunauer sınıflandırmasına dahil edilmemiş olan izoterm ise diğer beş tip izoterme oranla daha az rastlanılan, mikro gözenekli yapının yanı sıra farklı boyutlarda mezo boyutta gözenekli yapıları da içeren katılardaki adsorpsiyonu temsil eden basamaklı izotermelerdir (Noll ve diğ, 1991; Donohue ve Aranovich, 1998; Duman, 2012; Tao ve Rappe, 2014; Cychosz ve Thommes 2018).

Adsorpsiyon izotermeleri tek parametrelili Henry modeli; iki parametrelili Hill-Deboer, Fowler-Guggenheim, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Halsey, Harkin-Jura, Jovanovic, Elovich, Kiselev modeli; üç parametrelili Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Carrigan, Kahn, Radke-Prausniiz, Langmuir-Freundlich, Jossens modeli; dört parametrelili Fritz-Schlunder, Baudu,

Weber-Van Vliet, Marczewski-Jaroniec modeli ve beş parametrelili Fritz-Schlunder izoterm modeli olarak da sınıflandırılabilir (Ayawei ve diğ., 2017).

Sonraki bölümde yaygın olarak kullanılan ve tez çalışmasında incelenen izoterm modelleri ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

1.3.3.1. Langmuir izotermi

1916 yılında Irving Langmuir'in geliştirdiği yüzey ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biri olan ve birkaç temel kabul üzerine oturtulmuş basit bir adsorpsiyondur. Aynı zamanda adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılmaktadır (Karaboyacı, 2010; Duman, 2012). Langmuir izoterm modelinde katı yüzeyindeki bütün noktaların adsorpsiyon aktivitesi aynıdır ve enerji bakımından üniformdur. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı bir etkileşim olmaması nedeniyle birim adsorban yüzeyinde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına bir etkisi olmadığı gibi rekabet de yoktur. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan adsorbat moleküllerinin doygun bir tabaka oluşturduğu durumdaki adsorpsiyonu ifade eder (Güneren, 2010; Xiyili, 2015; Ayawei ve diğ., 2017; Korkmaz, 2019).

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel ifadeleri, Eşitlik (1.3), (1.4) ve (1.5)'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} a_L} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (1.4)$$

Burada; a_L (L/mg) Langmuir sabiti, Q_{max} (mg/g) adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir.

C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı grafiğe yerleştirilmesi ile ortaya çıkan doğrunun eğimi Q_{max} sabitini verirken, kesim noktası da a_L sabitini verir. Ayrıca, adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirlemek için R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında olması elverişlilik durumunun sağlandığını ifade eder.

$$R_L = \frac{1}{1 + (a_L C_o)} \quad (1.5)$$

R_L değerleri ve izoterm tiplerine gore; $R_L > 1$ ise elverişli olmayan, $R_L = 1$ ise lineer, $0 < R_L < 1$ ise elverişli ve $R_L = 0$ ise tersinmezdir sonucu elde edilir (Arslan, 2009; Karaboyacı, 2010; Duman, 2012; Taşkın, 2013).

1.3.3.2. Freundlich izotermi

1926'da Freundlich tarafından adsorpsiyon işlemine ifade eden ampirik bir denklem geliştirilmiştir. Model, heterojen yuzyelerde meydana gelen adsorpsiyonu ifade eder ve denklem deneysel sonuçlardan turetilmiştir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadeleri Eşitlik (1.6) ve (1.7)'de verilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad (1.6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (1.7)$$

Burada; K_F (mg/g) Freundlich izoterm sabiti, n_F adsorpsiyon şiddetidir.

$\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $\ln K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n_F$ 'i vermektedir. $1/n_F$ heterojenite faktordur ve 0-1 arasında değerler alır. Yuzye ne kadar heterojense, $1/n_F$ değeri o kadar sıfıra yakın olur (Arslan, 2009; Karaboyacı, 2010; Duman, 2012; Taşkın, 2013; Tezakıl, 2013).

1.3.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin ve Radushkevich tarafından 1947 yılında geliştirilen bu model, homojen bir yuzye ve sabit bir adsorpsiyon potansiyeli temeline dayanmaz ve aynı tip gozeneğe sahip yapılar da gerçekleşen adsorpsiyon işlemini açıklamada kullanılır.

Bu modelden hesaplanan adsorpsiyonun ortalama enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal ozellikleri ile ilgili bilgi verir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminin matematiksel ifadeleri, Eşitlik (1.8) ve (1.9)'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - K' \varepsilon^2 \quad (1.8)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.9)$$

Burada; ϵ Polanyi potansiyeli, q_m (mg/g) adsorbanın maksimum kapasitesi, K' D-R izoterm sabiti, R ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol.K) evrensel gaz sabiti ve T (K) sıcaklıktır.

$\ln q_e$ 'ye karşılık çizilen ϵ^2 grafiğinden, K' ve q_m değerleri hesaplanır ve Eşitlik (1.10)'da verilen ortalama adsorpsiyon enerjisi bulunur.

$$E = (2K')^{-1/2} \quad (1.10)$$

Enerjinin 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda adsorpsiyonun fiziksel etkileşimler ile, 8-16 kJ/mol değerleri aralığında olması durumunda iyon değişimi ile ve 8 kJ/mol'den daha büyük olması durumunda ise kimyasal etkileşmeler ile gerçekleştiği kabul edilebilir (Karaboyacı, 2010; Karacanlı, 2011; Abdel-Gawad ve Abdel-Aziz, 2019; Hu ve Zhang, 2019).

1.3.3.4. Temkin izotermi

Temkin ve Pyzhev tarafından 1941 yılında ortaya konulmuş olan bu izoterm modeli, sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmakta olup adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı etkilerini ifade etmektedir. Ayrıca adsorpsiyon enerjisinin yüzey kalınlığı ile ters orantılı olarak değiştiği kabul edilmekte ve buna göre adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı arttıkça adsorpsiyon enerjisi azalmaktadır. Temkin izotermine matematiksel ifadesi Eşitlik (1.11)'de verilmiştir. Lineer eşitlikte $B_T = RT/b$ 'ye eşittir.

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (1.11)$$

Burada; B_T (J/mol) adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit, A_T (L/mg) Temkin izoterm sabitidir.

q_e 'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğinden B_T ve A_T sabitleri bulunur (Karaboyacı, 2010; Taşkın, 2013).

1.3.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon işleminin ve adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon adımlarının anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması gerekmektedir.

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığını tanımlayan ve adsorpsiyon hızının hesaplanması amacıyla kullanılan kinetik parametrelerin belirlenmesi ile birlikte, başlangıç adsorbat derişiminin, temas süresinin ve adsorban miktarının etkileri analiz edilebilmektedir (Güneren, 2010; Xiyili, 2015;).

Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların moleküllerle etkileşimleri ya da bu grupların elektronlarını adsorbat molekülleriyle paylaşmaları ile meydana gelmekte ve başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir. 1. aşama, yığın akışkan difüzyonudur ve adsorbat, adsorbanı kapsayan film tabakasının sınırına yönelerek difüze olur. Genellikle adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam karıştırılıyor olduğundan bu kademe hızlı gerçekleşir ve adsorpsiyonda hız belirleyici olmaz. 2. aşama, sınır tabakası difüzyonudur ve film tabakasına gelen adsorbat adsorbanın gözeneklerine yönelerek ilerler. 3. aşama, parçacık içi difüzyondur ve adsorbanın gözenek boşluklarında adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye yönelerek ilerler. Adsorpsiyonun en hızlı kademesi olan 4. aşama adsorpsiyon aşamasıdır ve adsorbat adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur (Taşkın, 2013; Zeybek, 2019).

Adsorpsiyon işleminin aşamalarından adsorbanın yer aldığı fazın hareketsiz olması durumunda, adsorpsiyon işleminin hızını en yavaş basamak olan 1. basamak belirlemiş olabilir. Akışkanın hareket ettirilmesi durumunda, yüzey tabakasının kalınlığının azalması sebebiyle adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta iyi bir karıştırmanın yapıldığı düşünülürse adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacaklarından dolayı 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olur. 2. basamağın adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında oluşması, 3. basamağın ise adsorpsiyon işleminin geri kalan ve daha uzun bir süresinde oluşması nedeniyle, adsorpsiyon hızını doğrudan etkileyen basamağın bu olduğu sonucuna varılabilir (Güneren, 2010; Karaboyacı, 2010; Taşkın, 2013). 4. basamak çok hızlı gerçekleştiğinden hız sınırlayıcı adım değildir.

2. ve 3. aşamalar için ise kütle aktarımında Dış transfer > Parçacık içi transfer, Dış transfer < Parçacık içi transfer, Dış transfer ~ Parçacık içi transfer olmak üzere 3 ayrı durum söz konusu olur. İlk iki durumda adsorpsiyon hızını sırasıyla film ve parçacık içi difüzyon kontrol eder. Diğer durumda ise iyonların sınırlara taşınması büyük oranda mümkün olmayabilir.

Hız sınırlayıcı adımın dış transfer olması durumunda seyreltik adsorbat derişimi, yavaş karıştırma, küçük parçacık boyutu, adsorbatın yüksek etkileşimi gibi durumlar ile karşılaşılır. Hız sınırlayıcı adımın parçacık içi transfer olması durumunda ise iyi karıştırma, adsorbatın yüksek derişimi, adsorbanın büyük parçacık boyutu ve adsorbatın düşük etkileşimi gibi durumlar ile karşılaşılır. Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi amacıyla birçok eşitlik ortaya konulmuştur (Şamdan, 2019).

1.3.4.1. Sözde birinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiği, 1898 yılında Lagergren tarafından verilen ifadeler kullanılarak açıklanmaktadır. Katı-sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimini ifade eden bu modelin denklemi, Eşitlik (1.12)'de verilmiştir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.12)$$

Burada; q_t (mg/g) t (dk) zamanında adsorplanan madde miktarı, k_1 (1/dk) sözde birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir.

Sözde birinci dereceden kinetik model denkleminde yer alan k_1 ve q_e değerleri, $\log (q_e - q_t)$ ve t verileri arasında çizilen doğruların sırasıyla eğim ve kesim noktası değerlerinden hesaplanmaktadır. Bu model birçok durumda tüm temas zamanını kapsayan aralık için tam olarak eşleşen bir doğru oluşturmamakta, genellikle toplam adsorpsiyon süresi için değil adsorpsiyon çalışmalarının ilk 20-30 dakikası için uygunluk göstermektedir (Tunç Dede, 2018; Yenial, 2018; Yeşilova, 2019).

1.3.4.2. Sözde ikinci dereceden kinetik model

Ho and McKay tarafından 1999 yılında geliştirilen ve hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ile çözünen arasındaki değerlik elektron alışverişiyle ya da ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren adsorpsiyon olduğu varsayımına dayanan bu modele ait denklem, Eşitlik (1.13)'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.13)$$

Burada; k_2 (g/mg.dk) sözde ikinci dereceden hız sabitidir.

t/q_t değerine karşılık t değerinin doğrusal grafiği çizildiğinde, eğim ve kesim noktalarının yardımıyla k_2 ikinci dereceden hız sabiti hesaplanır (Arslan, 2009; Major ve diğ., 2020).

1.3.4.3. Parçacık içi difüzyon kinetik model

İyi karışılabilir sistemlerde adsorbatın yığın fazdan gözenekli adsorban yüzeyine adsorpsiyonunu modellemek amacıyla ve reaksiyon yollarının, adsorpsiyon mekanizmalarının ve hızı kontrol eden aşamanın belirlenmesi için Weber ve Morris tarafından 1963 yılında ortaya koyulan bu modele ait denklem, Eşitlik (1.14)'de verilmiştir.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (1.14)$$

Burada; k_i (mg/g.dk^2) parçacık içi difüzyon hız sabiti, C_i (mg/g) adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabittir.

q_t 'ye karşılık $t^{1/2}$ grafiği çizildiğinde eğimden k_i ve kesim noktasından C_i değerleri hesaplanır.

Ayrıca, adsorpsiyon hız sabiti Eşitlik (1.15)'de verilen Arrhenius bağıntısına göre çözelti sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gösterilebilir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1.15)$$

Burada; k_0 (g/mg.dk) bağımsız sıcaklık faktörü, E_a (kJ/mol) aktivasyon enerjisi, R (J/mol.K) gerçek gaz sabiti, T (K) sıcaklıktır.

Aktivasyon enerjinin büyüklüğü, adsorpsiyonun türünü açıklamaktadır. Aktivasyon enerjisi, 5-40 kJ/mol aralığında bir değer ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mekanizması üzerinden ve 40-800 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü önerilmektedir (Xiyili, 2015; Yeşilova, 2019).

1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini ve değişimlerini ifade eder ve denge hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “entalpi” (H) denir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü “entropi” (S) ifade eder. Denge halinin ve özellikle istemliliğin derecesini ifade etmek için incelenen en termodinamik hal fonksiyonu “serbest enerji” (G) olarak kabul edilir.

Adsorpsiyon işlemine ait termodinamik parametreler, adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için önem taşımaktadır. Bu parametreler, farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler ile Eşitlik (1.16)’de verilen Van’t Hoff eşitliğinden hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1.16)$$

Burada; ΔG° (kJ/mol) Gibbs standart serbest enerji değişimi, ΔH° (kJ/mol) standart entalpi değişimi, ΔS° (kJ/mol.K) standart entropi değişimi ve T (K) mutlak sıcaklıktır.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için denge sabiti olan K_c , Eşitlik (1.17) kullanılarak hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (1.17)$$

Burada; C_{ads} (mg/L) adsorban tarafından adsorbe edilen maddenin derişimidir.

Hesaplanmış olan $\ln K_c$ ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından Eşitlik (1.18) ve (1.19) kullanılarak sırasıyla ΔH° ve ΔS° hesaplanır.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (1.18)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (1.19)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri ise ekzotermik olduğunu ifade etmektedir. Ekzotermik adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ya da her iki mekanizmanın karışımı ile olabilmektedir.

Bu durum, bağların kırılması için gerekli olan enerjinin, adsorbat ile adsorban arasında bağ kurulmasından kaynaklanan enerjiden daha düşük olmasından kaynaklanır. Endotermik adsorpsiyon işlemi ise kimyasal adsorpsiyonu ifade etmektedir.

Bu durum adsorbatın adsorplanması için birden fazla su molekülü ile yer değiştirmesinden kaynaklanır. ΔG° 'nin negatif değerleri, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Mutlak ΔG° 'nin daha büyük değerleri, adsorpsiyon işleminin daha istemli olduğunu ifade etmektedir. Bu değer ayrıca adsorpsiyon mekanizması için de bilgi verir. ΔS° 'nin negatif değeri, katı-çözelti arayüzeyinde adsorplanan derişiminde azalmayı ve katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir.

ΔS° 'nin pozitif değerleri ise düzensizliğin yani adsorban adsorbat arasındaki katı/çözelti ara yüzündeki rastlantısallık durumunun arttığını, adsorban ve adsorbat arasında yapı değişimlerinin olduğunu göstermektedir (Xiyili, 2015; Yeşilova, 2019; Zeybek, 2019).

1.3.6. Aktivasyon parametreleri

Adsorpsiyon işleminin aktif bir kompleks veya geçiş durumunu takip edip etmediğine dair bilgi edinmek için, termodinamik aktivasyon parametrelerinin dikkate alınması gerekmektedir. Faz değişimi teorisi yardımıyla kimyasal reaksiyon hızına sıcaklığın etkisini ifade etmek için kullanılan ve 1935 yılında Henry Eyring tarafından geliştirilen Eşitlik (1.20)'de verilen Eyring denklemi adsorpsiyonun aktivasyon parametrelerinin (entalpi (ΔH^\ddagger) ve entropi (ΔS^\ddagger)) belirlenmesi için uygulanmaktadır.

$$\ln k/T = -\Delta H^\ddagger/R (1/T) + \ln k_B/h + \Delta S^\ddagger/R \quad (1.20)$$

Burada; k_B Boltzmann sabiti (1.381×10^{-23} J/K), T (K) mutlak sıcaklık, h Planck sabiti (6.626×10^{-34} J.s), k_2 (g/mg.dk) sözde ikinci dereceden hız sabitidir.

Denklem (1.21) 'e göre, $\ln (k_2/T)$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden $-\Delta H^\ddagger/R$ ve kesim noktasından $\ln(k_B/h)+\Delta S^\ddagger/R$ verileri elde edilir ve buradan sırasıyla ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger değerleri hesaplanır.

Elde edilen korelasyon katsayılarının daha yüksek olması nedeniyle genellikle sözde ikinci dereceden hız sabitleri kullanılır. Gibbs serbest aktivasyon enerjisi değişimi, 293 K dikkate alınarak Denklem (1.21)'den hesaplanır.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1.21)$$

Burada; $\Delta G^\#$ (kJ/mol) aktivasyonun Gibbs enerji değişimi, $\Delta H^\#$ (kJ/mol) aktivasyonun entalpi değişimi, $\Delta S^\#$ (kJ/mol.K) aktivasyonun entropi değişimidir (Allahdin ve diğ., 2014).

Pozitif $\Delta G^\#$ değeri, adsorpsiyon işleminin reaktanları ürünlere dönüştürmek için enerji gerektirdiğini gösterir. $\Delta G^\#$ değeri tepkime hızını belirler, $\Delta G^\#$ azaldıkça hız artar ve böylece enerji gereksinimi karşılanır, tepkime devam eder ve $\Delta G^\#$ artarsa hız azalır. $\Delta H^\#$ 'ın pozitif değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrular, yani tepkime enerji tüketir.

$\Delta H^\#$ 'ın negatif değeri ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ifade eder. $\Delta S^\#$ 'nin negatif değeri, adsorpsiyonun aktifleşmiş kompleks oluşumu yoluyla meydana geldiğini ve adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbanın iç yapısında önemli bir değişikliğin meydana gelmediğini gösterir (Doğan ve diğ., 2009; Doğan ve Aydın, 2020).

1.3.7. Adsorbanlar

Artan sanayileşme ile birlikte endişe oluşturan atık su arıtma sorununun önüne geçmek ve ağır metaller, boyalar ve organik bileşikler gibi kirleticileri gidermek için toksik olmayan, kirleticilere karşı yüksek sorpsiyon kapasitesine ve yüksek seçiciliğe sahip olan, ucuz ve geri dönüştürülebilen adsorban ihtiyacı günümüz koşulları için büyük önem taşımaktadır. Literatürde sulu çözeltilerden farklı kirleticilerin uzaklaştırılması için farklı özelliklere sahip oldukça fazla sayıda adsorban listelenmiştir. Bu adsorbanlar özelliklerine ve elde edilme yollarına göre genel olarak doğal adsorbanlar, sentetik adsorbanlar, tarımsal atıklar, endüstriyel atıklar ve biyokütle atıkları olarak 5 ana gruba ayrılır (Singh ve diğ., 2018).

Kitin (Kyzas ve Bikiaris, 2015), zeolitler (Syafalni ve diğ., 2014), killer (Sahoo ve diğ., 2014), turba (Chieng ve diğ., 2014) ve odun (Sarin ve Pant, 2006) gibi malzemeler doğal adsorbanlara temel örnekler olarak verilebilir. Tarımsal atıklar, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan, düşük maliyetli adsorbanlar olarak değerlendirilebilen meyve ve sebze kabukları ve atıklarıdır.

Bu sınıfa örnek olarak şeker kamışı (Tchoumou ve diğ. 2015), portakal kabuğu (Lasheen ve diğ. 2012), ayçiçeği sapı (Jalali ve Aboulghazi, 2013), muz kabuğu (Hossain ve diğ., 2012), pomelo kabuğu (Tanzim ve Abedin, 2015), sarımsak kabuğu (Liang ve diğ., 2013), çay atığı (Amarasinghe ve Williams, 2007), fıstık kabuğu (Olguin ve diğ., 2013), kanola sapı (Balarak ve Mahdavi, 2016), pirinç kabuğu (Yakout, 2014) gibi atıkların ham ve modifiye ya da aktif karbona dönüştürülmüş halleri verilebilir. Endüstrilerin yan ürünleri olan ve büyük miktarlarda elde edilen endüstriyel atıklar su ve atık suların kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan düşük maliyetli olarak değerlendirilebilen adsorbanlardır. Hurma yağı külü (Zaini ve diğ., 2014), kırmızı çamur (Tor ve diğ., 2006), çay fabrikası atıkları (Malkoc ve Nuhoğlu, 2007), kahve atıkları (Anastopoulos ve diğ., 2017), uçucu kül (Wang ve diğ., 2007), yüksek fırın cürufu (Zhao ve diğ., 2016), deri endüstrisi atık çamuru (Onenc ve diğ., 2011), boya endüstrisi atık çamuru (Kargi ve Cıkla, 2006) örnekleri verilebilir.

Bir diğer grup olan biyokütle atıklarını sınıfına hem canlı hem de ölü mikrobiyal biyomalzemeler girebilir. Sargassum ve Chaetomorpha (Navarro ve diğ., 2017), Geobacillus toebii ve Geobacillus thermoleovorans (Ozdemir ve diğ., 2009), Saccharomyces cerevisiae (Moyo ve diğ., 2012) gibi yosun, mantar, maya ve bakteriler bu sınıf örnekleri olarak verilebilir. Atık su arıtma amacıyla kullanılan diğer adsorban grubu özellikle çevreye duyarlı, yüksek kapasite ve seçiciliği olan ve hızlı adsorpsiyon sağlayan adsorbanların sentezlendiği gruptur. Paladyum ile kaplanmış altın nanoparçacıklar (Tiwari ve diğ., 2008), demir oksit nanoparçacıkları (Hua ve diğ., 2012), Nano-TiO₂ (Belessi ve diğ., 2009), N katkılı TiO₂ (Cheng ve diğ., 2012) gibi nanoparçacıklar; karbon nanotüp (Banerjee ve diğ., 2017), grafen oksit (Raghubanshi ve diğ., 2017), grafen ve geçiş metali katkılı grafen (Zhang ve diğ., 2017a; Zhang ve diğ., 2017b) gibi karbon temelli materyaller; MnFe₂O₄, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ spinel ferrit bazlı materyaller bu gruba örnek olarak verilebilir (Reddy ve Yun, 2016).

1.4. Lignoselülozik Biyoatık

Doğal biyoatıklar, yenilenebilir enerji ve madde kaynağıdır. Biyoatığın elementel bileşimi azalan bolluk sıralamasına göre: C, O, H, N, Ca ve K'dır. Düşük derişimde Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Mn ve Na içerirken, Ti ve diğer elementler eser olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu bileşenlerin değışken olduğu birçok biyoatık çeşidi söz konusudur (González-García, 2018).

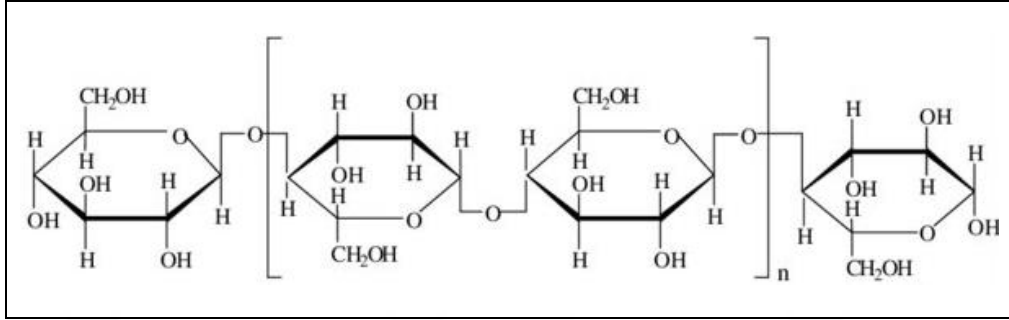
Dünyada tarımsal ve bitki artıklarının yıllık miktarı yaklaşık olarak 2.273.080.000 ton olup, Türkiye'de her yıl elde edilen tarımsal atık miktarı 36.940.000 tondur (Kurtuluş, 2010). Lignoselülozik yapılar hücre duvarlarını oluşturan gezegendeki en bol malzeme olarak yüksek miktarlarda mevcuttur (Ergün, 2014). Lignoselülozik atıklar, fosil yakıtlar için yenilenebilir malzeme, pahalı iyon değişim reçinelerine ve birçok kimyasalın kaynağına alternatif olarak dünya çapında artan rolüyle oldukça değerli bir kaynağı temsil etmektedir (Lopičić ve diğ., 2019). Selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere başlıca üç polimer ve asetil grupları, mineraller ve fenolik sübstitüentler gibi az miktarda diğer bileşenlerden oluşan lignoselülozik biyoatık; türüne bağlı olarak farklı derece ve kompozisyonlarda üniform olmayan üç boyutlu yapılara sahiptir. Lignoselülozik biyoatıkların çoğu, % 30-50 oranında selülozdan oluşur.

İkincil hücre duvarlarında bulunan hemiselüloz, doğal liflerdeki diğer bir ana bileşendir, hemiselüloz içeriği yaklaşık % 20-35 değerine kadar çıkabilmekte ve yapı % 10-25 oranında lignin içermektedir (González-García, 2018; Neris ve diğ., 2019a). Lignoselüloz, bozunmaya karşı dirençlidir ve lignoselülozun bu sağlamlığı selülozun kristallüğünden, ligninin hidrofobikliğinden ve selülozun lignin-hemiselüloz matrisi ile kapsüllenmesinden kaynaklanır (Isikgor ve Becer, 2015).

Lignoselülozik biyoatığın ana bileşeni selülozdur. Selüloz, biyopolimer bir hammaddedir ve insanlığa çoğunlukla sağlam ahşap yapılar, pamuk, keten gibi tekstil lifleri veya kağıt ve karton formunda bir yapı malzemesi olarak çeşitli uygulama alanları sağlamıştır. Bunlara ek olarak, selüloz, kimyasal dönüşümler için yapay selüloz esaslı ipliklerin ve filmlerin üretimini hedefleyen ve aynı zamanda endüstri ve ev yaşamının birçok alanında kullanılan çok yönlü bir başlangıç materyalidir (Miretzky ve Cirelli, 2010; Zwain ve diğ., 2014; Lopičić ve diğ., 2019).

Selüloz, $(C_6H_{10}O_5)_n$ kimyasal formülü ile sadece glukoz birimlerinden oluşan hidrofilik ve biyobozunur lineer bir homopolimerdir (Şekil 1.3). D-anhidro glukopiranoz birimleri 1-4- β glikozidik bağlarla birbirine bağlanır. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri ağı ayrı selüloz zincirlerini düz tabakalara birleştirir.

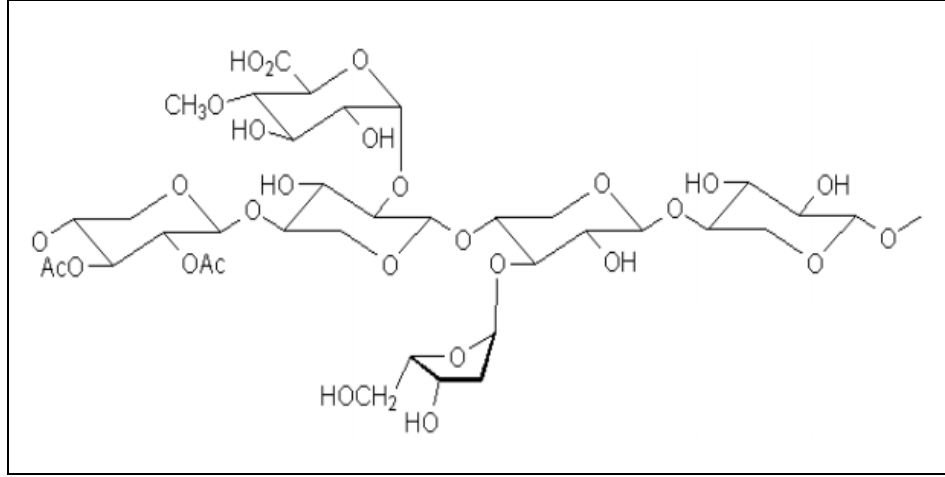
Selülozun bu oldukça düzenli ve kararlı kristal yapısı, yaygın çözücüler içinde çözülmesini zorlaştırır ve reaktiflere karşı direnç göstermesi nedeniyle uygulamalarda tam potansiyelinin kısıtlanmasına sebep olur (Kurtuluş, 2010; Ergün, 2014; Hu ve diğ., 2014; Zhou ve diğ., 2015).



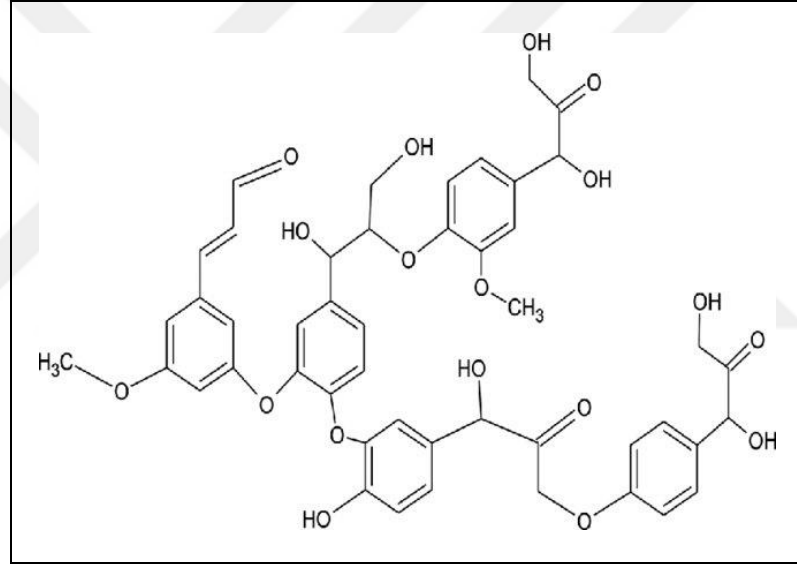
Şekil 1. 3. Selülozun molekül yapısı (Al-Mobarak, 2010)

Hemiselüloz, ikinci en fazla bulunan polimerdir (Şekil 1.4). Selüloz fibril yüzeylerine kovalent olmayan bir şekilde bağlanarak sert selüloz fibrillerini tutmak için amorf bir matris malzemesi gibi davranırlar. Genel olarak, hemiselüloz, heksoz ve pentoz şekerlerinden oluşan bir karbonhidrat polimeridir. Bu karbonhidrat polimerleri yan zincirlerde bulunan şeker ünitelerine bağlı olarak ksilanlar (β -1,4-bağlı D-ksiloz birimleri), mannanlar (β -1,4-bağlı D-mannoz birimleri), galaktanlar (β -1,3-bağlı D-galaktoz birimleri) ve arabinanlar (β -1,5-bağlı L-arabinoz birimleri) olarak kategorize edilebilir (Ergün, 2014; Kurtuluş, 2010). Hemiselülozlar, selüloz liflerini mikrofibrillere bağlayarak ve lignin ile çapraz bağlanma yaparak yapısal mukavemet sağlayan karmaşık bir bağlar ağı oluşturmak için bitki hücre duvarlarına gömülüdür (Isikgor ve Becer, 2015). Hemiselüloz yapısal olarak amorf ve düzensiz dallanmalar içerir; düz zincirler şeklinde düzenlenmiş selülozla kıyaslandığında tepkimelere daha duyarlıdır (Kurtuluş, 2010).

Lignin, fenilpropanoid birimlerinin üç boyutlu bir polimerdir (Şekil 1.5). Bitki dokusuna basınç dayanımı, hücre duvarına sertlik ve böcekler ile patojenlere karşı direnç sağlayan hücresel yapıştırıcı görevi görürler (Isikgora ve Becer, 2015). Lignin bazlı biyoatıklar, dünya çapında selülozdan sonra gelen ve üretimi yılda 40-50 milyon ton olan yenilenebilir karbon kaynaklarıdır. Sıklıkla karşılaşılan ligninin yapısal blokları p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkoldür (Miretzky ve Cirelli, 2010; Ergün, 2014; González-García, 2018).



Şekil 1. 4. Hemiselülozun molekül yapısı (Kurtuluş, 2010)



Şekil 1. 5. Ligninin molekül yapısı (Mahmood ve diğ., 2018)

1.4.1. Selüloz esaslı biyotatıklar için modifikasyon yöntemleri

Genellikle, düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olan ve ham halde kullanılmaları durumunda ortamda kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD) ve toplam organik karbon (TOC) artışına ve dolayısıyla sulardaki oksijen içeriğinin azalmasına neden olabilen biyotatık malzemelerin kullanılmadan önce modifiye edilmesi istenir.

Bu durum, bu malzemelerin hem sulu çözeltilerden metal iyonu alımına olan ilgilerini artırmak hem de çevreye olabilecek zararlarının azaltılması için oldukça önemlidir.

Modifikasyon işlemi adsorbanın spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi ve yüzey fonksiyonel gruplarına etki ederek adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Atık malzemelerin modifikasyonları için kullanılan yöntemler genel olarak fiziksel/fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik olarak üç gruba ayrılmaktadır.

Fiziksel/fizikokimyasal modifikasyon, genellikle malzemenin kimyasallarla ön işleminden sonra çok yüksek sıcaklıklarda termal olarak gözeneklendirilmesi ile yapılmaktadır. Bunun yanında buharlı aktivasyon ve oksijen plazma ortamlarında kimyasallarla muamele edilerek fiziksel/fizikokimyasal modifikasyon yapılmaktadır.

Kimyasal modifikasyon, adsorbanların genellikle çeşitli bazlar, asitler veya organik çözücülerle tepkimesini, adsorban olarak değerlendirilecek bu malzemelerin polimerlerle aşılması (grafting) ve yüzey aktif bazı ürünlerle muamelesini içermektedir.

Biyolojik modifikasyonda ise adsorbanların mikroorganizmalarla ve bazen bunların kimyasallarla birlikte muamelesi söz konusudur.

Selüloz esaslı malzemeler için kimyasal modifikasyon yöntemleri ise iki ana kategoriye ayrılabilir. İlk yaklaşım, selüloz omurgasına çeşitli spesifik grupların bağlanmasını sağlayan monomer aşılama (monomer grafting). Bu işlemde, yan zincir graftları, bir kopolimer oluşturmak üzere bir polimer omurgasının ana zincirine kovalent olarak bağlanır. Selüloz, üzerine aşılama monomere bağlı olarak yeni özellikler kazanır. Aşılama yönteminin, sentez yollunun ve kullanılan kimyasalların özelliklerine göre fotoaşılama, yüksek enerjili radyasyon aşılama ve kimyasal olarak başlatılan aşılama olarak üç gruba ayrılır.

Diğer yaklaşım ise literatürde yaygın olarak kullanılan ve fonksiyonel grupların baz çözeltileri, mineral ve organik asit çözeltileri, organik bileşikler veya oksitleyici maddeler gibi çeşitli kimyasallar yoluyla selüloz omurgasının hidroksil gruplarına bağlanabildiği doğrudan modifikasyondur.

Bu modifikasyon grubu da gerçekleşen reaksiyonun tipine göre esterifikasyon, halojenasyon, oksidasyon, eterifikasyon, alkali işleme, silanasyon şeklinde sınıflandırılabilir (Gautam ve diğ., 2014).

Tablo 1.2’de yaygın kullanılan modifikasyon yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008; Hokkanen ve diğ., 2016;). Literatürde biyoatık malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla kimyasal modifikasyonların kullanıldığı çalışmalar fazla sayıda yer bulmaktadır. Bu çalışmalara ait örnekler Tablo 1.3’de verilmiştir (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008; Hokkanen ve diğ., 2016;).

Tablo 1. 2. Selüloz esaslı adsorbanların sentezinde kullanılan modifikasyon yöntemlerinin karşılaştırılması

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Fotoaşılama	Kolay temin edilebilir UV ışık kaynakları, seçici reaksiyon, düşük fotoenerji gereksinimi	Düşük adsorpsiyon kapasitesi
Yüksek enerjili radyasyon aşılama	Piyasada bulunan iyonlaştırıcı radyasyon kaynakları ile basit ve esnek reaksiyon başlatma	Yüksek fotoenerji gereksinimi, fotoenerji üreten donanım gereksinimi
Kimyasal olarak başlatılan aşılama	Geliştirilmiş adsorpsiyon kapasitesi	Yüksek kimyasal madde tüketimi, karmaşık bir sentez yolu
Esterifikasyon	Geliştirilmiş adsorpsiyon kapasitesi	Yüksek kimyasal madde tüketimi, karmaşık bir sentez yolu
Halojenasyon	Ortalama adsorpsiyon kapasitesi	Yüksek kimyasal madde tüketimi, zararlı kimyasal madde ihtiyacı
Oksidasyon	Geliştirilmiş adsorpsiyon kapasitesi	Yüksek kimyasal madde tüketimi, karmaşık bir sentez yolu
Eterifikasyon	Geliştirilmiş adsorpsiyon kapasitesi	Yüksek kimyasal madde tüketimi, karmaşık bir sentez yolu
Alkali işleme	Basit bir sentez yolu, düşük üretim maliyeti	Düşük adsorpsiyon kapasitesi
Silanasyon	Geliştirilmiş adsorpsiyon kapasitesi	Yüksek kimyasal madde tüketimi

Tablo 1. 3. Selüloz esaslı adsorbanların modifikasyonuna çeşitli örnekler

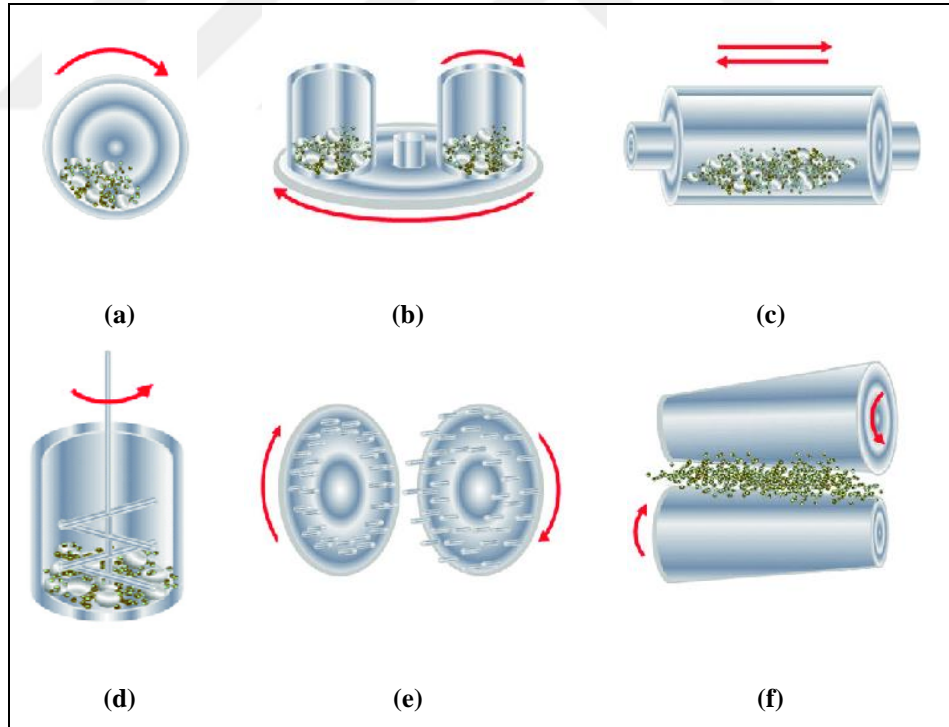
Adsorban	Kullanılan Kimyasal	Adsorbat	q _e (mg/g)
Pirinç kabuğu	Epikloridin	Cd ²⁺	11,12
Talaş (Kavak ağacı)	Sülfürik asit	Cu ²⁺	13,95
Muz kabuğu	Nitrik asit	Cu ²⁺	13,46
Kındıra yaprak tozu	Sodyum hidroksit	Pb ²⁺	13,50
Ardıç lifi	Sodyum hidroksit	Cd ²⁺	26,54
Yer fıstığı kabuğu	Sülfürik asit + Gümüş impregnasyon	Cr ⁶⁺	11,40
Şeker pancarı hamuru	Hidroklorik asit	Cu ²⁺ Zn ²⁺	0,15 0,18
Küspe uçucu kül	Hidrojen peroksit	Pb ²⁺ Cr ³⁺	2,50 4,35
Tahıl atığı	Hidroklorik asit Sodyum hidroksit	Cd ²⁺ Pb ²⁺	17,30 35,50
Talaş (Sarıçam)	Sülfürik asit + Formaldehit	Pb ²⁺ Cd ²⁺	9,78 9,29
Talaş (Ceviz)	Sülfürik asit + Formaldehit	Cd ²⁺ Ni ²⁺ Pb ²⁺	4,51 6,43 4,48
Fıstık kabuğu	Sülfürik asit	Pb ²⁺ Cr ³⁺ Cu ²⁺	29,14 7,67 10,15
Jüt lifler	Hidrojen peroksit	Cu ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺	7,73 5,57 8,02
Şeker kamışı küspesi	Etilendiamin	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	139,00 169,00 189,00
Manyok yumru kabuğu	Tiyoglikolik asit	Cd ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺	26,30 90,90 83,30

1.5. Mekanokimya

Mekanokimya, Ostwald tarafından 19. yüzyılın sonlarına doğru mekanik enerjinin neden olduğu agregasyon sırasında maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümünü ifade etmek için tanımlanmıştır (Guo ve diğ., 2010). Katı yüzeylerdeki şiddetli ve yoğun mekanik etkilerin, katı maddelerin mekanik kuvvetler altında temasa geçtiği yüzeydeki bölgelerde fiziksel ve kimyasal değişimlere yol açtığı bilinmektedir ve katılarda mekanik olarak başlatılan bu etkiler genellikle mekanokimyasal etkiler olarak adlandırılır (Babak, 2010). Mekanokimyada sıkça kullanılan bir terim olan mekanik aktivasyon, kimyasal olarak değişmeden kalan bir maddenin tepkime kabiliyetindeki artışı içeren bir işlem olarak tanımlanmıştır. Ancak aktivasyon, bileşim veya yapıda bir değişikliğe yol açtığı sürece mekanokimyasal bir tepkimedir (Baláz ve diğ., 2013).

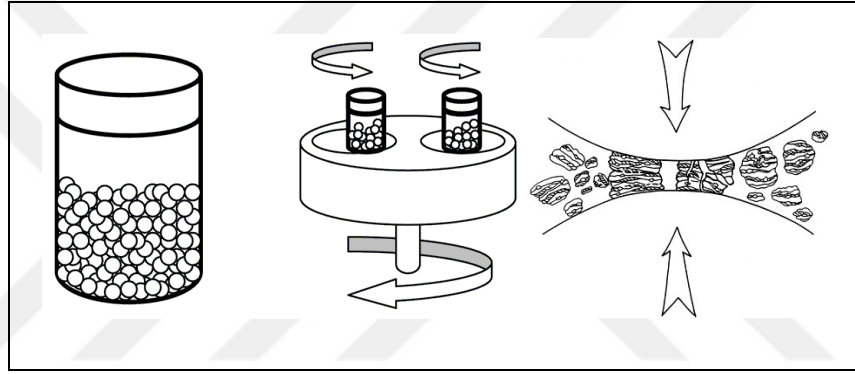
Mekanik aktivasyon, malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinde modifiye edici etkiye sahiptir ve genellikle yüksek enerjili öğütlemeyle sağlanmakta olup; malzemenin tahribata uğraması, tahrip olan bu malzemede yeni yüzeylerin oluşması, ince öğütülme ve tamamen farklı yeni bir yapıya sahip malzemeye dönüşüm olmak üzere dört kademe içermektedir (Nikolić ve diğ., 2001; Yürüyen ve diğ., 2014). Uzun yıllardan beri mekanokimyasal etkiler kullanılmakta olup; ekstraktif metalurji, malzeme mühendisliği, kömür endüstrisi, inşaat endüstrisi, tarım, eczacılık ve atık arıtma gibi birçok alanında hala kullanılmakta ve konuyla ilgili araştırma makalelerinde artış görülmektedir (Zhang ve Saito, 2012; Hannora ve Ataya, 2016).

Mekanik aktivasyon ve mekanokimyasal uygulamalar, genellikle yüksek enerjili değirmenler ile sağlanmakta olup bunun temel sebebinin uygulama kolaylığı ve teknolojistlerin bu yeni tekniğe olan ilgisi şeklinde özetlemek mümkündür. Şekil 1.6'da şematik olarak gösterilmiş olan farklı tip ve çalışma prensibine sahip değirmenler mevcuttur (Baláz, 2003; Boldyrev, 2006).



Şekil 1. 6. Yüksek enerjili değirmen tipleri; (a) Bilyalı değirmen, (b) Gezegenel bilyalı değirmen, (c) Titreşimli değirmen, (d) Karıştırıcılı değirmen, (e) İğneli değirmen, (f) Silindir değirmen (Baláz, 2013)

Yüksek enerjili bilyalı öğütme, tanecik boyutunu nanometre ölçeğine kadar indirmek için yaygın olarak kullanılır. Bunun yanında artan yüzey enerjisi modifiye edilmiş fiziksel/kimyasal özelliklere yol açar ve yapısal oluşumları ve/veya kimyasal tepkimeleri teşvik eder. Yüksek enerjili bilyalı değirmenler arasında, gezegensel değirmen mekanik olarak basit ve çok yönlü bir cihazdır. Genellikle, açısız hızda dönen bir diske monte edilmiş, eksenleri etrafında açısız bir hızda dönen bir veya daha fazla haznedan oluşur. Öğütme, merkezkaç kuvveti tarafından oluşturulan öğütücü ortamın (bilyalar ve hazne), bilyaları ve/veya hazne yüzeyini kaplayan malzeme parçacıkları ile çarpması yoluyla meydana gelir (Takacs, 2002; Broseghini ve diğ., 2016). Şekil 1.7’de bu çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir.

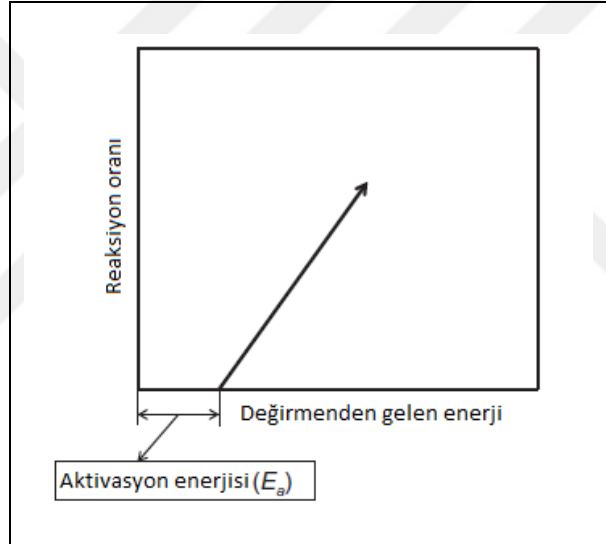


Şekil 1. 7. Hazne, bilya ve öğütme esnasında bilya-parçacık-bilya çarpışması (Suryanarayana, 2001)

Yüksek enerjili öğütme sırasında iki bilya birbiriyle çarpıştığında, aralarında bir miktar katı tutulur. Darbenin gücü, sertleşme ve kırılmaya neden olarak katı parçacıkları deforme eder. Katı parçacıklar tekrar tekrar ısıtılır, birleşir, kırılır ve tekrar birleşir. Toz parçacıklarına etki eden çarpma kuvveti, kristalografik bağların kırılmasına ve yeni yüzey oluşumuna yol açar. Oluşturulan yeni yüzeyler parçacıkların kolayca birbirine kaynaşmasını sağlar ve bu da katı malzemenin çözünme hızında bir artışa neden olur. Devam eden mekanik deformasyon ile bu mekanizma tarafından oluşturulan parçaların parçacık boyutunda azalma olabilir ve malzemenin yüzey enerjisinin artmasıyla yüzeyin yanı sıra kimyasal, fizikokimyasal ve yapısal özellikleri etkileyen diğer önemli değişiklikler söz konusu olabilir. Bu, artan tanecik sınırları, boşluklar, istifleme hataları ve deforme olmuş ve kopmuş kimyasal bağlar gibi çeşitli kristal farklılaşmaların varlığı ile kendini gösterir.

Sonuç olarak, iki veya daha fazla katı madde karışımının öğütülmesi, başlangıç bileşenlerinin mikro-homojenizasyonuna neden olur ve bazen de yeni ince partiküllerin oluşumunu ve sentezini indükler.

Aktivasyon enerjisi, öğütme sırasında bir malzemede depolanan veya bir malzemeye giren enerji ile kontrol edilebilir. Bir değirmenden bir malzemeye öğütülmeye verilen enerji, öğütme süreleri ve öğütme yoğunluğu ile kontrol edilebilir. Bunlar, mekanik özelliklerden bağımsız olarak, mekanokimyasal tepkimeyi ve verimini yönetmek için önemli olan fonksiyonlardır. Bir değirmenden elde edilen mekanokimyasal tepkime oranı ile enerji arasındaki ilişki Şekil 1.8'de gösterilmiştir (Gorrasi ve Sorrentino, 2015).



Şekil 1. 8. Mekanokimyasal reaksiyon oranı ile enerji arasındaki ilişki (Zhang ve Saito, 2012)

Parçacıkların büyüklüğü ve bunların yapıları, hazne ve öğütme ortamının fiziksel özellikleri ile ilgili çeşitli parametreler tarafından belirlenir. Bu parametreler değirmen türü, değirmen haznesi, öğütme hızı, öğütme süresi, öğütme ortamının tipi, boyutu ve boyut dağılımı, bilya/malzeme ağırlık oranı, öğütme ortamı, süreç kontrol ajanı, öğütme sıcaklığıdır. Bu parametrelerden bazılarının mekanizma üzerine olan etkileri aşağıdaki şekilde açıklanabilir;

Değirmen hızı: Değirmenin hızı ne kadar yüksek ise katıya olan enerji girişi o kadar yüksek olmaktadır. Ancak, değirmen tasarımına bağlı olarak kullanılacak maksimum hız için belirli sınırlamalar vardır.

Örneğin, geleneksel bir bilyalı değirmende dönme hızını artırarak, topların hareket hızı artırılacaktır. Kritik bir hızın üzerinde, bilyalar viyalin iç duvarlarına tutturulacak ve herhangi bir darbe kuvveti uygulamak için düşmeyecektir. Bu nedenle, maksimum hız bu kritik değerin hemen altında olmalıdır, böylece bilyalar maksimum çarpışma enerjisini üretmek için maksimum yükseklikten aşağı düşerler. Maksimum hızda diğer bir sınırlama, yüksek hızlarda (veya öğütme yoğunluğunda), viyal sıcaklığının yüksek bir değere ulaşabilmesidir. Bu, bazı durumlarda katının homojenizasyonunu ve/veya alaşımlaşmayı teşvik etmek için gerekli olan bir parametre olabilir. Ancak, bazı durumlarda, sıcaklıktaki bu artış bir dezavantaj olabilir çünkü artan sıcaklık dönüşüm sürecini hızlandırır ve öğütme sırasında oluşan doygun katı çözeltilerin veya diğer yarıkararlı fazların ayrışmasına neden olur. Ek olarak, üretilen yüksek sıcaklıklar katıları da kirletebilir. Nanokristal oluşumu sırasında, daha yüksek öğütme yoğunluklarında artan dinamik yeniden kristallenmeye bağlı olarak ortalama kristal boyutunun arttığı bildirilmiştir. Ulaşılan maksimum sıcaklık, değirmen tiplerine göre değişmektedir.

Öğütme süresi: Öğütme süresi, en önemli parametrelerdendir. Gereken süreler, kullanılan değirmen tipine, öğütme yoğunluğuna, bilya/malzeme oranına ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bu parametrelerin her bir kombinasyonu kullanılacak olan katıya göre karar verilmelidir. Ancak, katının gerekenden daha uzun süre öğütülmesi durumunda kirlenme seviyesinin arttığı ve istenmeyen bazı fazların oluştuğu dikkate alınmalıdır.

Bilya/Malzeme oranı: Bilya ile katı malzemenin kütlece oranı, öğütme işleminde önemli bir değişkendir. Bu, farklı araştırmacılar tarafından 1:1'den çok düşük bir değer olan 220:1'e kadar çalışılmıştır. Bu oran, öğütülmekte olan katıda belirli bir fazın elde edilmesi için gereken spesifik etkilere sahiptir. Yüksek bir bilya/malzeme oranında, bilyaların kütle oranındaki artış nedeniyle, birim zamandaki çarpışmaların sayısı artar ve sonuç olarak katı parçacıklarına daha fazla enerji aktarılır ve böylece ürün oluşturma daha hızlı gerçekleşir.

Daha yüksek enerjiden dolayı daha fazla ısı oluşması ve bunun katının oluşumunu değiştirmesi de mümkündür. Oluşan amorf faz, sıcaklık artışı önemli olduğunda kristalleşebilir (Takacs, 2002; Baláz ve diğ., 2006; Yadav ve diğ., 2012; Zhang ve Saito, 2012; Broseghini ve diğ., 2016).

Mekanokimya, “Yeşil Kimya” hedeflerine ulaşmak için sağlam bir temel vaat etmektedir. Tehlikeli maddelerin oluşumunu en aza indirecek ürün ve sistemleri teşvik eden kimya ve mühendislik prensipleri ile oldukça fazla alanda kullanım alanı bulmaktadır. Mekanokimyasal işlemlerin amacı başlıca mineral ve atık işleme, yanma tepkimeleri, ultra ince toz üretimi, çözünürlük limitlerinin genişletilmesi, matris mikroyapısının iyileştirilmesi, nanoparçacık oluşumu, yeni kristal fazların oluşumu, amorf fazların oluşumu, zor alaşım elementlerin alaşımlanması şeklindedir. Mekanokimya uygulamalarının katı hal kimyasal tepkimelerinin kinetiğini önemli ölçüde artırdığı, yüksek sıcaklık gerektiren tepkimelerin, herhangi bir harici ısıtma ihtiyacı olmadan bir değirmendeki sıcaklıklarda gerçekleşebildiği ortaya konulmuştur. Mekanik olarak uyarılan sentezin, geleneksel sentez yollarındakilerden % 50'ye kadar daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği de bilinmektedir. Bir bileşiğin geleneksel sentezinin imkansız olduğu durumlarda, mekanik olarak uyarılarak sentezin mümkün olduğu durumlar ile karşılaşılabilmektedir. Genel olarak geleneksel prosedürlere kıyasla basitleştirilmiş proses, ekolojik güvenlik ve diğer geleneksel yöntemleri kullanarak elde edilmesi zor olan (veya imkansız olan) bir ürünün yarı kararlı duruma getirilme olasılığı gibi avantajlara sahiptir (Babak, 2010; Zhang ve Saito, 2012; Baláz ve diğ., 2013; Hannora ve Ataya, 2016).

Dünyadaki atık bertarafı büyük bir endişe kaynağıdır ve endüstri gelişimi ve nüfus artışı ile birlikte giderek daha ciddi bir şekilde değişmektedir. Son yıllarda, yoğun araştırma ve geliştirme çalışmaları, atık minimizasyonu ve kullanımı için uygun maliyetli ve basit çözümler bulmaya yönelmiştir. Kimyacılar, atıkların geri dönüşümü ve bertaraf edilmesi için termokimya ve elektrokimya gibi farklı kimyasal yöntemler geliştirmiştir. Bir kimya dalı olarak mekanokimya, geçmişte kimyagerler tarafından yeterince ilgi görmemiştir fakat son yıllarda, diğer geleneksel kimyasal yöntemlere göre birçok avantajı olması dolayısıyla birçok çalışma alanı kapsamında farklı uygulama alanları için kullanılmaktadır (Guo ve diğ., 2010; Nasser ve Mingelgrin, 2012; Zhang ve Saito, 2012; Gomes ve diğ., 2014).

1.6. Kemometrik Yöntemler ve Deneysel Tasarım Tekniği

Deneysel alışmalar bir veya daha fazla sayıda faktörün sistemlerin performansı üzerine etkisini araştırmak ve sistem hakkında bilgi üretmek amacıyla yapılmaktadır. İlk kez 1920’lerde İngiliz R.A. Fisher tarafından kullanılan deney tasarımı ise bir sistemin girdilerinde yapılan değişiklikler sonucundaki çıktıların analiz edilmesi olarak tanımlanır (Kılıç, 2018). Yüksek maliyet, kaynak, zaman ve çaba gereksinimi nedeniyle geleneksel deneysel tasarım yöntemleri yerine kullanılan istatistiksel deney tasarım yöntemleri, bu dezavantajların üstesinden gelerek verilerden anlamlı sonuçlar elde etmeyi sağlamaktadır. İstatistiksel deney tasarımlarının kullanılması ile ayrıca yanıt üzerinde bir veya daha fazla faktörün etkisini ölçmek, deney hatalarını tahmin etmek, güvenilirliği artırmak, değişkenlikleri azaltmak, objektif ve iyi düzenlenmiş bir deney kurabilmek, rastgelelik dolayısıyla hata minimizasyonu sağlamak ve sistem kalitesini iyileştirmek mümkün olmaktadır (Süzen, 2015; Ceylan, 2018; Kılıç, 2018). Deney tasarımında sonuçların yeterli ve kesin olması için rastgelelik (randomization), temsil edilebilirlik (representativeness), tekrar edilebilirlik (replication) ve bloklama (blocking) önemli ilkelerdir (Kılıç, 2018).

Artan kalite gereklilikleri, reaktiflerin yüksek maliyeti ve analitik uygulamaları etkileyen değişkenlerin büyük miktarlarda olması nedeniyle, analitik yöntemlerin geliştirilmesi ve onaylanması oldukça önemli bir aşamadır. Bu bağlamda, “optimizasyon” en iyi yanıtın alındığı koşulları keşfederek analitik yöntemin performansını geliştirmeye yardımcı olur. Analitik kimyada optimizasyon, her bir faktörün mümkün olan en iyi cevabı üretmek için sahip olması gereken değerini bulmak için kritik bir aşamadır. Analitik yöntemlerin optimizasyonunda sıklıkla kemometrik araçlar kullanılmaktadır (Bas ve Boyacı, 2007; Ferreira ve diğ., 2007; Candiotti ve diğ., 2014). Kemometri kavramı, İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından 1972 yılında ortaya atılmıştır. Kemometrinin oluştuğu kavram ve uygulama konuları; resim işleme (image processing), deneysel tasarım (experimental design), tanımlayıcı ve açıklayıcı istatistik (descriptive and inferential statistics), örüntü tanıma (pattern recognition), sinyal işleme (signal processing), optimizasyon (optimization), modelleme (modeling), kalibrasyon (calibration), yapay zeka yöntemleri (artificial intelligence methods), sınıflandırma (classification), bilgi ve sistem kuramıdır (information and system theory) (Din, 2007; Xiyili, 2017).

Deneysel tasarımı; Taguchi, tam faktöriyel, kesirli faktöriyel ve merkezi kompozit tasarım ve Box-Behnken'i içeren yanıt yüzey yöntemi gibi farklı yöntemler ile yapılmaktadır (Süzen, 2015). Taguchi deneysel tasarımının amacı, hedef değer çevresindeki değişkenliği azaltmaktır. En az iki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait seviyelerin bulunduğu deneylerde seviyelerin birbirleri ile kombinasyonunu inceler (Balcıoğlu, 2015). Birden çok parametrenin her seviyesi için eşit sayıda deney gerçekleştirilen tam faktöriyel tasarım, faktörlerin etkileşimleri dâhil olası bütün düzeylerinin yanıt üzerindeki etkilerini araştırır. Tam faktöriyel tasarımın ekonomik ve etkin olmayabileceği durumlarda tercih edilen kesirli faktöriyel tasarım, daha az deneyin yapıldığı bir yöntemdir. Yanıt yüzey yöntemi (RSM), birçok değişken tarafından etkilenen yanıtın modellenmesi ve analiz edilmesi amacıyla kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir toplamıdır. RSM kapsamında yer alan merkezi kompozit tasarım 3k faktöriyel tasarımlara alternatif olarak kullanılırken, Box-Behnken tasarımı, dengelenmiş tamamlanmamış blok tasarımından oluşmaktadır (Ceylan, 2018). Analitik optimizasyonda kullanılan en uygun çok değişkenli teknikler arasında RSM bulunmaktadır. RSM, bir veri kümesinin istatistiksel öngörüler yapma amacı ile deneysel verilere bir polinom denkleminin uymasına dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin bir araya getirildiği bir stratejidir. RSM, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlamak için kullanılır. Bağımsız değişkenlerin etkisini, hem tek tek hem de kombinasyonu halinde tanımlar. Amaç, en iyi sistem performansını elde etmek için aynı anda bu değişkenlerin seviyelerini optimize etmek yani eniyileştirmektir (Bas ve Boyacı, 2007; Bezerra ve diğ., 2008). 1951'de Box ve Wilson tarafından geliştirilen, en az gözlem ile maksimum değere ulaşılmasını ve yanıtın optimize edilmesini amaçlayan bu yöntem ilk olarak kimya endüstrisinde uygulanmıştır. Yeni bilimsel çalışmalar, ürün tasarlama, geliştirme ve analiz etme yanında mevcut süreçlerin iyileştirilmesinde de etkilidir (Seloğlu, 2019).

RSM'nin tasarım aşamaları; yeterli ve güvenilir ölçümler için deney dizisi tasarlamak, 2. mertebeden yanıt yüzeyin bir matematiksel modelini geliştirmek, deneysel parametrelerin optimum setini belirlemek, parametre etki ve etkileşimlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu çizimlerini sunmaktır (Seloğlu, 2019). RSM uygulanmadan önce, incelenen deney bölgesinde hangi deneylerin yapılması gerektiğini tanımlayacak deneysel bir tasarım seçmek gerekir.

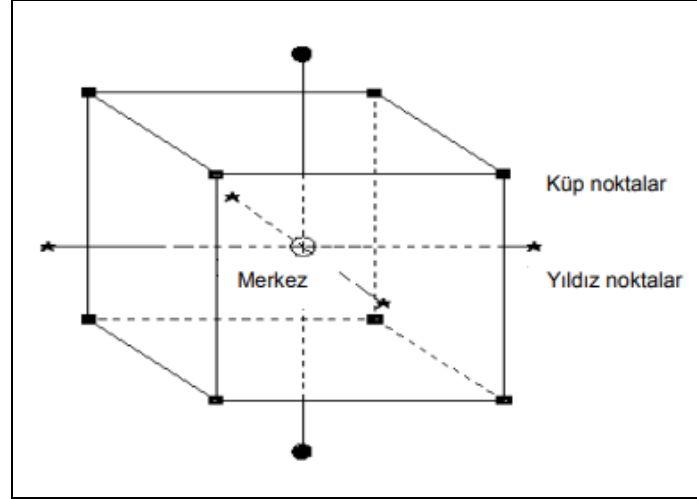
Basitliği ve göreceli olarak düşük maliyetleri nedeniyle en yaygın kullanılan birinci derece tasarımlar, her faktörün yalnızca iki seviyede çalışıldığı, iki seviyeli tam (full factorial design) ya da kısmi (fractional factorial design) faktöriyel tasarımlardır. Bu tasarımlar incelenen bütün faktörler için lineer olan basit yanıt yüzeylerini (response surfaces) belirlemek için de kullanılabilirler. Ancak lineer fonksiyonlar ile tanımlanamayan deneysel verilere yanıt fonksiyonunu uygulamak için ikinci dereceden yanıt yüzeyleri içeren deneysel tasarımlar ( seviyeli Faktöriyel tasarım, Doehlert matris (DM), Merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design, CCD) ya da Box-Behnken tasarım (BBD)) uygulanmaktadır (Bezerra ve diğ., 2008; Xiyili, 2017).

Deneysel tasarıma göre elde edilen deneysel verilere ampirik modellerin uyumunu temel alan bir matematiksel ve istatistiksel teknikler grubundan oluşan RSM kategorisinde, ikinci mertebeden polinom denklemlerine uygun olan CCD, birçok araştırma problemini optimize etmek için sıklıkla ele alınmıştır. Bu tasarımlar, düzgün olarak planlanmış faktöriyel tasarımlardan bilgi sağlayabilirler. Faktöriyel ve merkez noktalar doğrusal modeli oluşturmak için kullanılabilir ancak ikinci dereceden bir yaklaşımın önemini vurgulayacak kanıt sağlayarak katkı sağlarlar (Ferreira ve diğ., 2007; Asghar ve diğ., 2014).

CCD’de, Şekil 1.9’da verildiği gibi üç tür tasarım noktası bulunur. Bunlar +1 ve -1 düzeyindeki faktörlerin olası kombinasyonlarından oluşan iki seviyeli faktöriyel veya kısmi faktöriyel tasarım noktalar (2^k); merkezden orta dereceli terimler oluşturmak için α mesafesinde sabitlenen aksiyel noktalar (yıldız noktaları) ($2k$); deneysel hatanın iyi ve bağımsız bir tahminini sağlayan, oğaltılmış terimleri temsil eden merkez noktalarıdır.

Merkezi kompozit tasarımda deney sayısı bu noktalar kullanılarak Eşitlik (1.22)’ye göre belirlenir.

$$N = 2^k + 2k + C_0 \quad (1.22)$$



Şekil 1. 9. Merkezi kompozit tasarımı (Okutan, 2014)

DeneySEL tasarım tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır; 2^k 'daki seviyeler (-1) ve $(+1)$, $2k$ 'dakiler $(\pm \alpha)$ ve 1 'deki seviye (0) olarak kodlanmaktadır. CCD için izlenecek adımlar Şekil 1.10'da sunulmuştur (Bas ve Boyacı, 2007; Bezerra ve diğ., 2008; Asghar ve diğ., 2014; Xiyili, 2017).

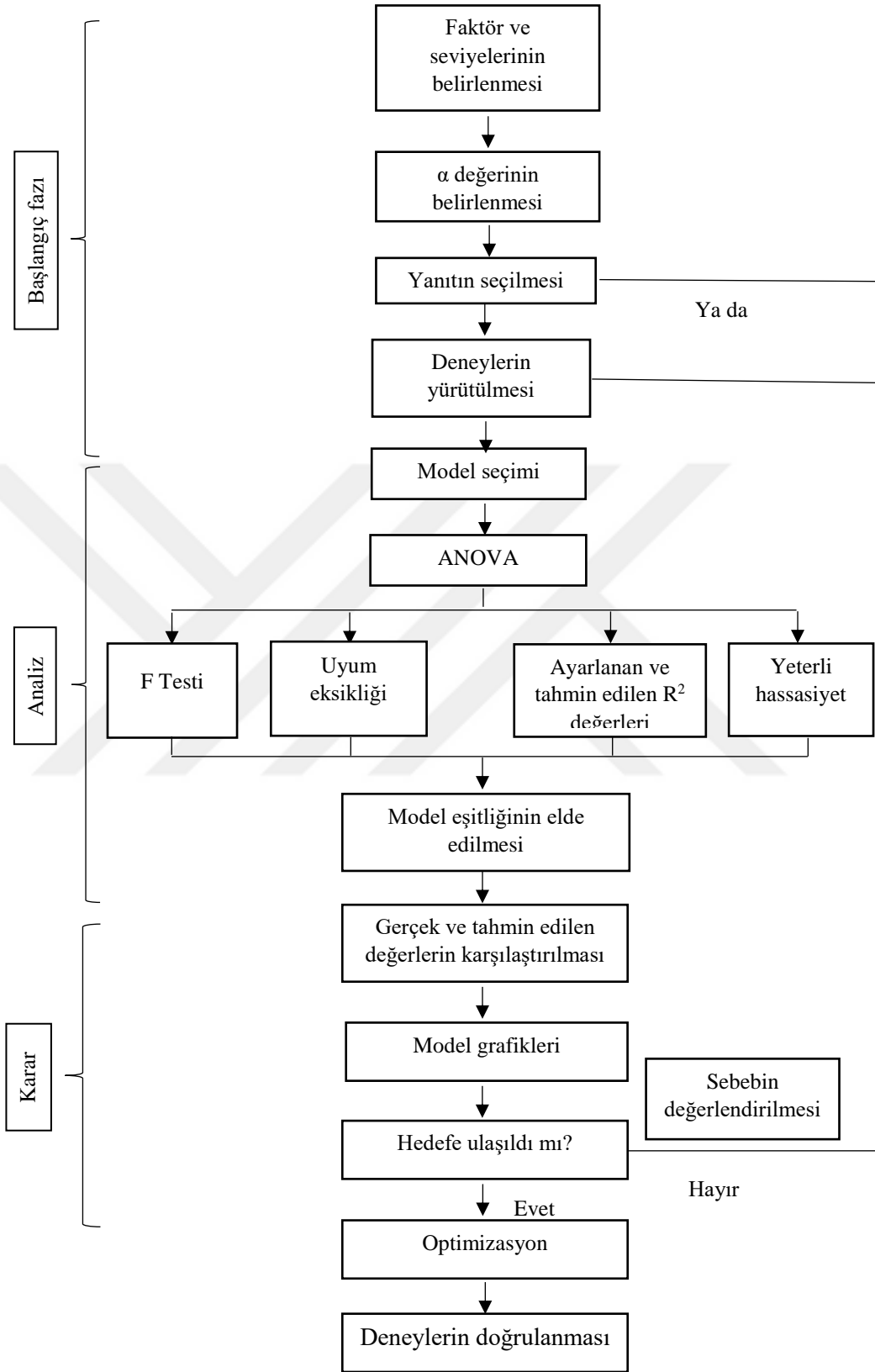
Bu tasarımda bütün faktörler beş seviyede çalışılmaktadır $(-\alpha, -1, 0, 1, \alpha)$. α -değerleri Eşitlik (1.23) ile hesaplanır.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (1.23)$$

Yanıtlar ve bağımsız değişkenler arasındaki korelasyon, Eşitlik (1.24)'de verilen ikinci dereceden polinom denklemine yerleştirilerek elde edilir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1.24)$$

Burada; y yanıt, x_1, x_2, \dots, x_k : yanıt üzerinde etkili olan giriş değişkenleri, β_0, β_i ($i=1, 2, \dots, k$); β_{ii} ve β_{ij} ($i=1, 2, \dots, k; j=1, 2, \dots, k$) sırasıyla kesim, lineer, kare ve etkileşim sabitlerinin katsayıları ve ϵ rastgele hatadır (Bezerra ve diğ., 2008; Xiyili, 2017).



Şekil 1. 10. CCD akış şeması (Asghar ve diğ., 2014)

Bu tasarımda bütün faktörler beş seviyede çalışılmaktadır ($-\alpha, -1, 0, 1, \alpha$). α -değerleri Eşitlik (1.23) ile hesaplanır.

$$\alpha = \pm \sqrt[4]{2^k} \quad (1.23)$$

Yanıtlar ve bağımsız değişkenler arasındaki korelasyon, Eşitlik (1.24)'de verilen ikinci dereceden polinom denklemine yerleştirilerek elde edilir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.24)$$

Burada; y yanıt, x_1, x_2, \dots, x_k : yanıt üzerinde etkili olan giriş değişkenleri, β_0, β_i ($i=1, 2, \dots, k$); ii ve ij ($i=1, 2, \dots, k; j=1, 2, \dots, k$) sırasıyla kesim, lineer, kare ve etkileşim sabitlerinin katsayıları ve ε rastgele hatadır (Bezerra ve diğ., 2008; Xiyili, 2017).

Hesaplanan model katsayıları ve kurulan tahmin modelinden sonra, regresyon eğrisinin verilere ne kadar iyi uyduğunu ölçmek amacıyla kullanılan bir ölçüt olan belirleme katsayısı (R^2) hesaplanır. R^2 , çoklu modellerde çoğunlukla yeterli olmaz. Çünkü çoklu regresyon modellerinde denkleme yeni değişken eklenmesiyle R^2 değeri genellikle artar. Bu nedenle anlamlı bir test yapabilmek amacıyla düzeltilmiş R^2 (R^2 (adj)) çoklu modeller için hesaplanmalıdır. Modele açıklayıcı değişkenlerin eklenmesi durumunda R^2 değerinin artması nedeniyle R^2 değeri, açıklayıcı değişkenlerinin sayısı aynı olan modellerin açıklama oranlarının karşılaştırılmasında kullanılmalıdır. Düzeltilmiş R^2 ile R^2 istatistiğinin özellikleri benzerdir ve dolayısıyla yorumlaması R^2 ile aynıdır (Xiyili, 2017).

1.7. Maliyet Analizi

Çevre ve analitik çalışmalarda en önemli problemler arasında ideal teknik ve işlem ekipmanlarının seçimi ve tasarımı yer almaktadır. Hedeflenen verimin yanı sıra, sürecin ekonomik maliyetleri de kararda büyük öneme sahiptir. Ekonomik uygulamalar yapılan çalışmalar boyunca nakit durumunu değerlendirmek için fırsatlar sağlar ve bu sayede ekonomik risklerin önemli bir kısmı tahmin edilip önlenir ve ideal kaynak ve zaman yönetimi sağlanabilir (Yuan ve diğ., 2010; Maravas ve Pantouvakis, 2012; Ozdemir ve diğ., 2013).

Atık su arıtma uygulamalarında, adsorpsiyon işlemi dikkate alındığında, kullanılan adsorbanın türü, hem giderim verimliliği hem de toplam işletme maliyetleri açısından en kritik faktör olarak kabul edilmektedir. Tarım atığı ya da biyoatık gibi adsorbanlar kolay temin edilebiliyor olmasına rağmen bunların çoğu, adsorpsiyon kapasitelerini geliştirmek için bazı işlemler gerektirmektedir. Bu aktivasyon ve modifikasyon aşamalarının maliyetleri genellikle göz ardı edilmektedir ve bu işlemler adsorbanın “sıfır maliyetli” özelliğini yok etmektedir. Bu nedenle, bu tür atık malzemelerin modifikasyonları için daha az kimyasal tüketen daha kolay ve hızlı uygulamalar oldukça önem taşımaktadır. Bu amaçla ekonomik süreçlerin kontrolü için nakit akışı modeli ve alternatif seçim tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır (Hwee ve Tiong, 2002; Molinos-Senante ve diğ., 2010; Ozdemir ve diğ., 2013).

1.7.1. Nakit akışı modeli

Nakit akışı modeli, ilgili çalışma boyunca gelir ve gider dağılımını tanımlamak için kullanılır ve bu yöntem ile işlem için talep edilen ekonomik koşullar ve uygulamanın işlevselliği takip edilebilir. Nakit akışı modeli, sadece gelir ve/veya sadece gider işlemleri için de uygulanabilir. Uygulamaların çoğu sadece masraf ilkesine dayanır. Bu gibi durumlarda nakit akışı modeli, asgari maliyetle çalışmalar yapmak için kılavuz olarak kullanılır. Ayrıca bu model, süreçler için mevcut ekonomik koşulların yeterliliğini değerlendirmek için güvenilir bilgi sağlar. Gider temelli projeler için nakit akışı, genellikle sabit oranlarla gider artışını gösteren yapılandırılmış tasarımlardır. Bu nakit akışı modeli, Eşitlik (1.25), (1.26) ve (1.27) ile ifade edilebilir;

$$P = G \left[\frac{1-(1+ni)(i+i)}{i^2} \right]^{-1} \quad (1.25)$$

Burada; P (€) nakitin bugünkü değeri, G (€/dönem) değişken, n ilgili zaman periyotlarının sayısı ve i dönem başına faiz oranıdır.

A (€/dönem) seri periyodu için nakit değeri aşağıdaki denklem kullanılarak bulunabilir:

$$A = G \left[\frac{1}{i} - \frac{n}{(1+i)^n - 1} \right] \quad (1.26)$$

Nakit akış diyagramı için önemli olan gelecekteki (F) nakit değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$F = \frac{G}{i} \left[\frac{(1+i)^n - 1}{i} \right] - 1 \quad (1.27)$$

Bu çalışmada, 2 yıllık bir dönem için % 8 faiz oranıyla hesaplamalar yapılmıştır.

1.7.2. Alternatif seçim modeli

Laboratuvar ölçekli çalışmalarda, aynı işlevleri sağlayan ideal maliyet etkin alternatifin belirlenmesi için alternatif seçim yöntemi kullanılabilir. Nakit akış analizinde belirlenen alternatiflerin A ve F değerleri, maliyet etkin alternatifleri belirlemek için kullanılır. P, A ve F değerlerinin toplamı ile hesaplanan daha düşük toplam harcamalar ideal alternatifleri gösterir. Doğrusal maliyet fonksiyonu, belirli bir üretim miktarı ile ilişkili toplam maliyetleri belirlemek için kullanılan matematiksel bir ifadedir. Doğrusal gider fonksiyonu, Eşitlik (1.28) ile tanımlanabilir.

$$TC = FC + VC \quad (1.28)$$

TC (€) işlemin toplam maliyeti, FC (€) ve VC (€) sırasıyla işlemin sabit ve değişken giderleridir. İşlemin ortalama maliyetleri, AC (€) sembolü ile gösterilebilir ve Eşitlik (1.29)'da verildiği gibi hesaplanabilir.

$$AC = \frac{TC}{Q} \quad (1.29)$$

Q işlemlerin sayısıdır. Doğrusal maliyet fonksiyonlarında ortalama sabit değerler AFC (€) Eşitlik (1.30) ile ifade edilebilir.

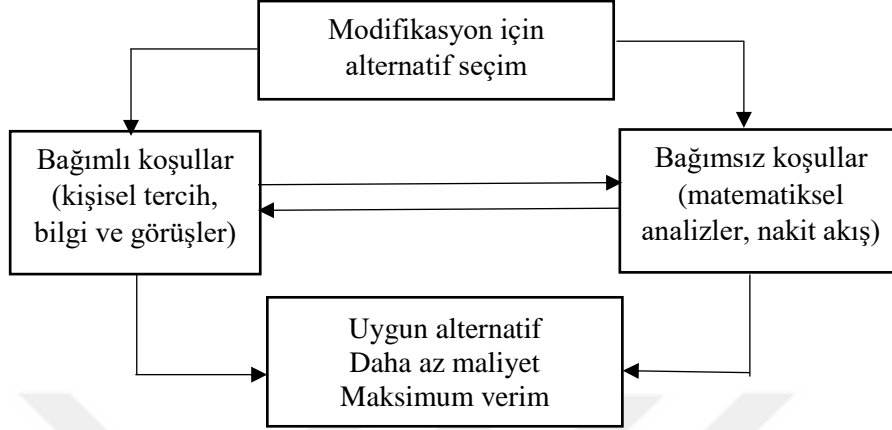
$$AFC = \frac{FC}{Q} \quad (1.30)$$

AVC (€) ortalama değişken maliyetler Eşitlik (1.31)'deki gibi tanımlanabilir.

$$AVC = AC - AFC \quad (1.31)$$

Nakit akışı modeli nümerik değerler olduğundan, alternatif seçim sürecinde bağımsız rolleri vardır.

Modifikasyon işleminde alternatif seçim yöntemleri için bağımlı ve bağımsız koşullar, Şekil 1.11'de gösterilmiştir (Molinos-Senante ve diğ., 2010; Ozdemir ve diğ., 2013).



Şekil 1. 11. Modifikasyon için alternatif seçim şeması (Ozdemir ve diğ., 2013)

1.8. Literatür Özetleri

Bu bölümde, çeşitli ağır metallerin giderimi için literatürde yer alan ve farklı yöntemlerle modifiye edilen biyoatıkların adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları özetlenmiştir.

Razak ve arkadaşları (2020), atık su su örneklerinden Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için fosforik asit ile fonksiyonelleştirilmiş kenaf lifini adsorban olarak hazırlamıştır. Karakterizasyon işlemleri FTIR, kimyasal bileşim analizi (CHNS), BET ve SEM ile yapılmıştır. Elde ettikleri modifiye adsorbanın Cu^{2+} iyonlarına karşı maksimum adsorpsiyon kapasitesi 57,14 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline ve kinetiğinin sözde ikinci dereceden modelle uyduğu belirlenmiştir. Entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değerleri ile adsorpsiyon mekanizmasının kendiliğinden olmayan ve endotermik reaksiyon mekanizması ile yürüdüğü sonucu elde edilmiştir. Ayrıca elektrokaplama ve ahşap işleme endüstrilerinden temin ettikleri gerçek örneklerde sırasıyla, % 88,20 ve % 61,50 giderim verimine ulaşılmıştır.

Tejada-Tovar ve arkadaşları (2020), Cr^{6+} iyonlarının uzaklaştırılması için sırasıyla sitrik asit ve kalsiyum klorür ile modifiye edilmiş mısır koçanı ve portakal kabuklarının kullanımını değerlendirmiştir.

Elementel ve kimyasal analizler kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır. FTIR analizi sonuçlarına göre, adsorpsiyon sürecinde aktif merkezlerin selüloz ve lignine ait hidroksil, karbonil ve karboksil grupları olduğu ortaya konulmuştur. Sonuçlardan, mısır koçanı ve portakal kabuğu kullanılarak pH 2'de ve 0.355 mm parçacık boyutunda maksimum giderim veriminin elde edildiği bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermi, deneysel verilerin sırasıyla sözde ikinci dereceden kinetik ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu 0,95'ten büyük R^2 değeri ile belirlenmiştir.

Akbaş ve Yusan (2020), zeytin değirmeni atığı olan prinayı, farklı asitler (nitrik asit, fosforik asit, sülfürik asit) kullanılarak kimyasal olarak modifiye ederek, sulu çözeltilerden Ce^{3+} uzaklaştırılması için kullanmıştır. Ham prina (OP) ile fosforik asit (OPPA), sülfürik asit (OPSA) ve nitrik asitle (OPNA) muamele edilen prina BET, SEM, FTIR, termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi (DTA-TG) ve element analiz ile karakterize edilmiştir. Çözelti pH'ı, temas süresi, başlangıç metal derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin sonuçları, pH ve başlangıç metal derişimlerinin giderim verimini etkilediğini göstermiştir. Ce^{3+} iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının, tüm adsorbanlar için D-R modeli ile açıklandığı ve kinetik verilerin sözde ikinci dereceden model ile uyumlu olduğu belirtilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Q_{max}); OP için 18,38 mg/g, OPPA için 44,44 mg/g, OPSA için 27,10 mg/g ve OPNA için 17,57 mg/g bulunmuştur.

Mangwandi ve arkadaşları (2020), adsorban olarak epiklorohidrin ve dietilentriamin kullanarak kimyasal olarak modifiye ettikleri hurma atığı (CM-DP) ve zeytin çekirdeğini (CM-OS), sulu fazdaki Cr^{6+} iyonunu uzaklaştırmak için kullanmıştır. Başlangıç metal derişimi, pH, adsorban miktarı, iyonik güç, diğer iyonların varlığı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. pH: 2, adsorban miktarı > 4 g/L ve düşük iyonik mukavemetin, her iki adsorban ile Cr^{6+} uzaklaştırılmasında en iyi kapasiteyi gösterdiği belirlenmiştir. Freundlich modelinin ve sözde ikinci dereceden modelin en uygun izoterm ve kinetik modeller olduğu belirlenmiş ve CM-DP ve CM-OS için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 82,63 ve 53,31 mg/g olarak bulunmuştur.

Santos ve arkadaşları (2019), farklı lignoselülozik materyallerin (muz kabuğu (BP), okalıptüs kabuğu (EB), mısır koçanı (MC) ve mısır yaprağı (ML)) alkali ve asidik hidroliz işlemleri ile Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitelerini artırmayı amaçlamıştır. Fiberlerin kimyasal modifikasyonları, FTIR ve Boehm yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, alkali hidroliz işleminin, tüm liflerin Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermiştir. Diğer liflere kıyasla alkali modifiye okalıptüs kabuğunun (BEB) ve alkali modifiye muz kabuğunun (BBP) en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle bu malzemelerin kinetik ve izoterm çalışmaları incelenmiştir. BBP ve BEB lifleri için Ni^{2+} iyonları adsorpsiyonu sırasıyla, 6 ve 30 dk sonra dengeye ulaşırken, Pb^{2+} iyonları için 1 dk sonra denge elde edilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları için elde edilen en yüksek maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri sırasıyla, $65,90 \pm 13,80$ (BBP) ve $17,10 \pm 1,00$ (BEB) mg/g olarak belirlenmiştir.

Nguyen ve arkadaşları (2019), kimyasal şeker kamışı küspesinin ham ve (SB) sodyum hidroksit (SHS), sitrik asit (CAS) ve tartarik asit (TAS) ile modifiye edilmiş formlarının Cd^{2+} adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitelerini değerlendirmiştir. SEM ve FTIR analizi ile yapılan karakterizasyon işlemlerinde karboksil ve ester gruplarının varlığı teyit edilmiştir. Sonuçlara göre, kimyasal modifikasyondan sonra Cd^{2+} için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir. CAS için 45,45 mg/g olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesi bulunmuş ve bunu 38,46 mg/g ile TAS, 29,41 mg/g ile SHS ve 18,80 mg/g ile SB izlemiştir. Adsorpsiyon kinetik sürecinin sözde ikinci dereceden modele uyduğu belirlenmiştir.

Nazir ve arkadaşları (2019), biyosorbent olarak *Bougainvillea spectabilis* (BS) kullanarak Pb^{2+} iyonlarının sulu ortamdan giderimini araştırmıştır. BS, hidrotermal yöntemle sitrik asit kullanılarak modifiye edilmiş ve biyosorbentler, SEM, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), FTIR, termal gravimetrik analiz (TGA) ve sıfır yük noktası (pH_{pzc}) ile karakterize edilmiştir. Adsorban miktarı, denge süresi, sıcaklık, çözelti pH'ı ve başlangıç derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Kinetik verileri değerlendirmek için yapılan kinetik modelleme sonucunda, sözde ikinci derece kinetiğin uygun olduğu ve denge modelleme sonuçlarına göre Langmuir modelinin en iyi uyumu sağladığı belirlenmiştir.

Ayrıca adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu gösteren termodinamik parametre sonuçlarını elde etmişlerdir. BS ile karşılaştırıldığında, sitrik asit modifikasyonunun Pb^{2+} iyonlarının sulu ortamdan gideriminde alım kapasitesinde 50,25 mg/g'dan 67,11 mg/g'a artışa neden olduğu gözlenmiştir.

Liu ve arkadaşları (2019), amino-modifiye ceviz kabuğu (AMWNS) sentezleyerek bu malzemenin sulu çözeltiden Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon davranışını araştırmıştır. Modifikasyon monomeri olarak trietilen tetraminin (TETA) kullanılarak AMWNS hazırlanmış ve yapısı FTIR, SEM, X ışını kırınımı ve termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiştir. AMWNS'nin Pb^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi farklı pH (2-9) ve farklı adsorban miktarlarında (0,5-2,0 g/L) araştırılmış ve sonuç olarak optimum pH değerinin 7 olduğu bulunmuştur. Langmuir izoterm modeli tarafından elde edilen maksimum Pb^{2+} iyonları adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) 298 K'da 56,81 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci dereceden denklem ile doğrulandığı ve termodinamik çalışmaların sonuçlarına göre adsorpsiyonunun endotermik ve istemli olduğu ifade edilmiştir.

Parlayıcı (2019), tarafından Cr^{6+} 'nın sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için sitrik asit ile muamele edilmiş şeftali çekirdeği kabuğu kullanılmıştır. Bu çalışmada, şeftali çekirdeği kabuğunun (CA-PSS) sitrik asit modifikasyonu için modifikasyon aşaması ve Cr^{6+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için optimum koşullar incelenmiştir. Cr^{6+} adsorpsiyonu için CA-PSS'nin 4 saat 120 °C'de ve şeftali çekirdeği kabuğu:sitrik asit 1:1 kütle oranında en büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Esterleştirilmiş şeftali çekirdeği kabuğu ile Cr^{6+} adsorpsiyonu için temas süresi, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, sıcaklık ve başlangıç metal derişimi parametreleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu ve denge adsorpsiyon kapasitesinin 25,71 mg/g olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve termodinamik parametreler ile işlemin kendiliğinden olduğu bulunmuştur.

Lan ve arkadaşları (2019), etilendiamin ile modifiye ettikleri şeftali çekirdeğinin (EPS) sulu çözeltilerden Cr^{6+} uzaklaştırılması için potansiyelini araştırmıştır. Malzemelerin özellikleri SEM, TGA, FTIR, EDX ve element analizi ile karakterize edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, pH 2,5'da 3 g/L EPS'nin Cr^{6+} giderimi için yeterli olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 24,68 mg/g olduğu bulunmuştur. Sözde ikinci derece kinetik model ve Langmuir adsorpsiyon modelinin adsorpsiyon verileri ile iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Duru ve arkadaşları (2019), sulu çözeltiden Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için mısır kabuğunun ve farklı kimyasallarla modifiye edilen formlarının potansiyelini araştırmıştır. Bu çalışmada mısır kabuğu biyoatığı (H), tartarik asit (HT), metanoik asit (HM) ve fenol (HP) ile ön işlemden geçirilmiştir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak yapılan elementel analizde, biyoatığın doğal formunda % 0,1 Cu^{2+} içerdiğini ve adsorpsiyondan sonra, biyoatık malzemelerin Cu^{2+} yüzdelerinin H, HP, HT ve HM için sırasıyla % 18,80, % 17,70, % 24,60 ve % 26,30 olduğu ve arttığı belirlenmiştir. Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılma etkinliği, H için elde edilen % 74 değerine karşılık HM ile maksimum % 92 elde edilmiştir. Cu^{2+} iyonu adsorpsiyon kinetiğinin, incelenen tüm biyoatık türleri için sözde ikinci dereceden modeli izlediği ve H'nin denge adsorpsiyon kapasitesi 11,52 mg/g iken metanoik asit ile ön işleme tabi tutulduğunda maksimum 35,71 mg/g değerine yükseldiği bulunmuştur.

Lopičić ve arkadaşları (2019), şeftali çekirdeklerinin (PS) farklı mekanik işlemlerle indüklenen yapısal değişikliklerin karakteristiklerini ve bunun Cu^{2+} adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkisini araştırmıştır. Şeftali çekirdekleri, titreşimli disk değirmeninde (PS-V) ve ultra-santrifüjlü değirmende (PS-C) işlenmiş ve XRD, BET, SEM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. PS-V'nin PS-C'ye kıyasla daha az kristallik indeksi ve hidrojen bağı yoğunluğu ile daha yüksek reaktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Her iki PS tarafından Cu^{2+} adsorpsiyon kinetiği, sözde birinci ve sözde ikinci derece denklemleri, Elovich denklemi, Boyd modeli, Weber-Morris ve Urano-Tachikawa parçacık içi difüzyon modeli gibi çeşitli kinetik modellerle test edilmiştir. Her iki örnek türü için, adsorpsiyonun parçacık içi ve film difüzyon mekanizmasının kombinasyonu ile meydana geldiği ve sözde ikinci dereceden kinetik modellerle en iyi şekilde tanımlandığı belirlenmiştir. Aynı zamanda, adsorpsiyon sonuçlarından PS-C'nin adsorpsiyon kapasitesinin (21,20 mg/g) PS-V (16,30 mg/g)'den yüksek olduğu ve bazı mekanik kuvvetlerin genel biyoatık adsorpsiyon performansını etkileyebileceği ortaya konulmuştur.

Ranasinghe ve arkadaşları (2019), jak meyvesi kabuğunu (JFP) Cr^{3+} ve Ni^{2+} iyonlarının giderimi için etilendiamintetraasetik asit (EDTA), sodyum dodesil sülfat (SDS), NaOH ve HNO_3 ile modifiye etmiştir. Ham halde Cr^{3+} ve Ni^{2+} iyonları için adsorban miktarının, temas süresinin ve çözelti pH'nın optimum koşullarında belirlenen maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (Q_{\max}) JFP için sırasıyla 13,50 mg/g ve 12,03 mg/g iken; EDTA, SDS, NaOH ve HNO_3 ile modifiye edilen JFP ile Cr^{3+} için sırasıyla 41,67, 26,25, 37,04 ve 25,25 mg/L; Ni^{2+} için 52,08, 20,88, 27,17 ve 21,88 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca tüm adsorpsiyon sistemleri için kinetik modelin hem Cr^{3+} hem de Ni^{2+} iyonları için sözde ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu bulunmuştur.

Tangtubtima ve Saikrasun (2019), tarımsal atıklardan elde edilen ananas lifini (PF) alkali muamele ederek (APF) ve alkali muamele edip polietilenimin (PEI) üzerine immobilize ederek (APF-PEI) sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanmıştır. Karakterizasyon işlemleri TG, FTIR ve XPS ile gerçekleştirilmiştir. Tüm adsorpsiyon sistemlerinin ekzotermik olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin yüzey modifikasyonuna, pH ve başlangıç derişimine bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının sözde ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. APF-PEI için Cu^{2+} (273,00 mg/g) ve Pb^{2+} için (165,00 mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin APF'dekilerden sırasıyla % 131 ve % 53 daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Noli ve arkadaşları (2019), aloe vera atıklarını (AL) kullanarak uranyum ve kadmiyum adsorpsiyonunu pH, adsorban miktarı, metal derişimi, temas süresi ve sıcaklık parametrelerini dikkate alarak araştırmıştır. Ayrıca bu biyoatığı, H_3PO_4 ile asidik (AL-at) ve NaOH ile alkali (AL-bt) modifiye ederek adsorpsiyon kapasitesini incelemiştir. AL, AL-at ve AL-bt için benzer şekilde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri değerleri, uranyum için pH 4'te, pH 5 ve 6'da kadmiyum için elde edilmiştir. Alkali reaktif ile modifiye edilen adsorbanın, uranyum ve kadmiyum için Q_{\max} değerleri 370,40 ve 104,20 mg/g; asidik reaktif ile modifiye edilen adsorbanın için 208,00 ve 66,23 mg/g bulunmuştur. Ayrıca, SEM/EDS, XRD ve FTIR analizleri ile karmaşık olan ve fiziksel sorpsiyon, iyon değişimi, metal bağlama ve yüzey çökmesi gibi farklı mekanizmaları içeren sorpsiyon mekanizmasının karakterizasyonu ve aydınlatılması sağlanmıştır.

Villen-Guzman ve arkadaşları (2019), sulu çözeltilerden Ni^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için limon kabuğunun adsorpsiyon kapasitesini HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , $CaCl_2$, NH_3 ve $NaOH$ olmak üzere birkaç farklı kimyasal kullanılarak araştırmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini sağlaması nedeniyle $NaOH$ en iyi seçenek olarak belirlenmiştir. Adsorbanların karakterizasyonu ve adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel grupların belirlenmesi için SEM ve FTIR kullanılmıştır. Langmuir modeline uyan adsorpsiyon mekanizmasına göre, optimum şartlarda (pH: 5, m: 5 g/L, T: 25 °C) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 36,74 mg/g olarak belirlenmiştir. Sözde birinci dereceden kinetiği modelinin adsorpsiyon mekanizması için en iyi uyumu sağladığı bulunmuştur. Termodinamik çalışmalardan, adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden olduğu belirlenmiştir.

Neris ve arkadaşları (2019b), Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için ham, asit (HNO_3) ve alkali ($NaOH$) muamele edilmiş su sümbülü liflerini kullanmıştır. Modifiye edilen su sümbülü lifinin fonksiyonel grupları, FTIR ve Boehm yöntemi ile karakterize edilmiş $NaOH$ ile modifiye edilmiş su sümbülünün (BWH), HNO_3 ile modifiye edilene ve ham haline kıyasla daha yüksek iyon adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. FTIR çalışmaları ile $-OH$ ve COO^- gruplarının Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda ve COO^- gruplarının Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda görev alan fonksiyonel gruplar olduğu ifade edilmiştir. Tüm iyonlar ve adsorbanlar için en iyi uyan kinetik modelin sözde ikinci derece model olduğu belirlenmiştir.

Qu ve arkadaşları (2019), Cu^{2+} iyonlarının giderilmesi için epiklorohidriini bağlantı olarak kullanarak dietilentriamin (DAP) ile modifiye edilmiş *Alternanthera philoxeroides* (AP) sentezlemiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi, pH 5,5 ve 298 K'de sırasıyla, 19,33 mg/g ve % 95,57 olarak bulunmuştur. Kinetik ve denge çalışmaları ile sözde ikinci dereceden kinetik (R^2 : 0,9964) ve Langmuir izoterm ($R^2 > 0,9820$) modellerinin uygun olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. SEM, XRD, FTIR ve XPS analizlerinin sonuçları, Cu^{2+} adsorpsiyonundaki artışın modifikasyon ile bir amino grubunun oluşturulmasıyla meydana geldiğini ortaya koymuştur. Ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının kompleksleşme reaksiyonu üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir.

Dehghani ve arkadaşları (2019), gazete atıklarını Na_2HPO_4 ile fosfata doyurarak modifiye etmiş (MWNP) ve sulu çözeltilerden Ni^{2+} giderimi için kullanmışlardır. Temas süresi, pH, adsorban miktarı ve başlangıç metal derişimi parametrelerini araştırarak izoterm ve kinetik incelemeleri gerçekleştirmişlerdir. Optimum adsorpsiyon koşulları 1 g adsorban miktarı pH 6, 5 mg/L başlangıç metal derişimi ve 120 dk olarak belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeli ve sözde ikinci dereceden kinetik modele uyan adsorpsiyon mekanizmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 32,22 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik incelemeler sonucunda, Ni^{2+} adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğu belirlenmiştir.

Baláz ve arkadaşları (2016), bilyalı öğütmenin yumurta kabuğu (ES) ve yumurta kabuğu zarının (ESM) adsorpsiyon kapasitelerine olan etkilerini araştırmıştır. ES ve ESM için sırasıyla 0-360 dk, 500 rpm, 72 bilya/malzeme oranı ve 0-30 dk, 100 rpm, 120 bilya/malzeme oranı şartlarında öğütme işlemleri yapılmış ve bu malzemelerin karakterizasyonu için FTIR, SEM, zeta potansiyeli ve spesifik yüzey alanı ölçümleri kullanılmıştır. Adsorbanlar ile Cd^{2+} , Ag^+ ve Zn^{2+} metalleri için adsorpsiyon çalışmaları yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Buna göre; öğütmenin 360 dk sonucunda, ES'nin Ag^+ iyonlarına karşı adsorpsiyon yeteneğinin artmasına neden olduğu bulunmuştur. Langmuir modeline uyan adsorpsiyon işleminin Q_{\max} değeri 55,70 mg/g olarak hesaplanmıştır.

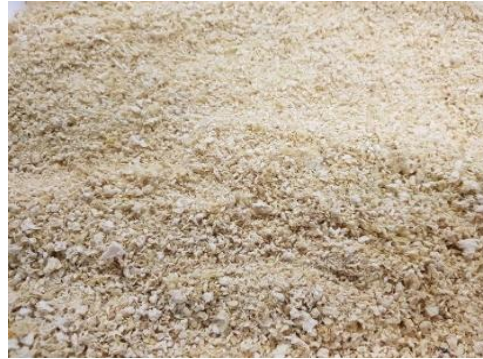
2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

2.1.1. Mısır koçanı

Latince adlandırması *Zea mays* olan ve buğdaygiller familyasında yer alan mısır bitkisi, boyu 2 m olabilen dayanıklı bir tahıl ve kültür bitkisi olup, binlerce yıldan beri tarımı yapılan birkaç ender bitkiden birisidir. Ilıman, subtropik, tropik olmak üzere farklı iklimlerde yetişebilmekte olduğu için çeltik ve buğdaydan sonra tarımı en fazla yapılan tahıl bitkisidir. Dünya çapında üretilen mısırın yaklaşık olarak % 65-70 kadarı hayvan yemi olarak kullanılırken, % 20'sini insanlar tüketmektedir. Geri kalan kısım ise sanayide farklı amaçlar için değerlendirilmektedir (URL-2).

Kocaeli'de yerel bir marketten temin edilip tanelerinden ayrılan haşlanmış mısırların koçanları önce çeşme suyu ile birkaç kere yıkandı, daha sonra ultra saf su ile birkaç kere yıkandıktan sonra 60°C'deki etüvde 48 saat süreyle kurutuldu. Dış yüzeyinde mevcut olabilecek kirliliklerden arındırılan ve kurutulan malzemeler, öğütülüp elenerek aynı boyuta getirildi. Yapılan bu basit öğütme işleminden sonra yeniden 60°C'de 24 saat kurutuldu ve deneysel çalışmalar için etiketlenerek hava almayan polietilen kaplarda saklandı (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1. Öğütülmüş mısır koçanı

2.1.2. Zeytin çekirdeği

Latince adlandırması *Olea europaea* olan zeytin, zeytingiller (*Oleaceae*) familyasına aittir. Yaklaşık 2000 yıl kadar yaşayabilen, 10 m kadar uzayabilen yeşil yapraklı bir ağaçtır ve Akdeniz ikliminde yetişmektedir. Meyvesi olan zeytin için çok eski çağlardan beri yetiştirilir. Zeytinin meyvesinden sıvı ve katı olarak iki biçimde yararlanılır. Zeytin, sabun ve gliserin endüstrisinin de başlıca hammaddesidir. Türkiye, dünyanın sayılı zeytin üreticilerindedir. Başta Batı ve Güney Anadolu olmak üzere Marmara Bölgesi, Karadeniz Bölgesi'nin kıyı şeridi ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yetişir. Türkiye; İspanya, İtalya ve Yunanistan'ın ardından dünya zeytin üretiminde dördüncü sırada yer almaktadır (Şeleci, 2007).

Kocaeli'de yerel bir marketten temin edilen zeytin çekirdekleri önce çeşme suyu ile birkaç kere yıkandı, daha sonra ultra saf su ile de birkaç kere yıkandıktan sonra 60°C'deki etüvde 48 saat süreyle kurutuldu. Dış yüzeyinde mevcut olabilecek kirliliklerden arındırılan ve kurutulan malzeme, deneysel çalışmalar için etiketlenerek hava almayan polietilen kaplarda saklandı (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2. Öğütülmüş zeytin çekirdeği

2.1.3. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada, metal iyonlarının stok çözeltileri $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzları (Merck) kullanılarak hazırlandı. pH ayarlamaları için HCl ve NaOH (Merck); adsorbanların modifikasyonu için $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck) kullanıldı. Analitik saflıkta olan tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırılma işlemi yapılmadan doğrudan kullanıldı.

2.1.4. Kullanılan cihazlar

Adsorban olarak kullanılacak malzemelerin modifikasyon işlemleri, zirkonyum oksit öğütme haznesine (250 mL) ve 10 mm çaplı zirkonyum oksit bilyalara sahip FRITSCH Pulverisette 6 gezegensel bilyalı değirmende gerçekleştirildi. Kullanılan cam malzemeler, kimyasallar ve adsorbanlar için kurutma işlemleri Memmert etüvde yapıldı. Çözeltilerin pH değerleri, Hanna pH 211 Microprocessor pH metre kullanılarak ölçüldü. Adsorpsiyon çalışmaları, IKA RO10 çoklu manyetik karıştırıcıda yapıldı. Metal analizleri için Perkin Elmer döteryum ark zemin düzeltmeli, hava-asetilen alev bileşenli AAnalyst 800 model Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre (FAAS) kullanıldı. Ham ve modifiye malzemelerin karakterizasyon çalışmalarından biri olan FTIR analizleri bölümümüzde bulunan Perkin Elmer 400/Bruker IFS 66/S Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR) ile yapıldı. Karakterizasyon için kullanılan diğer yöntemler olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu (BET) (AUTOSORB-6B) analizleri için Ortadoğu Teknik Üniversitesi'nden (ODTÜ) hizmet alımı sağlandı.

2.2. Deneysel Yöntem

2.2.1. Ham malzemelerin mekanokimyasal modifikasyonu

Mısır koçanı ve zeytin çekirdeğinin gezegensel bilyalı değirmende mekanokimyasal modifikasyonu (MM) için 300-600 rpm değirmen hızı (RS, rpm), 30-180 dakika öğütme süresi (t, dk), 5:1-15:1 bilya/malzeme oranı (B/M, g/g) sınır değerleri yapılan ön denemeler dikkate alınarak seçildi. Mekanokimyasal modifikasyon, CCD ile oluşturulan tasarım matrisine göre belirlenen deney şartlarında rastgele düzende gerçekleştirildi. Mekanokimyasal modifikasyon için seçilen faktörler ve seviyeleri ile deney koşulları, Tablo 2.1'de verildi. Değirmenden çıkan malzemeler etiketlenerek adsorpsiyon çalışmaları için saklandı.

Tablo 2.1'de verilen koşullarda hazırlanan adsorbanların, sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin giderimi için adsorpsiyon verimleri ve kapasiteleri belirlendi. Bu amaçla orijinal pH değerlerinde (Cu^{2+} için 5,8; Pb^{2+} için 5,7; Zn^{2+} için 6,4) 0,80 mM 25 mL metal çözeltileri hazırlandı.

Tablo 2. 1. Mekanokimyasal modifikasyon için seçilmiş faktör seviyeleri ve CCD deney tasarımı

Faktör	Sembol	Faktör Seviyeleri				
		$-\alpha$ (-1.68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.68)
RS (rpm)	X ₁	300	361	450	539	600
B/M (g/g)	X ₂	5	7	10	13	15
t (dk)	X ₃	30	60	105	150	180

Deney	Gerçek ve Kodlu Faktör Seviyeleri		
	RS (rpm)	B/M (g/g)	t (dk)
1	361 (-1)	7 (-1)	60 (-1)
2	539 (+1)	7 (-1)	60 (-1)
3	361 (-1)	13 (+1)	60 (-1)
4	539 (+1)	13 (+1)	60 (-1)
5	361 (-1)	7 (-1)	150 (+1)
6	539 (+1)	7 (-1)	150 (+1)
7	361 (-1)	13 (+1)	150 (+1)
8	539 (+1)	13 (+1)	150 (+1)
9	300 (-1.68)	10 (0)	105 (0)
10	600 (+1.68)	10 (0)	105 (0)
11	450 (0)	5 (-1.68)	105 (0)
12	450 (0)	15 (+1.68)	105 (0)
13	450 (0)	10 (0)	30 (-1.68)
14	450 (0)	10 (0)	180 (+1.68)
15-20	450 (0)	10 (0)	105 (0)

Elde edilen adsorbanlardan 0,200 g kullanılarak manyetik karıştırıcıda 250 rpm'de 1 saat karıştırıldı. Kesikli yöntem kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 0,45µm şırıngalı membran filtre ile katı-sıvı ayırımı sağlandıktan sonra süzüntüde kalan metal miktarlarını belirlemek için FAAS kullanıldı. Hesaplamalar, Eşitlik (1.1) ve (1.2) kullanılarak yapıldı. FAAS ile analizlerde, oyuk katot lambasının dalga boyu değerleri Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ için sırasıyla 324,8 nm, 283,3 nm ve 213,6 nm'ye ayarlandı. Kalibrasyon grafikleri için kullanılan standart çözeltiler, cihazdaki standart metodlara göre Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ için sırasıyla 1,00-5,00 mg/L, 5,00-20,00 mg/L ve 0,20-1,00 mg/L derişim aralıklarında hazırlandı.

2.2.2. Ham malzemelerin reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu

Mısır koçanı ve zeytin çekirdeğinin gezegensel bilyalı değirmende reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu (R-MM) için belirlenen sınır değerler, yapılan ön denemeler dikkate alınarak 1-150 dakika öğütme süresi (t, dk), 2:1-10:1 malzeme/reaktif oranı (M/R, g/g), 5:1-15:1 bilya/reaktifli malzeme oranı (B/RM, g/g) olarak seçildi. Reaktifli mekanokimyasal modifikasyon, CCD ile belirlenen deney şartlarında 600 rpm'de ve rastgele düzende gerçekleştirildi.

Reaktifli mekanokimyasal modifikasyonun yapıldığı faktörler ve seviyeleri ile deney koşulları Tablo 2.2’de verildi. Değirmenden çıkan malzemeler ultra saf su ile sabit pH’a kadar yıkanarak etüvde 60 °C’de 24 saat kurutuldu ve etiketlenerek adsorpsiyon çalışmaları için saklandı.

Tablo 2. 2. Reaktifli mekanokimyasal modifikasyon için seçilen faktör seviyeleri ve CCD deney tasarımı

Faktör	Sembol	Faktör Seviyeleri				
		$-\alpha$ (-1.68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.68)
t (dk)	X ₁	1	31	76	120	150
M/R (g/g)	X ₂	2	4	6	8	10
B/RM (g/g)	X ₃	5	7	10	13	15

Deney	Gerçek ve Kodlu Faktör Seviyeleri		
	t (dk)	M/R (g/g)	B/RM (g/g)
1	31 (-1)	4 (-1)	7 (-1)
2	120 (+1)	4 (-1)	7 (-1)
3	31 (-1)	8 (+1)	7 (-1)
4	120 (+1)	8 (+1)	7 (-1)
5	31 (-1)	4 (-1)	13 (+1)
6	120 (+1)	4 (-1)	13 (+1)
7	31 (-1)	8 (+1)	13 (+1)
8	120 (+1)	8 (+1)	13 (+1)
9	1 (-1.68)	6 (0)	10 (0)
10	150 (+1.68)	6 (0)	10 (0)
11	76 (0)	2 (-1.68)	10 (0)
12	76 (0)	10 (+1.68)	10 (0)
13	76 (0)	6 (0)	5 (-1.68)
14	76 (0)	6 (0)	15 (+1.68)
15-20	76 (0)	6 (0)	10 (0)

Tablo 1.2’de verilen koşullarda hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon potansiyelleri, sulu çözeltilerden Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ ağır metallerinin giderimi için belirlendi. Bu amaçla, orijinal pH değerlerinde 0,80 mM 25 mL metal çözeltileri hazırlandı ve elde edilen adsorbanlardan 0,200 g kullanılarak manyetik karıştırıcıda 250 rpm’de 1 saat karıştırıldı. Kesikli yöntem kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, 0,45µm şırıngalı membran filtre ile katı-sıvı ayırımı sağlandıktan sonra süzüntüde kalan metal miktarları, FAAS kullanılarak belirlendi. Hesaplamalar, Eşitlik (1.1) ve (1.2) kullanılarak yapıldı.

2.2.3. Modifikasyon sonuçlarının RSM ile değerlendirilmesi

Mekanokimyasal ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyonda etkili olduğu görülen parametrelere göre belirlenen değirmen şartlarının sonuçları metal giderim verimleri (% R) dikkate alınarak değerlendirildi.

Mekanokimyasal modifikasyon bağımsız değişkenlerinin (RS, M/R, t) ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyon bağımsız değişkenlerinin (t, M/R, B/RM) doğrudan ve birbirleri ile olan etkileşimlerinin malzemelerinin yapısı üzerine etkilerinin modellenmesi ve optimizasyonu sağlandı. Bu modeller, RSM yaklaşımı kullanılarak analiz edildi. Mekanokimyasal ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyonda optimum koşullarda modifiye edilip adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan malzemeler mısır koçanı ve zeytin çekirdeği için sırasıyla, M-MK, R-M-MK ve M-ZÇ, R-M-ZÇ olarak kodlandı.

2.2.4. Karakterizasyon

Ham ve CCD sonuçlarına göre belirlenmiş olan optimum şartlarda modifiye edilen malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve kimyasal ve fiziksel yapısında meydana gelen değişimlerin incelenmesi için FTIR, SEM, BET analizleri yapılarak sonuçlar yorumlandı. Yüzey sıfır yük noktası (pH_{pzc}) ve aktif asidik-bazik bölge analizleri yapılarak lignoselülozik yapıya sahip olan bu adsorbanların yapısal özellikleri aydınlatıldı.

“pH drift yöntemi” ile yapılan pH_{pzc} analizi için 0,03 M’lık KNO_3 çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltinin 25 mL’lik kısımlarının pH’ı; 0,10 ve 0,01 M HCl ve NaOH çözeltileri ile 2,0-9,0 aralığında ayarlandı. pH ayarı yapılan çözeltilere, 0,025 g malzeme eklenerek 24 saat 250 rpm’de karıştırıldı. Süre sonunda çözeltilerin son pH değerleri ölçülerek ilk pH değerleri ile aradaki farkın en az olduğu nokta, pH_{pzc} olarak kabul edildi (Bakatula ve diğ., 2018).

Ham ve modifiye mısır koçanı ile zeytin çekirdeğinin yapısında mevcut olan oksijen içeren fonksiyonel grupları belirlemek için “Boehm titrasyon yöntemi” kullanıldı. Asidik bölge tayini için 1,000 g malzeme, 15 mL 0,10 M NaOH, 0,10 M $NaHCO_3$ ve 0,05 M Na_2CO_3 çözeltilerine ilave edildi ve 48 saat karıştırıldı. 0,10 M HCl ile yapılan titrasyondan elde edilen veriler ile hesaplamalar yapıldı (Pongener ve diğ., 2015). Bu yöntemde, NaOH karboksilik, fenolik, laktonik grupları nötralleştirirken; Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları; $NaHCO_3$ sadece karboksilik grupları nötralleştirir (Ren ve diğ., 2019). Bazik bölge analizi için ise malzemeler 48 saat boyunca 0,10 M HCl çözeltisi içinde karıştırılarak 0,10 M NaOH ile titre edildi. Hesaplamalar Eşitlik (2.1) kullanılarak yapıldı.

$$n_{CSF} = [B]V_B - ([HCl]V_{HCl}) \frac{V_B}{V_a} \quad (2.1)$$

Burada; V_{HCl} , V_B ve $[HCl]$ ve $[B]$, sırasıyla hazırlanan her bir numuneye eklenen HCl ve reaksiyon bazının hacmi ve konsantrasyonudur. V_a , V_B 'den alınan alikotun hacmidir. Hesaplanan CSF, mol cinsinden n_{CSF} olarak belirtilir. μ_{CSF} , mol/g olarak, n_{CSF} 'nin her bir numunenin hazırlanmasında kullanılan malzeme ağırlığına bölünmesi olan, birim kütle başına CSF'yi temsil eder (Pongener ve diğ., 2015).

2.2.5. Klasik tek değişkenli yöntem ile adsorpsiyona etki eden faktörlerin incelenmesi

Klasik tek değişkenli adsorpsiyon çalışmaları, sulu çözeltilerden Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin giderim verimi üzerine denge süresi (5-180 dk), adsorban miktarı (0,050-2,000 g), başlangıç pH'ı (2,0-7,0) ve başlangıç metal derişimi (0,20-3,20 mM) parametrelerinin etkisi dikkate alınarak yapıldı. Kesikli yöntem kullanılarak yapılan adsorpsiyon uygulamalarında, 0,45 μ m şırıngalı membran filtre ile katı-sıvı ayrımı sağlandıktan sonra süzüntüde kalan ağır metal miktarlarını belirlemek için FAAS kullanılarak ölçümler yapıldı. Hesaplamalar için Eşitlik (1.1) ve (1.2) kullanıldı.

2.2.5.1. Adsorpsiyon denge süresinin etkisi

Adsorpsiyon çalışmasında dengenin sağlanabildiği en uygun sürenin belirlenmesi için yapılan süre çalışmasında, orijinal pH değerlerinde 0,80 mM 250 mL metal çözeltileri hazırlandı. Her bir çözelti ortamına 2,000 g adsorban eklenerek 250 rpm'de manyetik olarak karıştırıldı ve 1, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180. dk'larda 3'er mL'lik örnekler alındı.

2.2.5.2. Adsorban miktarının etkisi

En uygun adsorban miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmada, orijinal pH değerlerinde 0,80 mM 25 mL metal çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilere 0,050, 0,100, 0,200, 0,500, 0,700, 1,000, 1,500, 2,000 g adsorban eklenerek 250 rpm'de manyetik karıştırıcıda belirlenen en uygun denge sürelerinde karıştırıldı.

2.2.5.3. pH'in etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında en uygun çözelti pH'ının belirlenmesi için yapılan çalışmada, 0,80 mM 25 mL metal çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin pH değerleri, Cu²⁺ için 2,0-6,2 (pH 6,2'nin üzerinde Cu²⁺ iyonları çökmeye başladı), Pb²⁺ için 2,0-6,0 (pH 6,0'nin üzerinde Pb²⁺ iyonları çökmeye başladı), Zn²⁺ için 2,0-7,0 (pH 7,0'ın üzerinde Zn²⁺ iyonları çökmeye başladı) aralığında seçildi. Çözeltilerin pH değerleri; 0,10 ve 0,01 M HCl ve/veya NaOH kullanılarak ayarlandı. Hazırlanan bu çözeltilere 0,200 g adsorban eklenerek 250 rpm'de optimum sürelerde manyetik olarak karıştırıldı.

2.2.5.4. Başlangıç metal derişiminin etkisi

Adsorpsiyon işlemi üzerine başlangıç metal derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,20, 0,40, 0,80, 1,20, 1,60, 2,00, 2,40, 2,80 ve 3,20 mM 25 mL metal çözeltileri hazırlandı ve her malzemenin en yüksek adsorpsiyon verimine sahip olduğu değere göre pH ayarlaması yapıldı. Hazırlanan bu çözeltilere 0,200 g adsorban eklenerek 250 rpm'de optimum sürelerde manyetik olarak karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi.

2.2.5.5. İzoterm modelleri

Adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin değerlendirilip etkileşimlerin tanımlanabilmesi için izoterm çalışmaları yapıldı. Bunun için optimum pH değerlerindeki farklı başlangıç metal derişimlerinde (0,20-3,20 mM) 0,200 g adsorban kullanılarak optimum sürelerde 250 rpm'de gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm model denklemlerine uygulanarak değerlendirildi. R² değerleri ile modellerin deneysel uygunluğu karşılaştırıldı. Gerekli izoterm sabitleri ile parametreler hesaplandı.

2.2.5.6. Kinetik modeller

Adsorpsiyon mekanizmasının ve hız-kontrol adımlarının aydınlatılması için kinetik çalışmalar yapılarak mekanizmayı tanımlayan modeller belirlendi. Bunun için; optimum pH değerlerinde 0,80 mM 250 mL metal çözeltileri hazırlandı ve 2,000 g adsorban eklenerek manyetik olarak karıştırıldı.

1, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180. dk'larda 3'er mL'lik örnekler alındı. Elde edilen sonuçlar sözde birinci, sözde ikinci ve parçacık içi difüzyon model denklemlerine uygulanarak değerlendirildi. Her bir modelden elde edilen R^2 değeri ile modellerin deneysel verilere uygulanabilirliği karşılaştırıldı ve gerekli kinetik sabitler ile parametreler hesaplandı.

2.2.5.7. Termodinamik parametreler

Adsorpsiyon mekanizmasının doğası ile serbest enerji, entropi ve entalpi değişimlerini içeren termodinamik parametrelerin belirlenmesi için termodinamik çalışmalar yapıldı.

Bunun için 0,80 mM 250 mL metal çözeltileri hazırlandı ve her metal için en iyi sonucun alındığı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilere 0,200 g adsorban eklenerek 250 rpm'de manyetik olarak karıştırıldı. Çözeltilerin sıcaklıkları 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklara ayarlanarak 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180. dk'larda 3'er mL'lik örnekler alındı. Elde edilen deneysel veriler grafiğe geçirilerek termodinamik parametreler hesaplandı.

2.2.5.8. Aktivasyon parametreleri

Adsorpsiyon işleminin aktifleşmiş bir kompleksi takip edip etmediği hakkında bir fikir edinmek için aktivasyon parametrelerinin dikkate alınması gerekmektedir. Aktivasyon parametrelerini tanımlamak için 0,80 mM 250 mL metal çözeltileri hazırlandı ve her metal için en iyi sonucun alındığı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilere 0,200 g adsorban eklenerek 250 rpm'de manyetik olarak karıştırıldı. Elde edilen veriler, Eyring denkleminde uygulandı ve parametreler hesaplandı.

2.2.5.9. Üçlü ağır metal iyon adsorpsiyonu

Yüzey etkileşimleri ve adsorbatlar arası olabilecek rekabet nedeniyle karmaşık bir mekanizmaya sahip olan çok bileşenli sistemlerde adsorpsiyon; diamanyetik özellik, iyon çapı ve yükü, elektronegatiflik, adsorbanın aktif bölge uygunluğu gibi farklı parametrelere bağlıdır (Mohan ve Chander, 2001; Orbak, 2009).

MK, M-MK, R-M-MK, ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için uygulanan üçlü metal sistemi adsorpsiyon çalışmaları optimum pH değerlerindeki 0,80 mM Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ çözeltileri ve 0,200 g adsorban kullanılarak yapıldı.

2.2.5.10. Desorpsiyon

Bir adsorbanın yeniden kullanılabilirlik potansiyelini belirlemek için uygulanan desorpsiyon, adsorpsiyon mekanizmasını doğrulamaya da yardımcı olur. Desorpsiyon, adsorpsiyondan sonra imha ve prosedür maliyetini en aza indirmek için önemlidir. Desorpsiyon verimi, adsorban ve adsorbat arasında etkili olan iyonik ve kovalent bağlar, van der Waals kuvvetleri ve dipol-dipol etkileşimleri ile orantılıdır. Bu çalışma için en yaygın kullanılan kimyasallar arasında NaOH, HCl, HNO₃ ve etanol sayılabilir Bouaziz ve diğ., 2017; Öztürk, 2019).

Desorpsiyon deneylerinde adsorbanların rejenerasyonu için 0,10 M HCl kullanıldı. Desorpsiyon deneyleri, adsorbanların 25 mL HCl çözeltisi içinde 250 rpm'de 60 dk karıştırılmasıyla gerçekleştirildi. Çözeltideki metal derişimleri, yapılan filtrasyon işleminden sonra FAAS ile ölçüldü. Desorpsiyondan sonra adsorbanlar ultra saf su ile yıkanarak 60 °C'de kurutuldu ve her adsorban ve metal için optimum koşullarda metal adsorpsiyonu tekrarlandı. Desorpsiyon çalışması üç döngü için denendi.

2.2.5.11. Deneysel tasarım yaklaşımı ile adsorpsiyon

Ham ve modifiye malzemeler ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon deneyleri kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yapıldı. pH (X₁), başlangıç metal derişimi (X₂), ve adsorban miktarının (X₃) metal giderim verimine olan etkileri analiz edilerek adsorpsiyon işleminin modellenmesi ve optimizasyonu sağlandı. Adsorpsiyon çalışmaları, Tablo 2.3'de verilen 6 merkez, 8 küp ve 6 aksiyel noktalı tam faktöriyel ($\alpha: \pm 1,68$) CCD planına göre rastgele düzende ve 2 tekrarlı olarak gerçekleştirildi.

2.2.6. Maliyet analizi

Bu tez çalışmasında, uygulanan mekanokimyasal modifikasyon ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyon yöntemlerinin ekonomik avantajını matematiksel olarak ortaya koymak için nakit akış diyagramı ve alternatif seçim yöntemi olmak üzere iki ekonomik model denendi.

Maliyet analizi için işlem süresi iki yıl alındı ve kalan dış etkiler hesaplamalarda sabit tutularak sadece modifikasyonun reaktif ve elektrik tüketimi ile periyodik faiz oranları dikkate alındı.

Tablo 2. 3. Adsorpsiyon için seçilmiş faktör seviyeleri ve CCD deney tasarımı

Faktör	Sembol	Faktör Seviyeleri				
		$-\alpha$ (-1.68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1.68)
pH	X ₁	2,0	2,8	4,0	5,2	6,0
C _o (mM)	X ₂	0,25	0,71	1,38	2,04	2,50
m (g)	X ₃	0,050	0,142	0,275	0,409	0,500
Deney	Gerçek ve Kodlu Faktör Seviyeleri					
	pH	C _o (mM)	m (g)			
1	2,8 (-1)	0,71 (-1)	0,142 (-1)			
2	5,2 (+1)	0,71 (-1)	0,142 (-1)			
3	2,8 (-1)	2,04 (+1)	0,142 (-1)			
4	5,2 (+1)	2,04 (+1)	0,142 (-1)			
5	2,8 (-1)	0,71 (-1)	0,409 (+1)			
6	5,2 (+1)	0,71 (-1)	0,409 (+1)			
7	2,8 (-1)	2,04 (+1)	0,409 (+1)			
8	5,2 (+1)	2,04 (+1)	0,409 (+1)			
9	2,0 (-1,68)	1,38 (0)	0,275 (0)			
10	6,0 (+1,68)	1,38 (0)	0,275 (0)			
11	4,0 (0)	0,25 (-1,68)	0,275 (0)			
12	4,0 (0)	2,50 (+1,68)	0,275 (0)			
13	4,0 (0)	1,38 (0)	0,050 (-1,68)			
14	4,0 (0)	1,38 (0)	0,500 (+1,68)			
15-20	4,0 (0)	1,38 (0)	0,275 (0)			

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Mekanokimyasal Modifikasyon Koşullarının RSM ile Optimizasyonu

MK ve ZÇ ham malzemelerinin gezegensel bilyalı değirmende yapılan mekanokimyasal modifikasyonu, RSM ile Minitab® 17.1.0 yazılımı kullanılarak değerlendirildi. En uygun modifikasyon koşulları optimize edildi ve sonuçlar ANOVA, regresyon katsayıları, artık grafikleri ve grafiksel analizler ile incelendi. MK ve ZÇ'nin mekanokimyasal modifikasyonu üzerine değirmen dönüş hızı, bilya/malzeme oranı ve süre parametrelerinin etkileri incelendi, bu parametrelerin etkileri ve etkileşimleri % 95 güven seviyesinde ($P < 0,05$) değerlendirildi. Etkileşimin varlığı, faktörlerin yanıtı bağımsız bir şekilde değil, etkileşimli olarak etkileyebileceği anlamına gelir; yani, faktörlerin birleşik etkileri, etkilerin doğrudan eklenmesi için beklenenden daha fazla veya daha azdır. Belirleme katsayıları (R^2 ve $R^2(\text{adj})$) regresyon modellerinin uyumluluğunun incelenmesinde, tahmin edilen değerlerde değişkenliğin ne kadarının deneysel faktörler ve etkileşimleri ile açıklanabileceğinin bir ifadesidir. Bu değerlerin 1'e yakın olması regresyon modelinin çalışılan aralık için tahmin edebilirliğinin yüksek olduğunu belirtmektedir.

3.1.1. MK için optimizasyon

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonuna deneysel faktörlerin etki ve etkileşimleri Tablo 3.1'de verilen ANOVA sonuçları ile değerlendirildi.

Tablo 3.1 (a)'da verilen ANOVA sonuçlarından, Cu^{2+} giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunda % 95 anlamlılık seviyesinde ($P < 0,05$), RS*t ve B/M*t ikili etkileşimleri ihmal edildi. İndirgenmiş model için elde edilen R^2 değeri, yanıt değerlerindeki değişkenliğin yüksek bir değer ile model tarafından açıklanabileceğini gösterdi.

Tablo 3. 1. (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunun ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	40,33	0,69	58,16	0,00	
RS (rpm)	4,36	0,46	9,49	0,00	1,00
B/M (g/g)	0,89	0,46	1,95	0,06	1,00
t (dk)	1,03	0,46	2,26	0,03	1,00
RS (rpm)*RS (rpm)	4,40	0,44	9,84	0,00	1,02
B/M (g/g)*B/M (g/g)	2,71	0,44	6,06	0,00	1,02
t (dk)*t (dk)	1,13	0,44	2,52	0,01	1,02
RS (rpm)*B/M (g/g)	1,61	0,60	-3,22	0,01	1,00
RS (rpm)*t (dk)	-0,73	0,60	-1,19	0,24	1,00
B/M (g/g)*t (dk)	-1,04	0,60	-1,72	0,09	1,00

Model özeti

S = 2,40 R² = % 88,67 R²(adj) = % 85,27 R²(pred) = % 76,60

İndirgenmiş model özeti

S = 0,89 R² = % 98,14 R²(adj) = % 97,73 R²(pred) = % 97,02

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	60,79	0,41	144,99	0,00	
RS (rpm)	2,96	0,27	10,66	0,00	1,00
B/M (g/g)	1,21	0,27	4,35	0,00	1,00
t (dk)	2,56	0,27	9,23	0,00	1,00
RS (rpm)*RS (rpm)	-0,12	0,27	-0,41	0,68	1,02
B/M (g/g)*B/M (g/g)	0,90	0,27	3,36	0,00	1,02
t (dk)*t (dk)	-1,55	0,27	-5,76	0,00	1,02
RS (rpm)*B/M (g/g)	0,39	0,36	1,09	0,28	1,00
RS (rpm)*t (dk)	0,74	0,36	2,06	0,04	1,00
B/M (g/g)*t (dk)	0,03	0,36	0,09	0,93	1,00

Model özeti

S = 1,45 R² = % 90,07 R²(adj) = % 87,09 R²(pred) = % 80,06

İndirgenmiş model özeti

S = 0,29 R² = % 99,50 R²(adj) = % 99,41 R²(pred) = % 99,22

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	43,61	1,00	43,47	0,00	
RS (rpm)	3,03	0,66	4,55	0,00	1,00
B/M (g/g)	0,78	0,66	1,17	0,24	1,00
t (dk)	1,21	0,66	1,82	0,07	1,00
RS (rpm)*RS (rpm)	2,61	0,64	4,04	0,00	1,02
B/M (g/g)*B/M (g/g)	2,67	0,64	4,13	0,00	1,02
t (dk)*t (dk)	0,36	0,64	0,56	0,58	1,02
RS (rpm)*B/M (g/g)	0,35	0,87	0,41	0,68	1,00
RS (rpm)*t (dk)	-0,16	-0,12	2,06	0,90	1,00
B/M (g/g)*t (dk)	-0,18	-0,21	0,09	0,83	1,00

Model özeti

S = 3,48 R² = % 65,14 R²(adj) = % 54,68 R²(pred) = % 27,16

İndirgenmiş model özeti

S = 0,44 R² = % 99,04 R²(adj) = % 98,90 R²(pred) = % 98,68

(c)

Elde edilen indirgenmiş modele göre, Cu²⁺ giderimi (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece eşitlik, önemli katsayıların bir fonksiyonu olarak Eşitlik (3.1)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 40,34 + 4,37 RS + 0,90 B/M + 1,04 t + 4,41 RS*RS + 2,71 B/M * B/M + 1,13 t*t + 1,61 RS* B/M \quad (3.1)$$

MK mekanokimyasal modifikasyonunun Pb^{2+} gideriminin incelendiği Tablo 3.1 (b)'de verilen ANOVA sonuçlarına göre % 95 anlamlılık seviyesinde ($P < 0,05$), $RS*RS$ kare etkileşimi ve $RS*B/M$ ile $B/M*t$ ikili etkileşimleri ihmal edildi. % 99,50 yüksek R^2 değeri, değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiğini, yalnızca % 0,50'sinin açıklanamadığını gösterdi ve açıklanamayan bu kısım, gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki farkı ifade etmektedir. İndirgenmiş modele göre Pb^{2+} giderimi (%) için ikinci derece denklem, Eşitlik (3.2)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 60,70 + 2,97 RS + 1,21 B/M + 2,57 t + 0,92 B/M B/M - 1,55 t*t + 0,75 RS*t \quad (3.2)$$

Tablo 3.1 (c)'de verilen ve % 95 anlamlılık seviyesinde ($P < 0,05$) değerlendirilen ANOVA sonuçlarından, Zn^{2+} giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunda $t*t$ kare etkileşimi ile $RS*B/M$, $RS*t$ ve $B/M*t$ ikili etkileşimleri çalışılan güven seviyesinde göz ardı edildi. İndirgenmiş model için % 99,04 olarak elde edilen R^2 değeri, deneysel sonuçlar ile modelin tahmin yeteneği arasındaki uyumun iyi bir göstergesidir. Katsayıların bir fonksiyonu olarak Zn^{2+} giderimi (%) için bulunan ikinci derece denklem, Eşitlik (3.3)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 43,91 + 3,03 RS + 0,78 B/M + 1,21 t + 2,64 B/M * B/M + 2,58 RS*RS \quad (3.3)$$

İndirgenmiş modelden elde edilen denklemler (Eşitlik (3.1), (3.2) ve (3.3)) sırasıyla Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunu etkileyen faktörlerin bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, seçilen ana faktörlerin (t, RS ve B/M) yanıt üzerinde farklı oranlarda pozitif katkıya sahip olduğu belirlendi.

Bu eşitliklere göre, pozitif katsayılar faktörlerin miktarlarının artması ile metal giderim yüzdelerinin arttığını ifade etmektedir. Katsayıların sayısal değerleri incelendiğinde ise, faktörlerin yanıt üzerine olan etkilerinin önem sırasının Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için $RS > t > B/M$ olduğu belirlendi.

Ayrıca, ANOVA verilerinde belirtilen ve değişkenler arasındaki korelasyonun büyüklüğünden etkilenen varyans enflasyon faktör (VIF, Variance Inflation Factor) değerlerinin 1,00 ile 5,00 arasında olması istenmektedir. Tablo 3.1’de verilen değerler incelendiğinde en düşük değer 1,00’dir ve bu sonuçlar tüm değişkenlerin aynı anda açıklayıcı değişken olarak kullanılabilceğini gösterdi (Cerrahoğlu Kaçakgil ve Bingöl, 2020).

Artıklar, gözlemlenen yanıtların tahmin edilen yanıtlardan çıkarılmasıyla elde edilen deneysel hata tahminleridir. Hatanın seviyesi, gözlemin çalışmada ne zaman gerçekleştiğinden, tahmin edilen gözlemin boyutundan ve tahmin yapılmasında rol oynayan faktör ayarlarından bağımsız olmalıdır. Artıkları incelemek, tüm istatistiksel modellemenin önemli bir parçasıdır ve varsayımların makul olup olmadığını ve model seçiminin uygun olup olmadığını belirler. Tüm bilinmeyen model parametreleri deneysel verilerden tahmin edildikten sonra, tahmin edilen yanıt seçilen modelden hesaplanır. Model, eşit olasılıkla gerçek değerden yüksek ve gerçek değerden düşük değerleri tahmin etmelidir. Artıkları incelemek için grafiksel yöntemler kullanılır. En yaygın kullanılan grafik türleri histogramlar, normal olasılık grafikleri ve nokta grafikleridir (Trutna ve diğ., 2012). Artıkların histogramı, tüm gözlemler için artıkların dağılımını gösterir ve verilerin çarpık olup olmadığını veya aykırı değerleri içerip içermediğini belirlemek için kullanılır. Bir histogramın görünümü, verileri gruplamak için kullanılan aralıkların sayısına bağlıdır. Histogram en fazla yaklaşık 20 veya daha fazla veri noktası olduğunda etkilidir. Artıkların normal olasılık grafiği, dağılım normal olduğunda artıkları beklenen değerlerine göre gösterir ve artıkların normal olarak dağıldığı varsayımını doğrulamak için kullanılır. Bu grafik düz bir çizgi izlemelidir. Çizgiden uzakta bulunan birkaç nokta, aykırı değerlerle bir dağılım olduğu anlamına gelir. Nokta grafiklerinden biri artıklar ve karşılık gelen fit değerler grafiğidir. Artıkların rastgele dağıldığı ve sabit varyansa sahip olduğu varsayımını doğrulamak için kullanılan bu grafikte, ideal olarak noktalar 0’ın her iki tarafına da rastgele düşmelidir ve noktalarda tanınabilir bir desen olmamalıdır.

Bir diğer nokta grafiği artıklara karşı gözlem sırası grafiğidir. Bu grafikte, artıklar verilerin toplanma sırasına göre görüntülenir. Bağımsız artıklar, zaman sırasına göre görüntülendiğinde herhangi bir eğilim veya model göstermez.

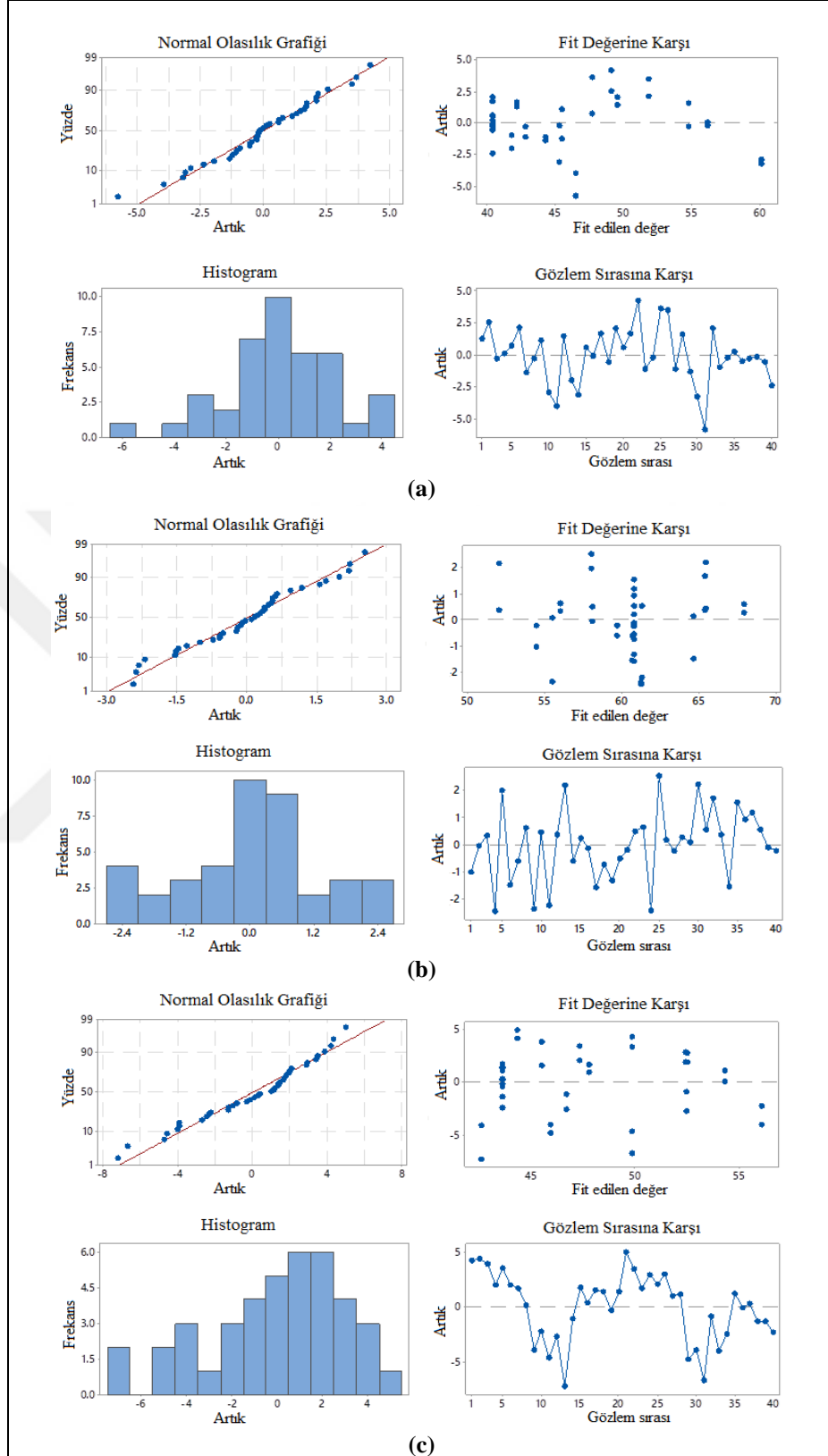
Noktalaradaki desenler birbirine yakın ise, artıkların birbiriyle ilişkili olabileceğini ve dolayısıyla bağımsız olmadığını gösterebilir. İdeal olarak, artıklar merkez hattının etrafında rastgele düşmelidir (URL-1).

Şekil 3.1'de, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonuna ait artık grafikleri verilmiştir. (a), (b) ve (c) için normal olasılık grafikleri incelendiğinde, yaklaşık olarak düz bir çizgi oluşturan normal bir desen elde edildi ve modelde eksik terim veya bir zaman sırası deseni gibi herhangi bir sorun olmadığı sonucuna varıldı. Verileri düzenli aralıklı hücrelere yerleştirerek ve her hücre frekansını hücrenin merkezine karşı çizerek elde edilen bir frekans grafiği olan histogram grafikleri incelendiğinde, model tarafından üretilen artıkların yaklaşık normal dağılımı ortaya çıktı ve örnek sayısının yeterliliği de göz önüne alındığında, çarpıklık veya aykırı değerler olmadığı sonucuna varıldı. Nokta grafiklerinde noktalar rastgeledir, herhangi bir eğilim veya model göstermemiştir. Elde edilen desenler ile artıkların birbiriyle ilişkili olmadığı ve rastgele olduğu sonucu elde edildi.

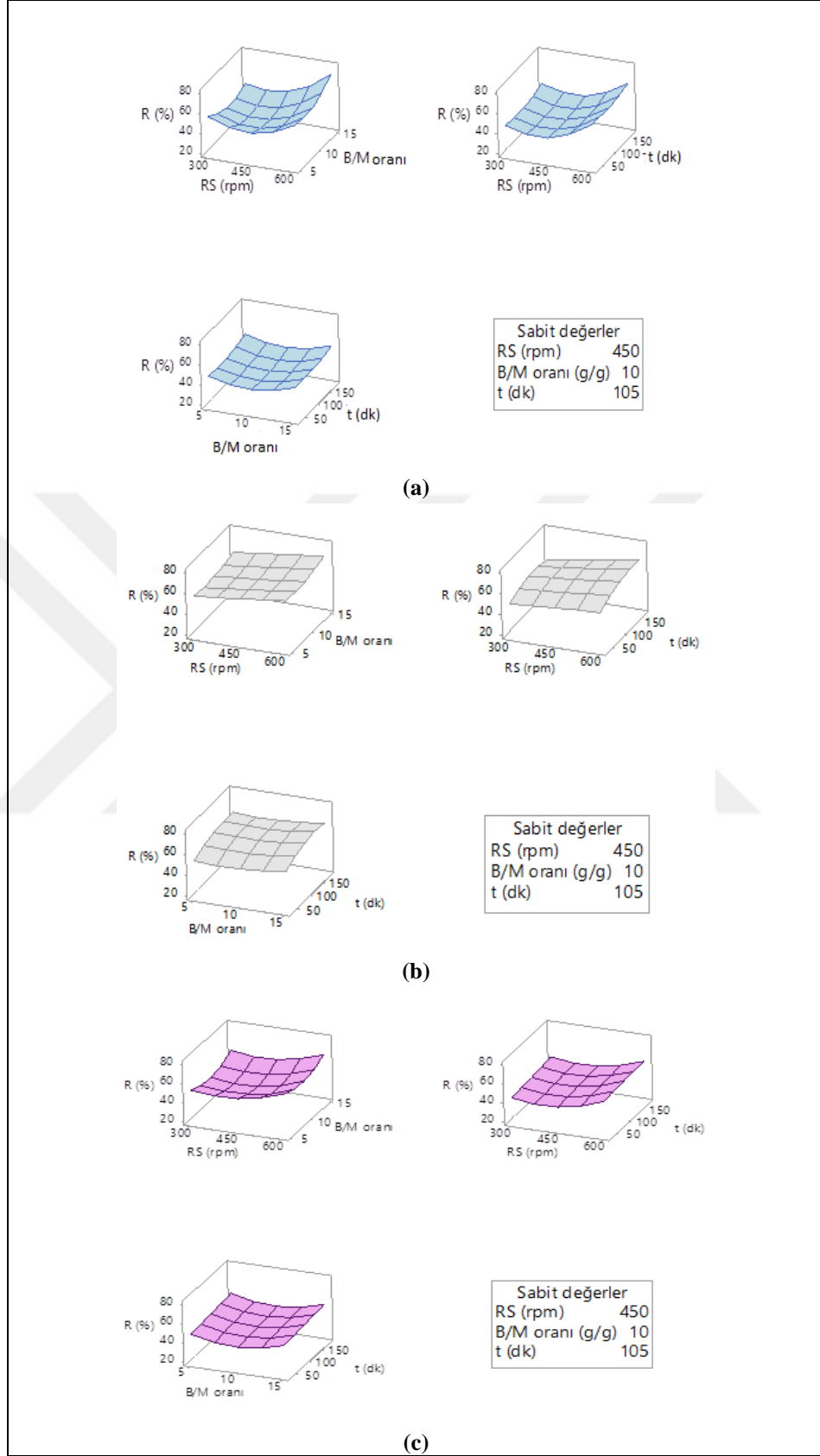
Ayrıca, Şekil 3.2 (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} ve (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonuna etki eden faktörlerin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Yanıt yüzey grafikleri, faktörlerin sonuç üzerindeki etki ve etkileşimlerinin yorumlanması için önemlidir ve faktörlerden birisinin sabit tutulması ile diğer iki faktörün yanıt üzerine etkisini gösterir.

Yüzey grafiklerine göre, ikinci derece model denklemleri ile de uyumlu olarak RS, t ve B/M parametreleri metal giderimi R (%) değerleri üzerinde sinerjistik bir etkiye sahiptir. Değirmen dönüş hızı ve süre en etkili parametreler iken, bilya/malzeme oranının belirli bir değerin üzerine çıkması bilya sayısının azalması ile birlikte mekanik etkiyi azaltmış ve R (%) değerlerinin azalmasına neden olmuştur.

Elde edilen sonuçlar ile ham maddenin yapısındaki morfolojik değişiklikleri sağlayan ve bunun yanında aglomerasyon ve maliyet gibi faktörleri de dikkate alarak belirlenen optimum modifikasyon koşulları; 120 dk değirmen dönüş süresi, 15/1 bilya/malzeme oranı ve 600 rpm dönüş hızı'dır.



Şekil 3. 1. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri



Şekil 3. 2. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri

3.1.2. ZÇ için optimizasyon

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonuna ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.2'de özetlendi. Cu^{2+} giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunda, Tablo 3.2 (a)'da verilen ANOVA sonuçlarına göre, % 95 anlamlılık seviyesinde ($P < 0,05$), t^*t kare ve $\text{RS}^*\text{B}/\text{M}$ ile RS^*t ikili etkileşimlerinin anlamlı olmadığı kabul edilerek ihmal edildi. R^2 değeri indirgenmiş model için incelendi ve buna göre, yanıt değerlerindeki değişkenliğin % 94,05'inin model tarafından açıklanabileceği belirlendi. Cu^{2+} giderimi (%) için ikinci derece denklem, Eşitlik (3.4)'de verildi.

$$R (\%) = 25,79 + 0,87 \text{RS} + 0,48 \text{B}/\text{M} + 0,23 t + 1,06 \text{RS}^*\text{RS} + 1,33 \text{B}/\text{M} * \text{B}/\text{M} - 0,81 \text{B}/\text{M} * t \quad (3.4)$$

Tablo 3.2 (b)'de Pb^{2+} için özetlenen ANOVA sonuçlarına göre, kare etkileşimlerinden yalnızca t^*t etkileşimi ($P < 0,05$) istatistiksel olarak anlamlı bulundu ve RS^*RS ile $\text{B}/\text{M}^*\text{B}/\text{M}$ kare etkileşimleri ihmal edildi. B/M^*t ikili etkileşimi ($P > 0,05$), anlamlı olmadığı kabul edilerek ihmal edildi ve indirgenmiş modelin R^2 değeri % 97,53 olarak belirlendi. ZÇ mekanokimyasal modifikasyonu için Pb^{2+} giderimine (%) ait ikinci derece denklem, Eşitlik (3.5)'de verildi.

$$R (\%) = 29,32 + 1,55 \text{RS} + 1,76 \text{B}/\text{M} + 1,61 t + 0,51 t^*t + 0,87 \text{RS}^* \text{B}/\text{M} + 0,74 \text{RS}^*t \quad (3.5)$$

ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun Zn^{2+} giderimi için incelenen Tablo 3.2 (c)'de verilen ANOVA sonuçlarına göre % 95 anlamlılık seviyesinde, P -değeri $> 0,05$ olan $\text{B}/\text{M}^*\text{B}/\text{M}$ ve t^*t kare etkileşimleri ve $\text{RS}^*\text{B}/\text{M}$ ikili etkileşimleri ihmal edildi. Deneysel sonuçlar ile modelin tahmin yeteneği arasındaki iyi bir uyum olmakla birlikte, sonuçlar değişkenliğin % 98,74'ünün model ile açıklanabildiğini gösterdi. İndirgenmiş modele göre Zn^{2+} giderimi (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece denklem, Eşitlik (3.6)'da tanımlandı.

$$R (\%) = 33,54 + 1,50 \text{RS} + 1,76 \text{B}/\text{M} + 1,03 t + 0,57 \text{RS}^*\text{RS} + 0,86 t^*\text{RS} + 0,66 \text{B}/\text{M} * t \quad (3.6)$$

Ayrıca, Tablo 3.2’de Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için verilen ve en düşük değeri 1,00 olan VIF değerleri, yine tüm değişkenlerin aynı anda açıklayıcı değişken olarak kullanılabilceğini gösterdi.

Tablo 3. 2. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	25,38	0,43	58,24	0,00	
RS (rpm)	0,87	0,28	3,03	0,00	1,00
B/M (g/g)	0,48	0,28	1,66	0,10	1,00
t (dk)	0,23	0,28	0,80	0,43	1,00
RS (rpm)*RS (rpm)	1,11	0,28	3,86	0,00	1,02
B/M (g/g)*B/M (g/g)	1,38	0,28	4,92	0,00	1,02
t (dk)*t (dk)	0,50	0,28	1,79	0,08	1,02
RS (rpm)*B/M (g/g)	-0,06	0,37	-0,17	0,86	1,00
RS (rpm)*t (dk)	-0,05	0,37	-0,15	0,88	1,00
B/M (g/g)*t (dk)	-0,81	0,37	-2,15	0,03	1,00
<u>Model özeti</u>					
S = 1,51 R ² = % 64,56 R ² (adj) = % 53,92 R ² (pred) = % 28,18					
<u>İndirgenmiş model özeti</u>					
S = 0,47 R ² = % 94,05, R ² (adj) = % 92,97, R ² (pred) = % 91,62					
(a)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	29,01	0,40	71,01	0,00	
RS (rpm)	1,55	0,27	5,72	0,00	1,00
B/M (g/g)	1,75	0,27	6,47	0,00	1,00
t (dk)	1,60	0,27	5,92	0,00	1,00
RS (rpm)*RS (rpm)	0,33	0,26	1,27	0,21	1,02
B/M (g/g)*B/M (g/g)	0,02	0,26	0,10	0,92	1,02
t (dk)*t (dk)	0,54	0,26	2,05	0,04	1,02
RS (rpm)*B/M (g/g)	0,86	0,35	2,44	0,02	1,00
RS (rpm)*t (dk)	0,73	0,35	2,08	0,04	1,00
B/M (g/g)*t (dk)	-0,43	0,35	-1,23	0,22	1,00
<u>Model özeti</u>					
S = 1,42 R ² = % 80,89 R ² (adj) = % 75,15 R ² (pred) = % 59,29					
<u>İndirgenmiş model özeti</u>					
S = 0,44 R ² = % 97,53 R ² (adj) = % 97,08 R ² (pred) = % 96,08					
(b)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	33,43	0,36	91,66	0,00	
RS (rpm)	1,49	0,24	6,19	0,00	1,00
B/M (g/g)	1,75	0,24	7,25	0,00	1,00
t (dk)	1,02	0,24	4,24	0,00	1,00
RS (rpm)*RS (rpm)	0,57	0,23	2,46	0,02	1,02
B/M (g/g)*B/M (g/g)	0,10	0,23	0,43	0,66	1,02
t (dk)*t (dk)	0,04	0,23	0,21	0,83	1,02
RS (rpm)*B/M (g/g)	0,37	0,31	1,19	0,24	1,00
RS (rpm)*t (dk)	0,86	0,31	2,73	0,01	1,00
B/M (g/g)*t (dk)	0,66	0,31	2,10	0,04	1,00
<u>Model özeti</u>					
S = 1,26 R ² = % 81,05 R ² (adj) = % 75,36 R ² (pred) = % 65,59					
<u>İndirgenmiş model özeti</u>					
S = 0,28 R ² = % 98,74 R ² (adj) = % 98,51 R ² (pred) = % 97,56					
(c)					

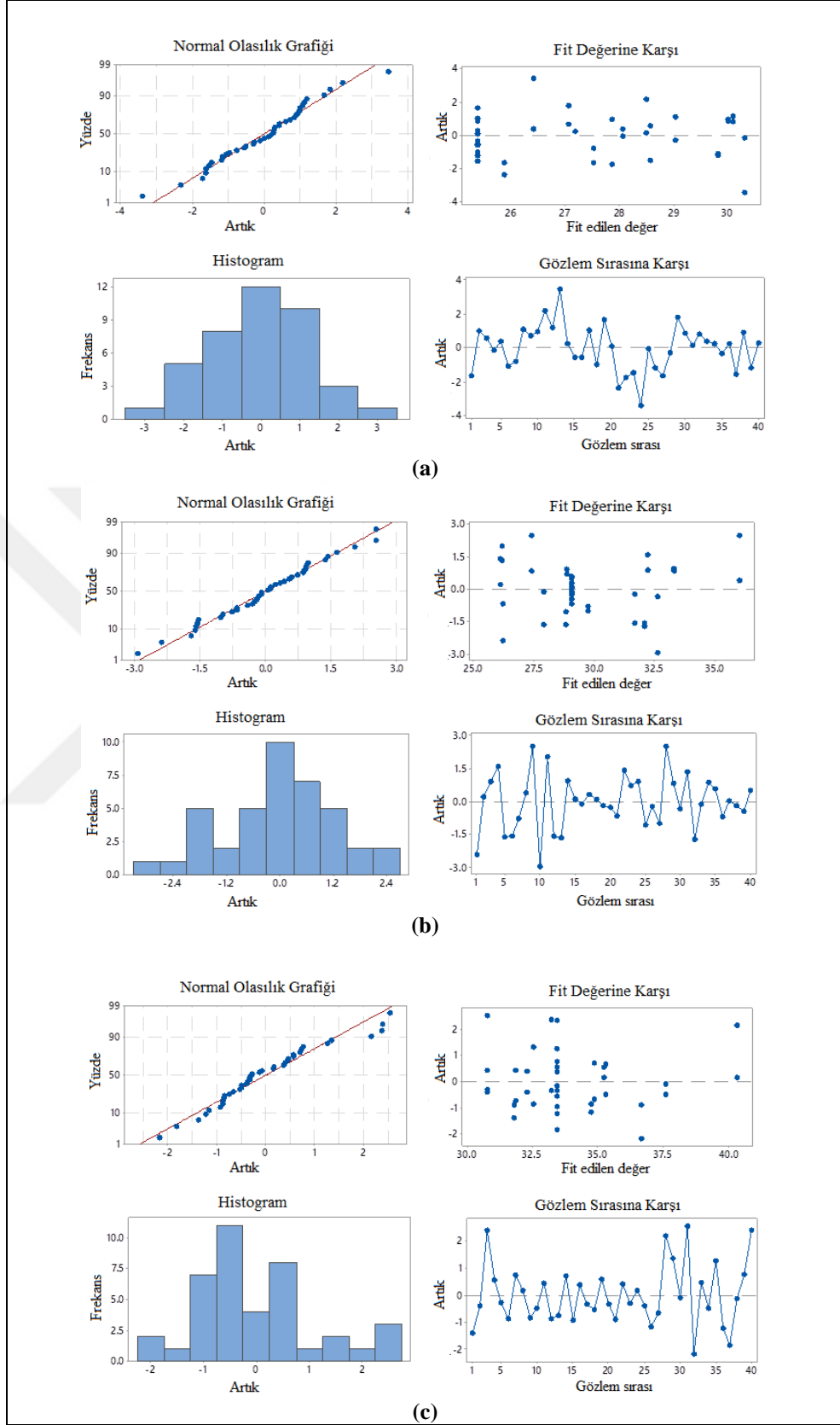
Şekil 3.3 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonuna ait normal olasılık grafikleri, histogram grafikleri ve fit değeri ile gözlem sırasına karşı çizilen nokta grafikleri verilmiştir. Tahmin edilen bağımlı değişken değerleri ve tahmin hataları arasındaki varsayım ifadesinin görsel bir incelemesini sağlayan artık grafikleri, varsayımın bir bakışta görüntülenip analiz edilebilmesini ve mevcut bir hatanın hızlı bir şekilde belirlenebilmesini sağlar. Şekil 3.3'de normal olasılık grafiklerinde elde edilen desen, histogram grafiklerinde elde edilen normal dağılım ve nokta grafiklerinde belirlenen rastgele noktalar artıkların birbiriyle ilişkili olmadığı sonucunu ortaya koydu.

Yanıt yüzeyinin 3 boyutlu çizim ile görselleştirilmesini sağlayarak iki faktör ve yanıt arasındaki ilişkinin doğasının anlaşılmasına yardımcı olan yüzey grafikleri, bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak çizilen geometrik bir ifadedir. Şekil 3.4'de (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonu yanıt yüzey grafikleri özetlendi. Buna göre; RS, t ve B/M parametrelerinin metal giderim R (%) değerleri üzerinde olan etkisinin düşük katsayılarla da olsa pozitif olduğu görüldü. Elde edilen verilere göre, ZÇ mekanokimyasal modifikasyonu için belirlenen optimum koşullar; 180 dk değirmen süresi, 15/1 bilya/malzeme oranı ve 600 rpm dönüş hızı olarak belirlendi.

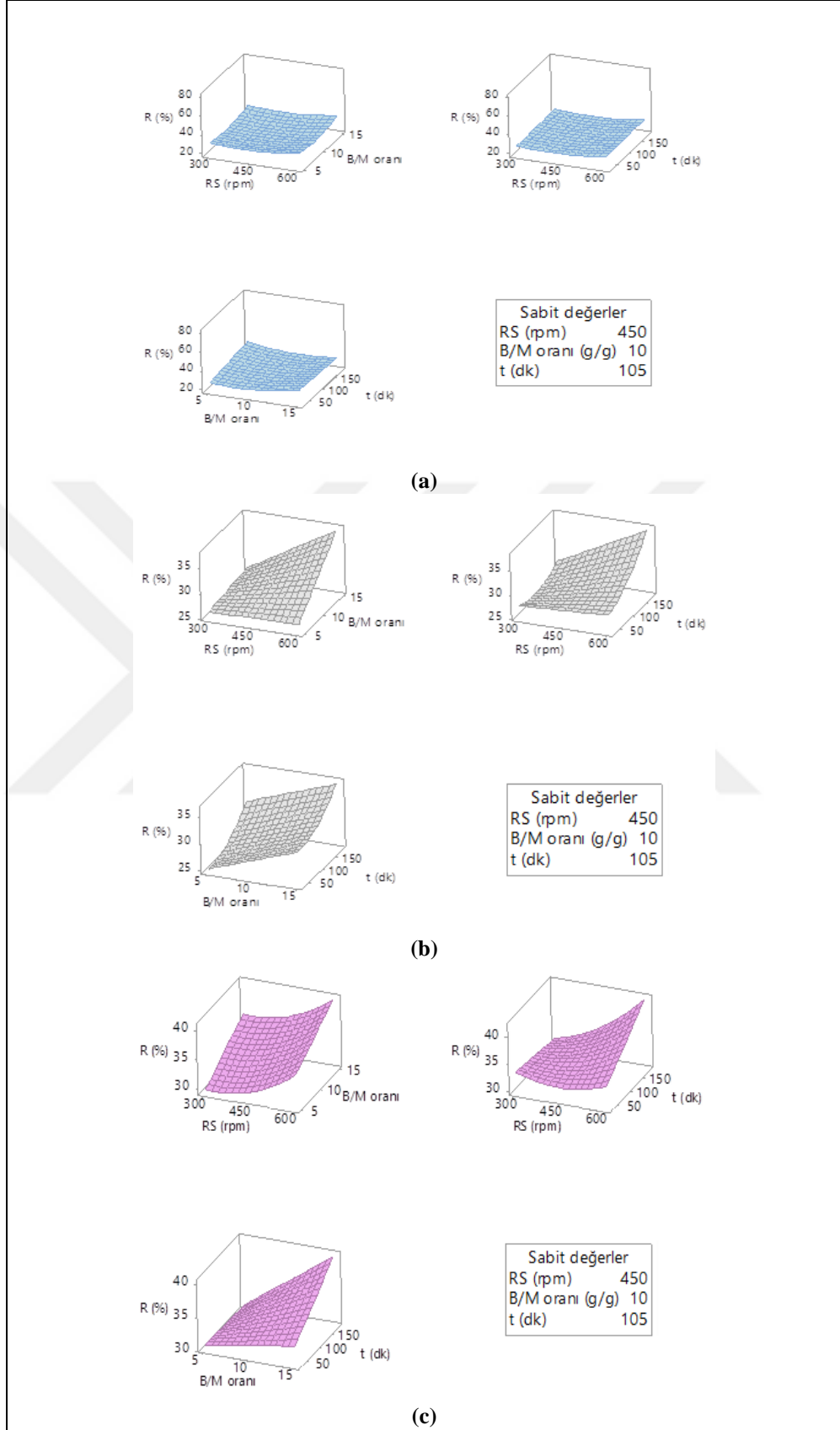
3.2. Reaktifli Mekanokimyasal Modifikasyon Koşullarının RSM ile Optimizasyonu

MK ve ZÇ ham malzemelerinin RSM kullanılarak değerlendirilen reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu için incelemeler ANOVA, regresyon katsayıları, artık grafikleri ve grafiksel analizler ile yapıldı.

MK ve ZÇ'nin 600 rpm'deki reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu üzerine reaktif/malzeme oranı, bilya/reaktifli malzeme oranı ve süre parametrelerinin etkileri incelendi, bu parametrelerin etkileri ve etkileşimleri % 95 (P-değeri < 0,05) güven seviyesinde değerlendirildi.



Şekil 3. 3. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri



Şekil 3. 4. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri

3.2.1. MK için optimizasyon

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için deneysel faktörlerin etki ve etkileşimlerinin MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonuna etkileri Tablo 3.3'de verilen ANOVA sonuçları ile değerlendirildi. Cu^{2+} giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun % 95 anlamlılık seviyesindeki ANOVA sonuçları, Tablo 3.3 (a)'da verildi. M/R*M/R kare etkileşimi ve t*B/RM ikili etkileşimleri ($P > 0,05$) sırasıyla 0,76 ve 0,75 P-değerleri nedeniyle ihmal edildi. R^2 değeri indirgenmiş model için % 99,92 olarak belirlendi ve değişkenliğin yalnızca % 0,08'inin model tarafından açıklanamadığı sonucu elde edildi. Elde edilen indirgenmiş modele göre, Cu^{2+} giderimi (%) için ikinci derece denklem, Eşitlik (3.4)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 67,73 + 5,90 t - 4,92 M/R - 1,31 B/RM - 3,93 t*t - 1,89 B/RM * B/RM - 0,85 t*M/R + 1,26 M/R * B/RM \quad (3.4)$$

Pb^{2+} giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun incelendiği Tablo 3.3 (b)'de verilen ANOVA sonuçlarına göre M/R*M/R kare etkileşimi ve t*B/RM ikili etkileşimleri sırasıyla 0,32 ve 0,99 P-değerlerinden dolayı ihmal edildi. % 99,80 olan yüksek R^2 değeri, değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiğini gösterdi. İndirgenmiş modele göre Pb^{2+} giderimi (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece denklem, Eşitlik (3.5)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 65,49 + 5,33 t - 3,98 M/R - 0,38 B/RM - 4,04 t*t - 2,22 B/RM * B/RM + 0,50 t*M/R + 0,74 M/R * B/RM \quad (3.5)$$

Tablo 3.3 (c)'de % 95 anlamlılık seviyesinde değerlendirilen ANOVA sonuçları incelendi. Zn^{2+} giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunda, t*B/RM ve M/R*B/RM ikili etkileşimlerinin sırasıyla 0,93 ve 0,81 P-değerleri nedeniyle anlamlı olmadığı kabul edildi. Deneysel sonuçlar ile modelin tahmin yeteneği arasındaki uyumun göstergesi olan R^2 değeri, indirgenmiş model için % 99,95 olarak elde edildi. Katsayıların bir fonksiyonu olarak Zn^{2+} giderimi (%) için bulunan ikinci derece denklem, Eşitlik (3.6)'da tanımlandı.

$$R (\%) = 77,81 + 8,12 t - 2,83 M/R - 0,87 B/RM - 4,13 t*t + 1,87 M/R * M/R - 0,54 B/RM * B/RM - 0,68 t*M/R \quad (3.6)$$

Tablo 3. 3. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyon ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	67,58	0,88	76,18	0,00	
t (dk)	5,90	0,58	10,03	0,00	1,00
M/R (g/g)	-4,92	0,58	-8,37	0,00	1,00
B/RM (g/g)	-1,31	0,58	-2,23	0,03	1,00
t (dk)*t (dk)	-3,91	0,57	-6,83	0,00	1,02
M/R (g/g)*M/R (g/g)	0,17	0,57	0,30	0,76	1,02
B/RM (g/g)* B/RM (g/g)	-1,87	0,57	-3,28	0,00	1,02
t (dk)*M/R (g/g)	-0,85	0,76	-1,11	0,04	1,00
t (dk)*B/RM (g/g)	-0,24	0,76	-0,32	0,75	1,00
M/R (g/g)*B/RM (g/g)	1,26	0,76	1,64	0,01	1,00

Model özeti

$$S = 3,08 \quad R^2 = \% 88,66 \quad R^2(\text{adj}) = \% 85,25 \quad R^2(\text{pred}) = \% 75,78$$

İndirgenmiş model özeti

$$S = 0,24 \quad R^2 = \% 99,92 \quad R^2(\text{adj}) = \% 98,90 \quad R^2(\text{pred}) = \% 99,86$$

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	65,78	0,55	118,74	0,00	
t (dk)	5,33	0,36	14,51	0,00	1,00
M/R (g/g)	-3,97	0,36	-10,82	0,00	1,00
B/RM (g/g)	-0,38	0,36	-1,04	0,30	1,00
t (dk)*t (dk)	-4,07	0,35	-11,39	0,00	1,02
M/R (g/g)*M/R (g/g)	-0,35	0,35	-1,00	0,32	1,02
B/RM (g/g)* B/RM (g/g)	-2,25	0,35	-6,29	0,00	1,02
t (dk)*M/R (g/g)	0,50	0,48	1,05	0,03	1,00
t (dk)*B/RM (g/g)	0,01	0,48	0,01	0,99	1,00
M/R (g/g)*B/RM (g/g)	0,74	0,48	1,54	0,03	1,00

Model özeti

$$S = 1,92 \quad R^2 = \% 94,22 \quad R^2(\text{adj}) = \% 92,49 \quad R^2(\text{pred}) = \% 87,95$$

İndirgenmiş model özeti

$$S = 0,34 \quad R^2 = \% 99,80 \quad R^2(\text{adj}) = \% 99,75 \quad R^2(\text{pred}) = \% 99,71$$

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	77,81	1,39	55,96	0,00	
t (dk)	8,12	0,92	8,81	0,00	1,00
M/R (g/g)	-2,82	0,92	-3,06	0,00	1,00
B/RM (g/g)	-0,87	0,92	-0,95	0,35	1,00
t (dk)*t (dk)	-4,13	0,89	-4,60	0,00	1,02
M/R (g/g)*M/R (g/g)	1,86	0,89	2,08	0,04	1,02
B/RM (g/g)*B/RM (g/g)	-0,54	0,89	-0,60	0,03	1,02
t (dk)*M/R (g/g)	-0,68	1,21	-0,56	0,04	1,00
t (dk)*B/RM (g/g)	-0,10	1,21	-0,08	0,93	1,00
M/R (g/g)*B/RM (g/g)	0,28	1,21	0,24	0,81	1,00

Model özeti

$$S = 4,82 \quad R^2 = \% 79,45 \quad R^2(\text{adj}) = \% 73,29 \quad R^2(\text{pred}) = \% 56,00$$

İndirgenmiş model özeti

$$S = 0,21 \quad R^2 = \% 99,95 \quad R^2(\text{adj}) = \% 99,93 \quad R^2(\text{pred}) = \% 99,91$$

(c)

MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunu etkileyen faktörlerin ifadesi olan ve Eşitlik (3.4), (3.5) ve (3.6)'da Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için verilen indirgenmiş model denklemlerinde faktörlerin yanıt üzerine olan etkileri anlaşılmaktadır.

Buna göre, t en yüksek ve pozitif katkıya sahipken M/R ve B/RM ana faktörleri metal giderim verimini olumsuz etkilemiştir. Katsayıların sayısal değerleri incelendiğinde ana faktörlerin yanıt üzerine olan etkilerinin önem sırası Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için $t > M/R > B/RM$ olarak belirlendi. Ayrıca, en düşük 1,00 ve en yüksek 1,02 olarak belirlenen VIF değerlerinin kabul edilen sınırlarda olduğu bulundu.

MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunda, artıkların birbirinden bağımsız olduğu varsayımını doğrulamak için kullanılan grafikler Şekil 3.5’de (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için özetlendi. Normal olasılık grafiğindeki düz çizgiden küçük hareketler yaygın olmakla birlikte, açıkça "S" şeklinde bir eğri, artıkların iki modlu bir dağılımını ifade eder ve bu, artık dağılımındaki anormalliklerin göstergesidir. Şekil 3.5’de normal olasılık grafiklerinde kimlik çizgisi etrafında elde edilen düz çizgi artıkların normal dağılıma uygunluğunu ve güven aralıkları ile P-değerlerinin doğruluğunu ortaya koydu (Trutna ve diğ., 2012).

Ayrıca yeterli deney sayısı ile yeterli kombinasyona sahip olunması nedeniyle kullanılan histogram grafiklerinde normal yoğunluk fonksiyonları elde edildi ve aykırı değerler olmadığı sonucuna varıldı. Artıkların gözlem sırasına karşı çizildiği nokta grafiğinde, zaman bağımlılığı test edilip dağılım desenlerinin rastgele olduğu sonucu elde edildi.

Artıkların, fit edilen değerlere karşı çizilen grafiğinde, yerleştirilmiş değer boyutuna bakılmaksızın, rastgele dağılmış noktaların dağılımı beklenmektedir. Bununla birlikte, oldukça yaygın olarak fit edilen değer boyutu arttıkça artık değerler artabilir ve artıklar daha büyük dağılıma sahip olabilir. Bu çalışmada, Şekil 3.5’de verilen grafiklerde merkez hattının etrafında rastgele dağılmış noktalar elde edildi.

Elde edilen regresyon denklemlerine bağlı olarak çizilen 3 boyutlu yüzey grafikleri, deney parametrelerinin yanıtlar üzerindeki etkisinin ve en uygun parametre kombinasyonlarının anlaşılması için önemlidir. Regresyon modelin sadece ana faktörleri içermesi ve etkileşimlerin olmaması durumunda yanıt yüzeyi bir düzlemdir ancak etkileşimler dahil ise yanıt yüzeyi Şekil 3.6’da verildiği gibi kavislidir. Şekil 3.6 (a), (b) ve (c)’de verilen grafikler t , M/R ve B/RM parametrelerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimine olan etkilerini ifade eder.

Buna göre, t arttıkça metal giderim veriminin (%) buna bağlı olarak arttığı görüldü. M/R oranının yüksek değerleri ile B/RM oranının düşük ve yüksek değerlerinin yanıt değerlerini düşürdüğü belirlendi.

Yüksek verimle metal gideriminin amaçlandığı çalışmada, maksimum verim için CCD ile belirlenen reaktifli mekanokimyasal modifikasyon sonuçları; 115 dk değirmen dönüş süresi, 3/1 malzeme/reaktif oranı ve 7,5/1 bilya/reaktifli malzeme oranı olarak belirlendi.

3.2.2. ZÇ için optimizasyon

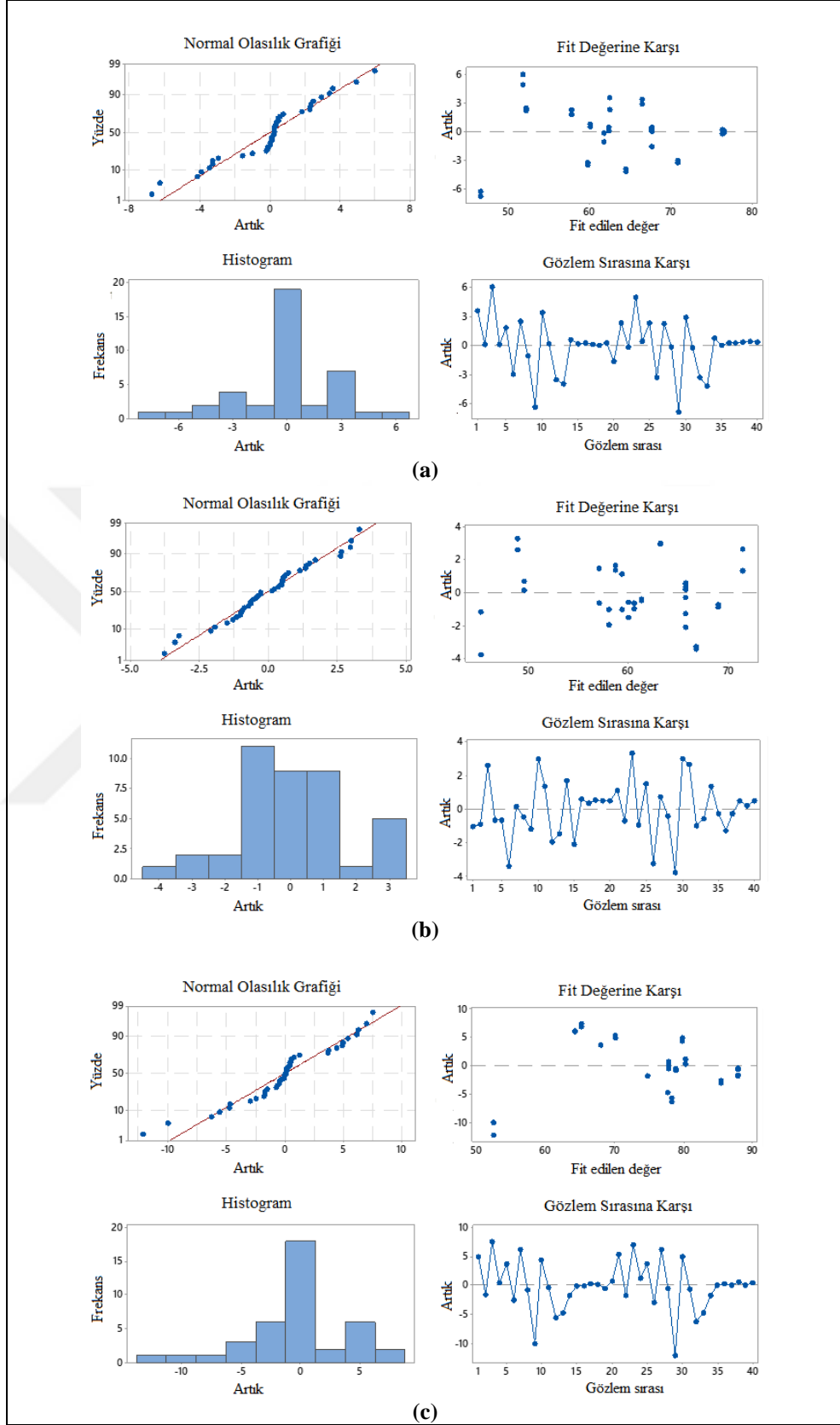
Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonuna deneysel faktörlerin etki ve etkileşimleri Tablo 3.4'de verilen ANOVA sonuçları ile değerlendirildi.

Cu^{2+} giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonuna ait ANOVA sonuçları, Tablo 3.4 (a)'da verildiği şekliyle incelendi. Ana ve kare etkileşimlerinin anlamlı olduğu ve t*B/RM ile M/R*B/RM ikili etkileşimlerinin % 95 anlamlılık seviyesi için anlamlı olmadığı belirlendi. % 99,17 R^2 değeri ile değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiği sonucuna ulaşıldı. Elde edilen indirgenmiş modele göre Cu^{2+} giderimi (%) için ikinci derece denklem, Eşitlik (3.7)'de tanımlandı.

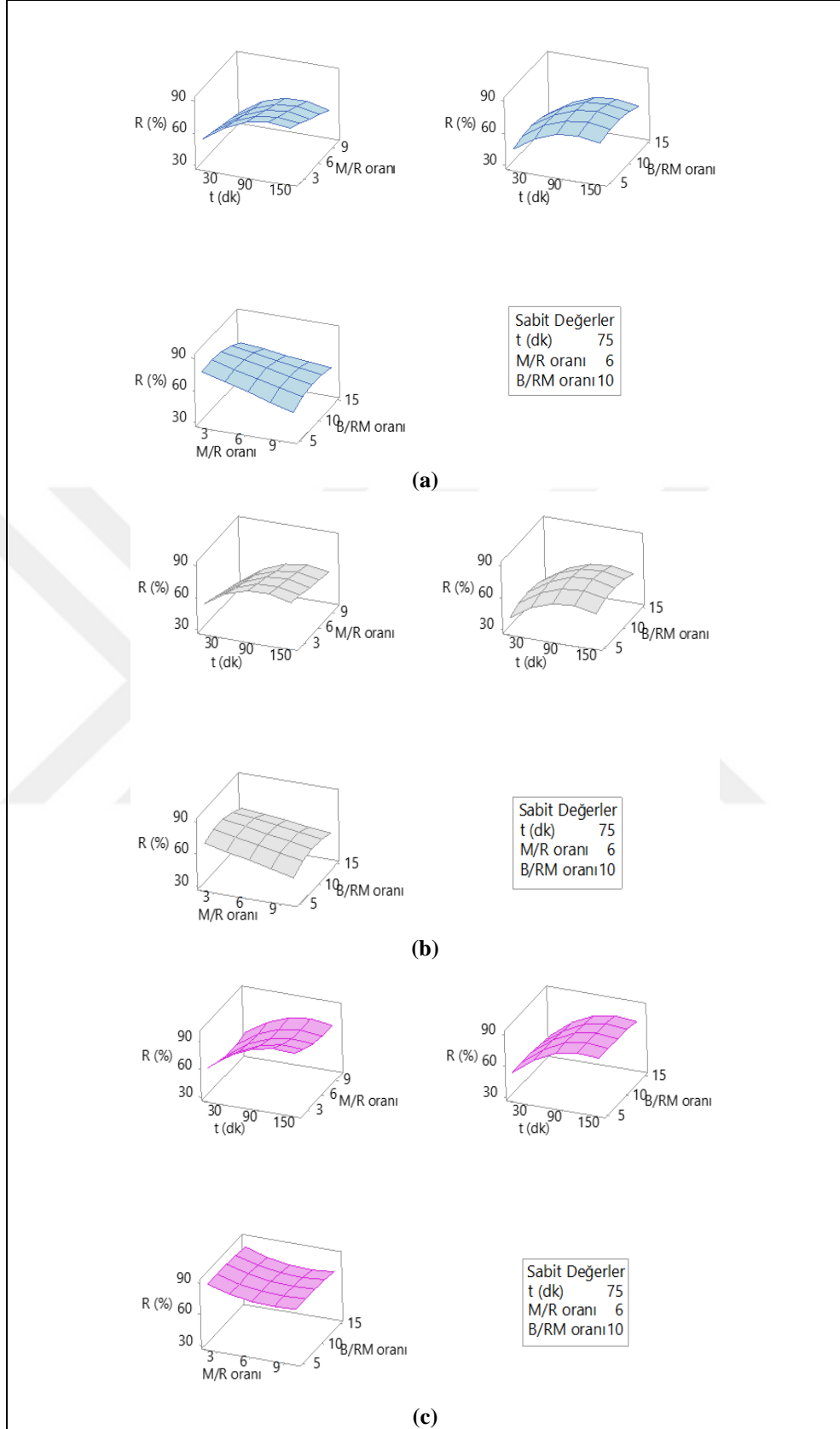
$$R (\%) = 55,91 + 8,97 t - 2,81 M/R - 1,12 B/RM - 1,76 t*t \\ - 1,38 B/RM * B/RM - 2,50 M/R * M/R - 2,58 t * M/R \quad (3.7)$$

Pb^{2+} giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun incelendiği Tablo 3.4 (b)'de verilen ANOVA sonuçlarına göre, B/RM*B/RM kare etkileşimi ile M/R*B/RM ikili etkileşimlerinin sırasıyla 0,95 ve 0,36 P-değerleri nedeniyle anlamlı olmadığı kabul edildi. % 99,69 olan yüksek R^2 değeri değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiğini gösterdi. İndirgenmiş modele göre Pb^{2+} giderimi (%) ile faktörler arasındaki ilişki, Eşitlik (3.8)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 50,61 + 11,66 t - 3,26 M/R - 0,63 B/RM - 3,80 t*t \\ - 0,89 M/R * M/R - 2,95 t * M/R - 1,47 t * B/RM \quad (3.8)$$



Şekil 3. 5. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri



Şekil 3. 6. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri

Zn²⁺ giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunda Tablo 3.4 (c)'de % 95 anlamlılık seviyesinde (P < 0,05) değerlendirilen ANOVA sonuçlarından, % 99,88 açıklanabilirlik oranı ile B/RM*B/RM ve t*B/RM ikili etkileşimleri ihmal edildi. Katsayıların bir fonksiyonu olarak Zn²⁺ giderimi (%) için bulunan ikinci derece denklem, Eşitlik (3.9)'da tanımlandı.

$$R (\%) = 49,80 + 9,73 t - 2,82 M/R - 0,40 B/RM - 2,43 t * t \\ + 1,14 M/R * M/R - 4,22 t * M/R + 1,03 M/R * B/RM \quad (3.9)$$

ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunu etkileyen faktörler için Eşitlik (3.7), (3.8) ve (3.9)'da Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ giderimi için verilen indirgenmiş model denklemlerine göre t'nin en yüksek ve sinerjistik etkisi olduğu belirlendi.

Diğer ana faktörler olan M/R ve B/RM'nin ise antagonistik etkisi olduğu bulundu. Ana faktörlerin yanıt üzerine olan etkilerinin önem sırası incelendiğinde ise Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ giderimi için t > M/R > B/RM sonucu elde edildi. Ek olarak VIF değerleri incelendi ve kabul edilir sınırlarda olduğu belirlendi.

Gözlemlenen yanıt ile fit yanıt değerleri arasındaki farkları gösteren artık grafikleri normal olasılık grafikleri, histogramlar ve nokta grafikleri olmak üzere ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonu için Şekil 3.7'de özetlendi. Cu²⁺, Pb²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının giderimi için incelenen sonuçlara göre elde edilen çizgi ve desenlerin rastgele olduğu, artıkların birbiriyle ilişkili olmadığı belirlendi.

Deneylerde kullanılan ve metal giderim verimlerini etkileyen parametrenin birlikte oluşturdukları etkiler, Şekil 3.8'deki yanıt yüzey grafikleri ile ayrıca yorumlandı. Bu grafiklerden giderim veriminin doğudan değirmen süresinden etkilendiği, sürenin artmasına paralel olarak verim değerinde artış olduğu gözlemlendi. Bununla birlikte, ortalama M/R ve B/RM ile yapılan deneylerde daha iyi sonuç alındığı söylenebilir. Grafiklerde optimum bölgelerin varlığı görülmekle birlikte elde edilen sonuçlara göre ZÇ'nin sitrik asitli mekanokimyasal modifikasyon için optimum koşullar; 130 dk değirmen süresi, 4/1 malzeme/reaktif oranı ve 7/1 bilya/reaktifli malzeme oranı olarak belirlendi.

Tablo 3. 4. (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	55,91	1,06	52,53	0,00	
t (dk)	8,96	0,70	12,70	0,00	1,00
M/R (g/g)	-2,81	0,70	-3,98	0,00	1,00
B/RM (g/g)	-1,12	0,70	-1,59	0,12	1,00
t (dk)*t (dk)	-1,76	0,68	-2,56	0,01	1,02
M/R (g/g)*M/R(g/g)	-2,49	0,68	-3,63	0,00	1,02
B/RM (g/g)*B/RM (g/g)	-1,37	0,68	-2,00	0,03	1,02
t (dk)*M/R (g/g)	-2,57	0,92	-2,79	0,00	1,00
t (dk)*B/RM (g/g)	-1,21	0,92	-1,32	0,19	1,00
M/R (g/g)*B/RM (g/g)	0,06	0,92	0,07	0,94	1,00

Model özeti

S = 3,69 R² = % 87,47 R²(adj) = % 83,71 R²(pred) = % 73,11

İndirgenmiş model özeti

S = 0,86 R² = % 99,17 R²(adj) = % 98,99 R²(pred) = % 98,67

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	50,65	1,20	42,22	0,00	
t (dk)	11,65	0,79	14,65	0,00	1,00
M/R (g/g)	-3,26	0,79	-4,10	0,00	1,00
B/RM (g/g)	-0,62	0,79	-0,79	0,43	1,00
t (dk)*t (dk)	-3,80	0,77	-4,91	0,00	1,02
M/R (g/g)*M/R (g/g)	-0,89	0,77	-1,16	0,04	1,02
B/RM (g/g)*B/RM (g/g)	-0,04	0,77	-0,06	0,95	1,02
t (dk)*M/R (g/g)	-2,95	1,04	-2,84	0,00	1,00
t (dk)*B/RM (g/g)	-1,47	1,04	-1,41	0,04	1,00
M/R (g/g)*B/RM (g/g)	0,95	1,04	0,91	0,36	1,00

Model özeti

S = 4,16 R² = % 89,92 R²(adj) = % 86,90 R²(pred) = % 78,39

İndirgenmiş model özeti

S = 0,67 R² = % 99,69 R²(adj) = % 99,99 R²(pred) = % 99,42

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	49,55	1,05	47,20	0,00	
t (dk)	9,73	0,69	13,97	0,00	1,00
M/R (g/g)	-2,82	0,69	-4,05	0,00	1,00
B/RM (g/g)	-0,39	0,69	-0,57	0,57	1,00
t (dk)*t (dk)	-2,40	0,67	-3,54	0,00	1,02
M/R (g/g)*M/R (g/g)	1,16	0,67	1,72	0,03	1,02
B/RM (g/g)*B/RM (g/g)	0,31	0,67	0,46	0,65	1,02
t (dk)*M/R (g/g)	-4,22	0,91	-4,64	0,00	1,00
t (dk)*B/RM (g/g)	-0,28	0,91	-0,32	0,75	1,00
M/R (g/g)*B/RM (g/g)	1,02	0,91	1,13	0,04	1,00

Model özeti

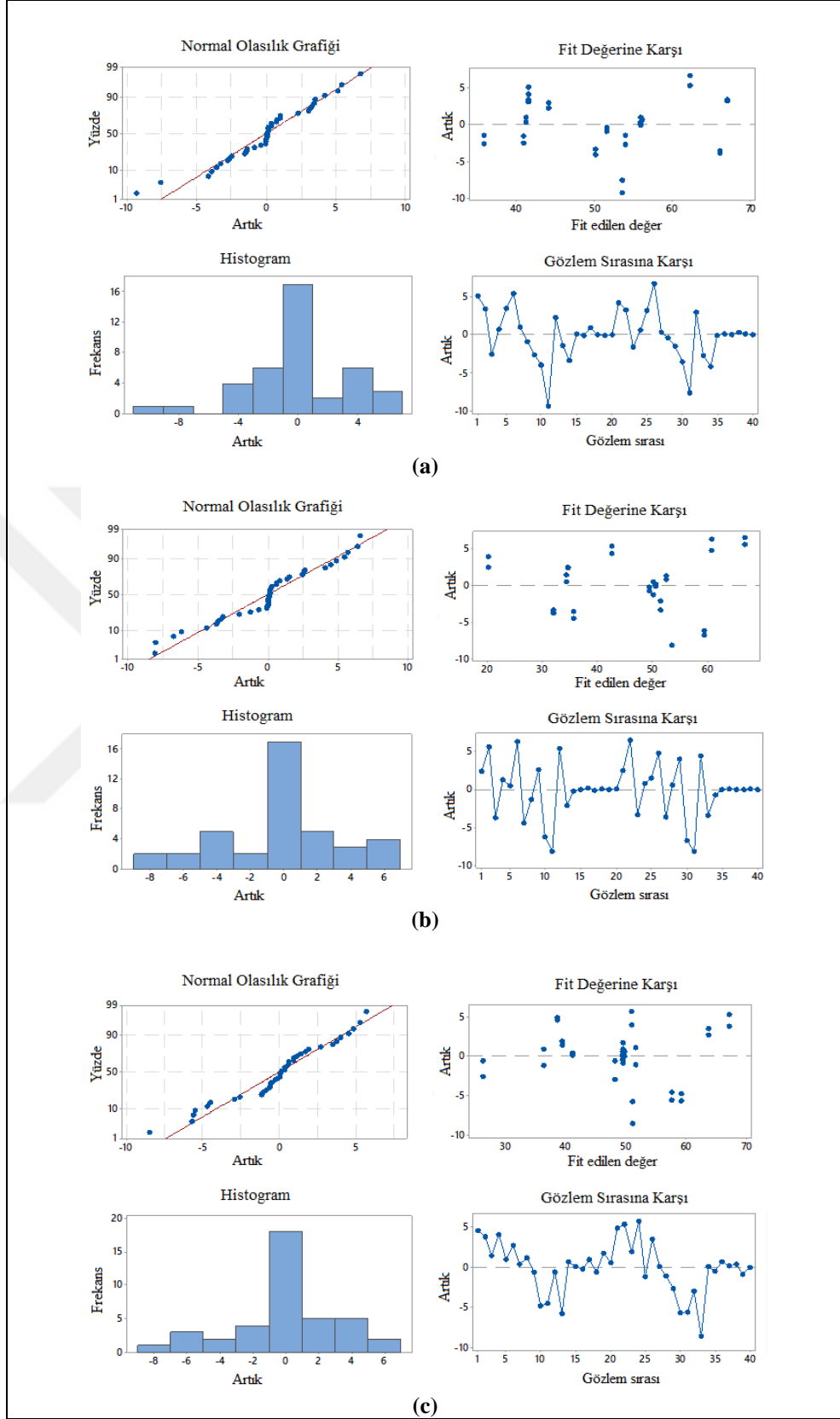
S = 3,64 R² = % 89,37 R²(adj) = % 86,18 R²(pred) = % 77,34

İndirgenmiş model özeti

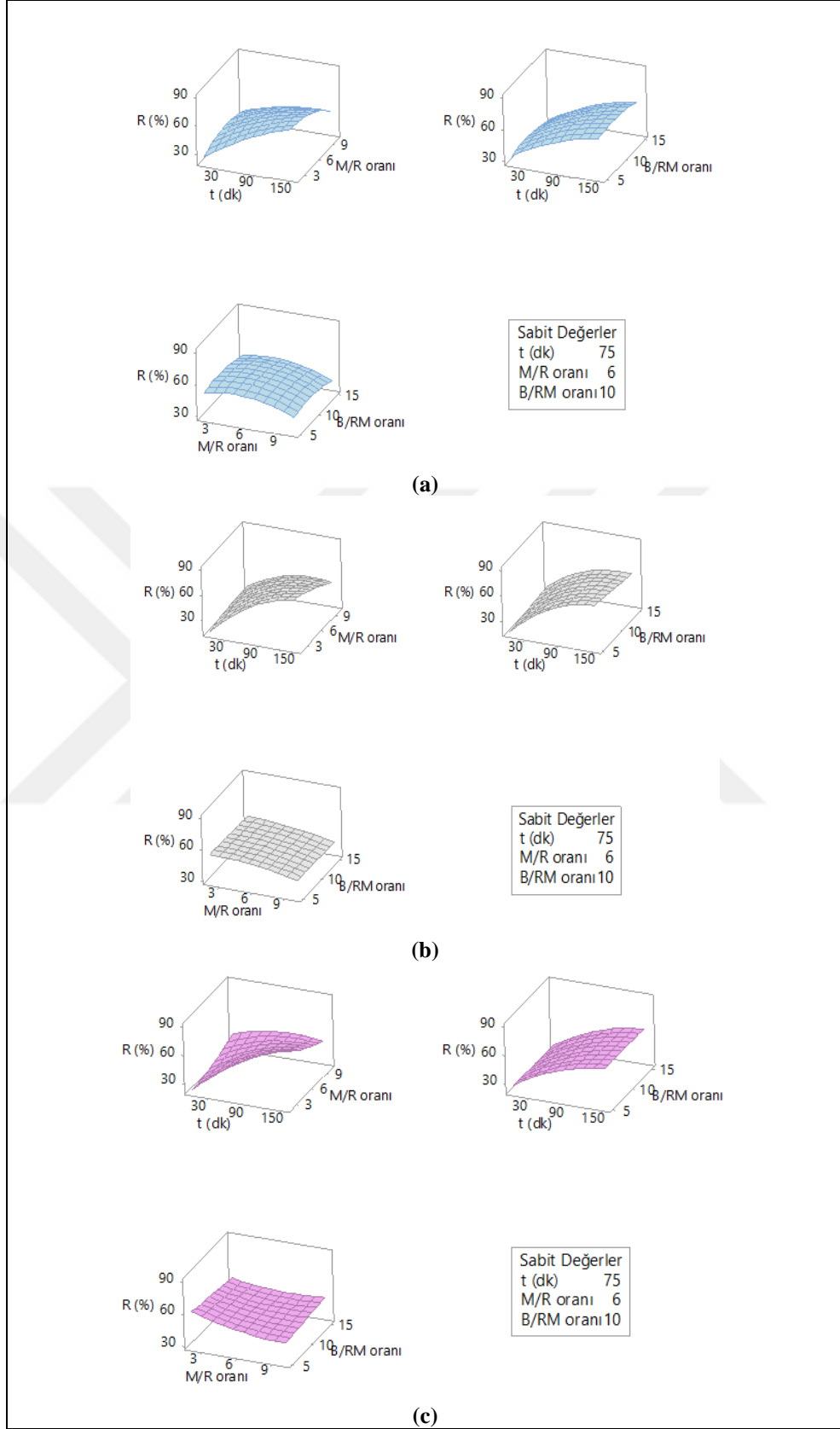
S = 0,36 R² = % 99,88 R²(adj) = % 99,85 R²(pred) = % 99,81

(c)

Belirlenen optimum koşullarda modifiye elde edilen adsorbanlar MK ve ZÇ için sırasıyla M-MK, R-M-MK ve M-ZÇ, R-M-ZÇ olarak kodlandı.



Şekil 3. 7. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun artık grafikleri



Şekil 3. 8. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ reaktifli mekanokimyasal modifikasyonunun yanıt yüzey grafikleri

3.3. Klasik Tek Değişkenli Yöntem ile Faktörlerin Adsorpsiyona Etkisi

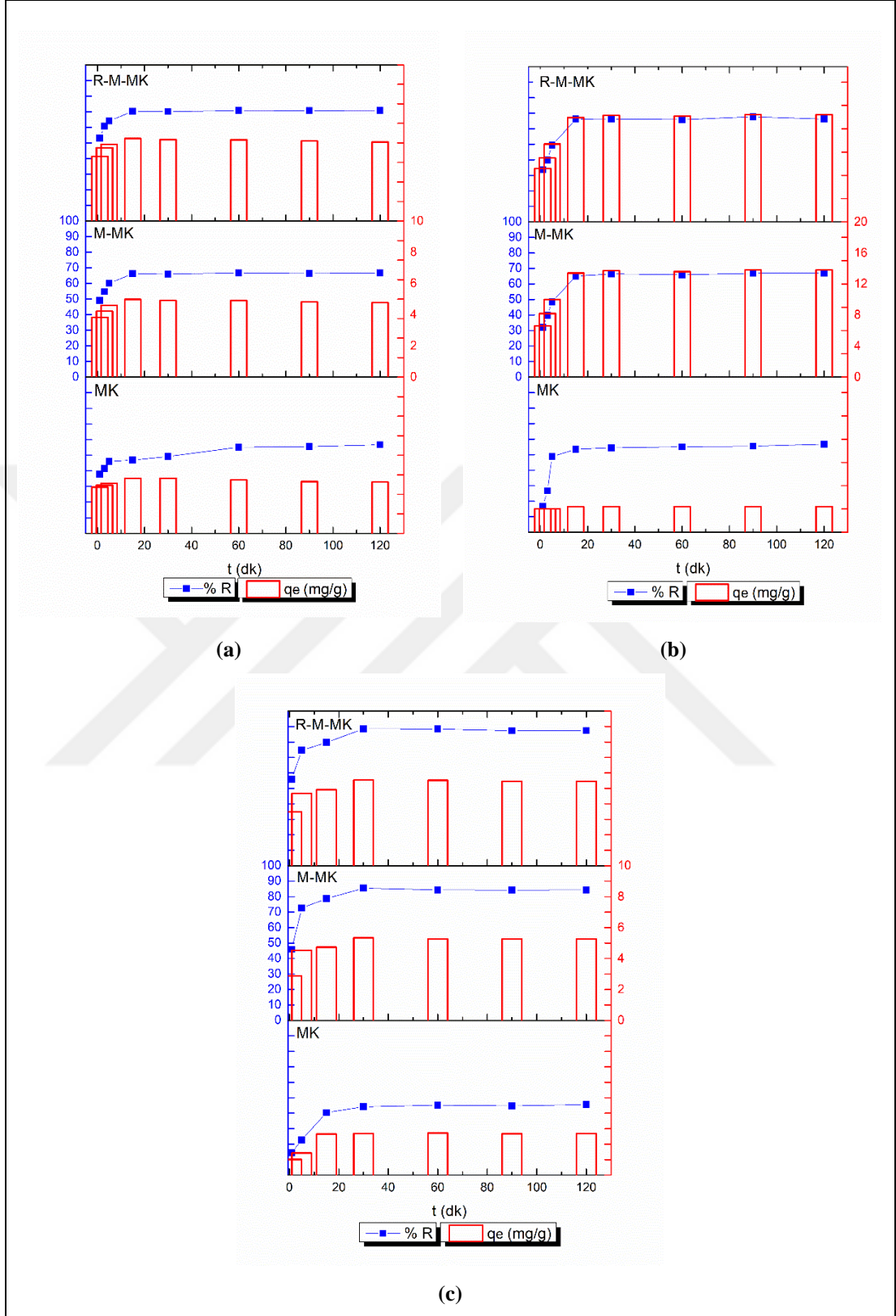
3.3.1. Temas süresinin etkisi

Temas süresinin, MK, M-MK, R-M-MK ve ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi sırasıyla Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da görülmektedir.

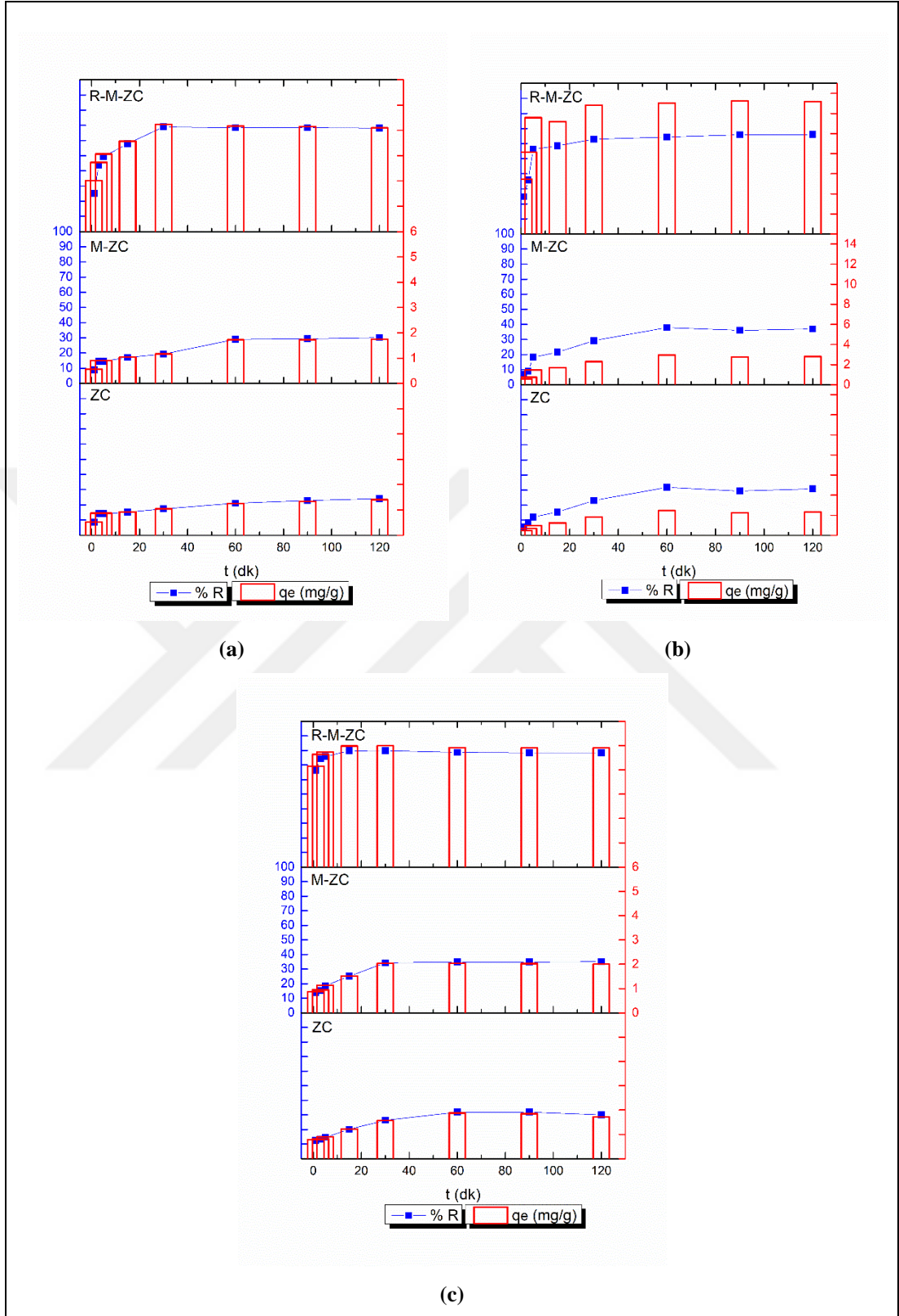
Adsorban ve adsorbat arasındaki yeterli etkileşim süresinin belirlenmesi için yapılan süre çalışmalarında, temas süresinin artmasıyla metal giderim verimi ile adsorpsiyon kapasitesinin artışı izlendi. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları için ham adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon çalışmasında 60 dk'dan sonra denge durumuna ulaşıldığı belirlendi (Şekil 3.9 ve Şekil 3.10). Buna karşılık M-MK ve R-M-MK modifiye adsorbanları için 30 dk sürede daha yüksek verim ile giderim sağlandığı bulundu (Şekil 3.9). M-ZÇ için maksimum adsorpsiyon verimine ulaşmak için 60 dk gerektiği, R-M-ZÇ için ise çalışılan tüm metal iyonları için 30 dk sürenin yeterli olduğu sonucuna ulaşıldı (Şekil 3.10). Adsorpsiyon işleminin tüm adsorbanlar ve adsorbatlar için ilk aşamada adsorbat parçacıklarının yüzeylere hızlı bir şekilde difüzyonunu sağlayan kuvvetler ve adsorban üzerindeki aktif alanların erişilebilirliğinden dolayı hızlı gerçekleştiği ve denge süresinden sonra artan temas süresinin önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Başlangıçta daha boş olan adsorban yüzeyindeki aktif alanlar adsorpsiyon denge süresinden sonra doygunluğa ulaşmış ve adsorpsiyon oranı sabit bir değere ulaşmıştır. M-MK, R-M-MK ve R-M-ZÇ modifiye adsorbanları ile daha kısa sürede dengeye ulaşılması, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin artması ve artan yüzey alanı ile de adsorbanların adsorbat molekülleriyle daha hızlı etkileşmesi ile açıklanabilir (Banerjee ve Chattopadhyaya, 2013; Öztürk, 2019; Wang ve diğ., 2019).

3.3.2. Adsorban miktarının etkisi

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 sırasıyla MK, M-MK, R-M-MK ve ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının gideriminde, adsorban miktarındaki değişimin adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini göstermektedir.



Şekil 3. 9. (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi (pH: orijinal (Cu²⁺ için 5,8; Pb²⁺ için 5,7; Zn²⁺ için 6,4); C₀: 0,80 mM; m: 0,200 g)



Şekil 3. 10. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi (pH: orijinal (Cu^{2+} için 5,8; Pb^{2+} için 5,7; Zn^{2+} için 6,4); C_0 : 0,80 mM; m: 0,200 g)

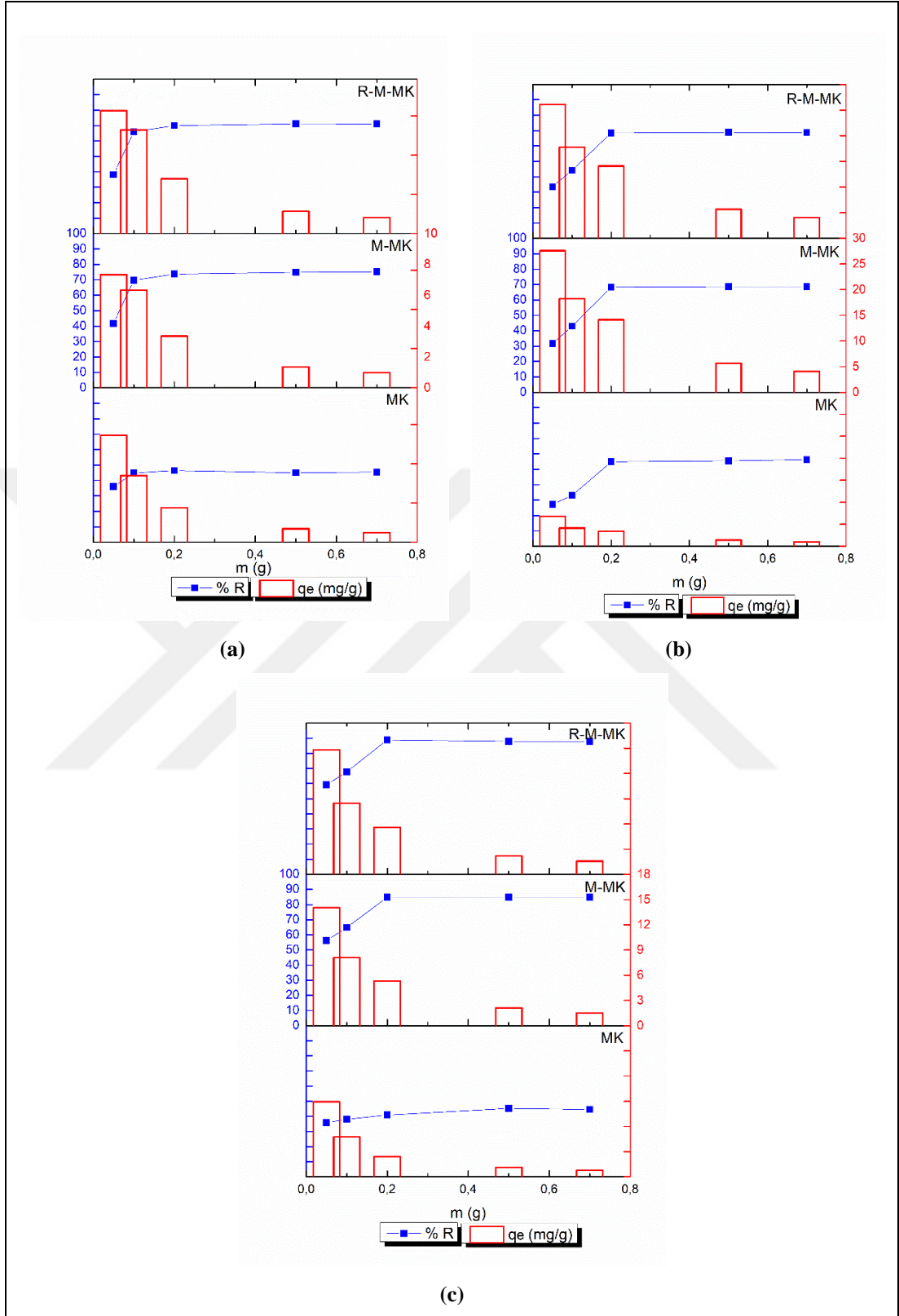
Adsorpsiyon işleminde adsorban miktarının çalışılan metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelendiğinde benzer sonuçlar gözlemlendi. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de adsorban miktarındaki artışla giderim verimi artarken, birim kütle başına adsorplanan miktar olan adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görüldü. Tüm adsorbanlar ve adsorbatlar için 8,0 g/L’ye karşılık gelen 0,200 g adsorban miktarına kadar giderim veriminde önemli bir artış olurken bu değerin üzerindeki herhangi bir miktar için önemli bir değişiklik gözlenmediği ve sistemin dengeye ulaştığı belirlendi. Bu değere kadar artan giderim verimlerinin elde edilmesi, adsorban miktarındaki artış ile adsorbatın adsorpsiyonu için daha fazla aktif yüzey alanının sağlanması ile açıklanabilir.

Adsorpsiyon kapasitesinde belirlenen azalma ise adsorban miktarının artmasıyla mevcut aktif alanların artmasıyla birlikte doymamış adsorpsiyon bölgelerinin kalmasından ya da adsorban yüzeyinde oluşabilecek aglomerasyonlar dolayısıyla aktif yüzey alanlarındaki azalmadan kaynaklanabilir (Aljeboree ve diğ., 2017; Goswami ve Phukan, 2017; Kushwaha ve diğ., 2017). M-MK, R-M-MK ve R-M-ZÇ modifiye adsorbanları ile daha yüksek giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi elde edilmesinin nedeni ise modifikasyon sonucunda mevcut aktif bölgelerin miktarındaki artış ve yüzey alanı artışı sayesinde adsorban-adsorbat etkileşiminin artmasıdır (Li ve Hitch, 2018).

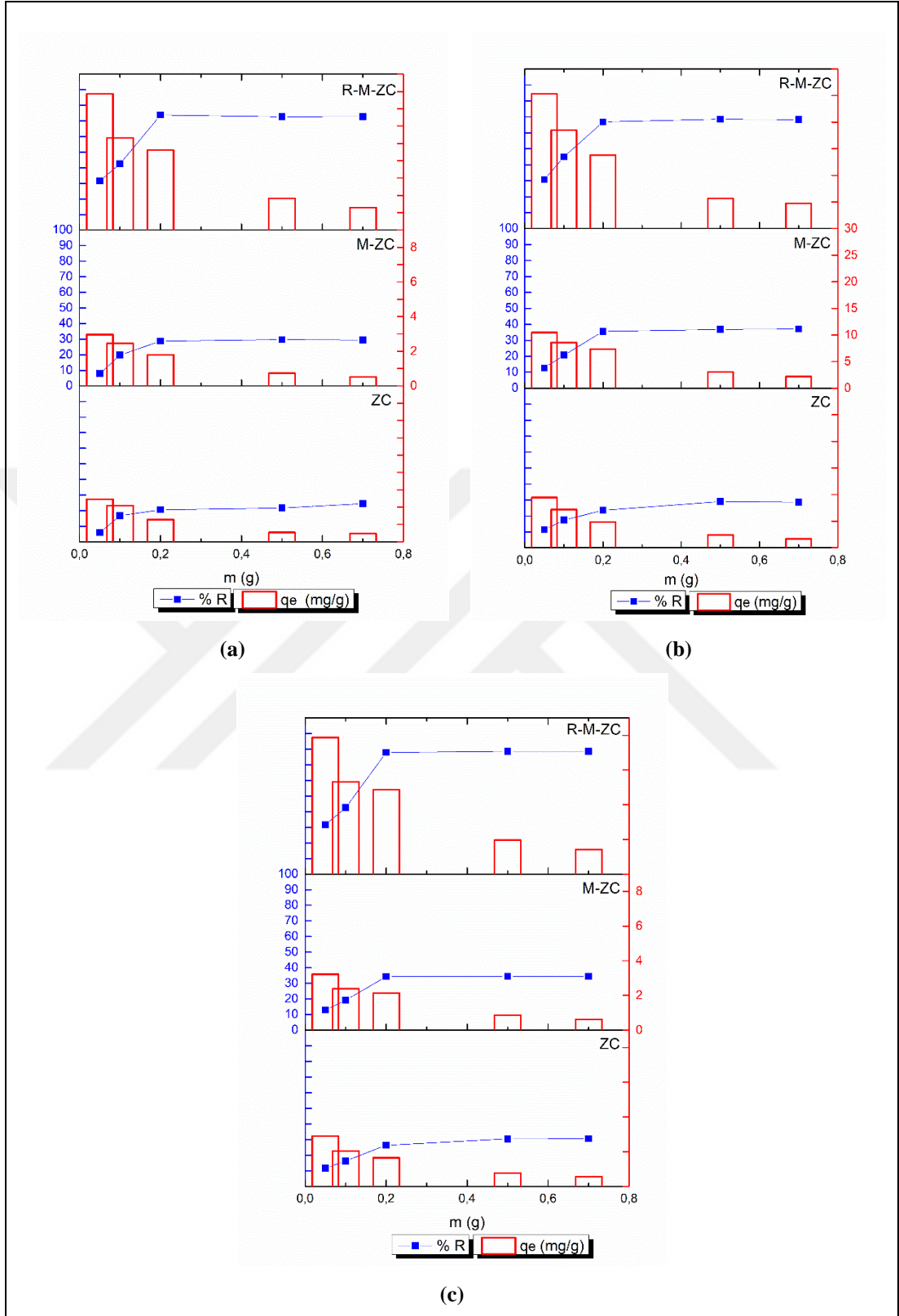
Cu^{2+} giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK kullanıldığında elde edilen % R değerleri sırasıyla 45,36, 71,04, 75,1 olarak belirlendi. Pb^{2+} için 56,22, 68,58, 68,64 ve Zn^{2+} için 44,55, 84,90, 89,90 değerleri elde edildi. ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için ise bu değerler % 24,42, 29,42, 72,84; 28,63, 37,08, 67,23; 30,50, 34,45, 78,67 olarak belirlendi.

3.3.3. pH’ın etkisi

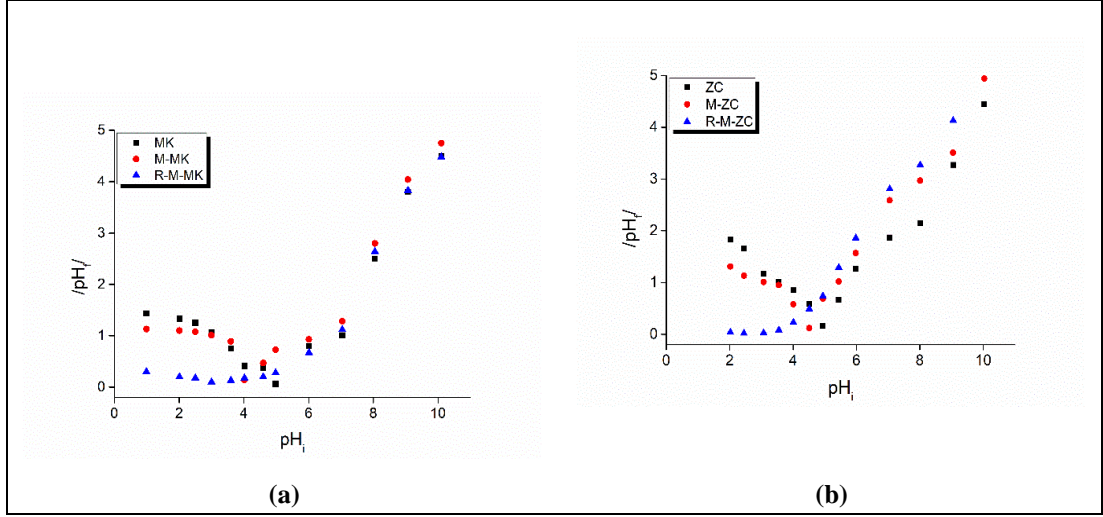
pH’ın adsorpsiyon üzerine etkisini açıklamak için, öncelikli olarak adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimler üzerine etkisi olan ve yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri olan pH_{pzc} incelenmiştir.



Şekil 3. 11. (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorbant miktarının etkisi (pH: orijinal (Cu²⁺ için 5,8; Pb²⁺ için 5,7; Zn²⁺ için 6,4); C₀: 0,80 mM; t_{MK}: 60 dk; t_{M-MK, R-M-MK}: 30 dk)



Şekil 3. 12. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban miktarının etkisi (pH: orijinal (Cu^{2+} için 5,8; Pb^{2+} için 5,7; Zn^{2+} için 6,4); C_0 : 0,80 mM; $t_{\text{ZÇ, M-ZÇ}}$: 60 dk; $t_{\text{R-M-ZÇ}}$: 30 dk)

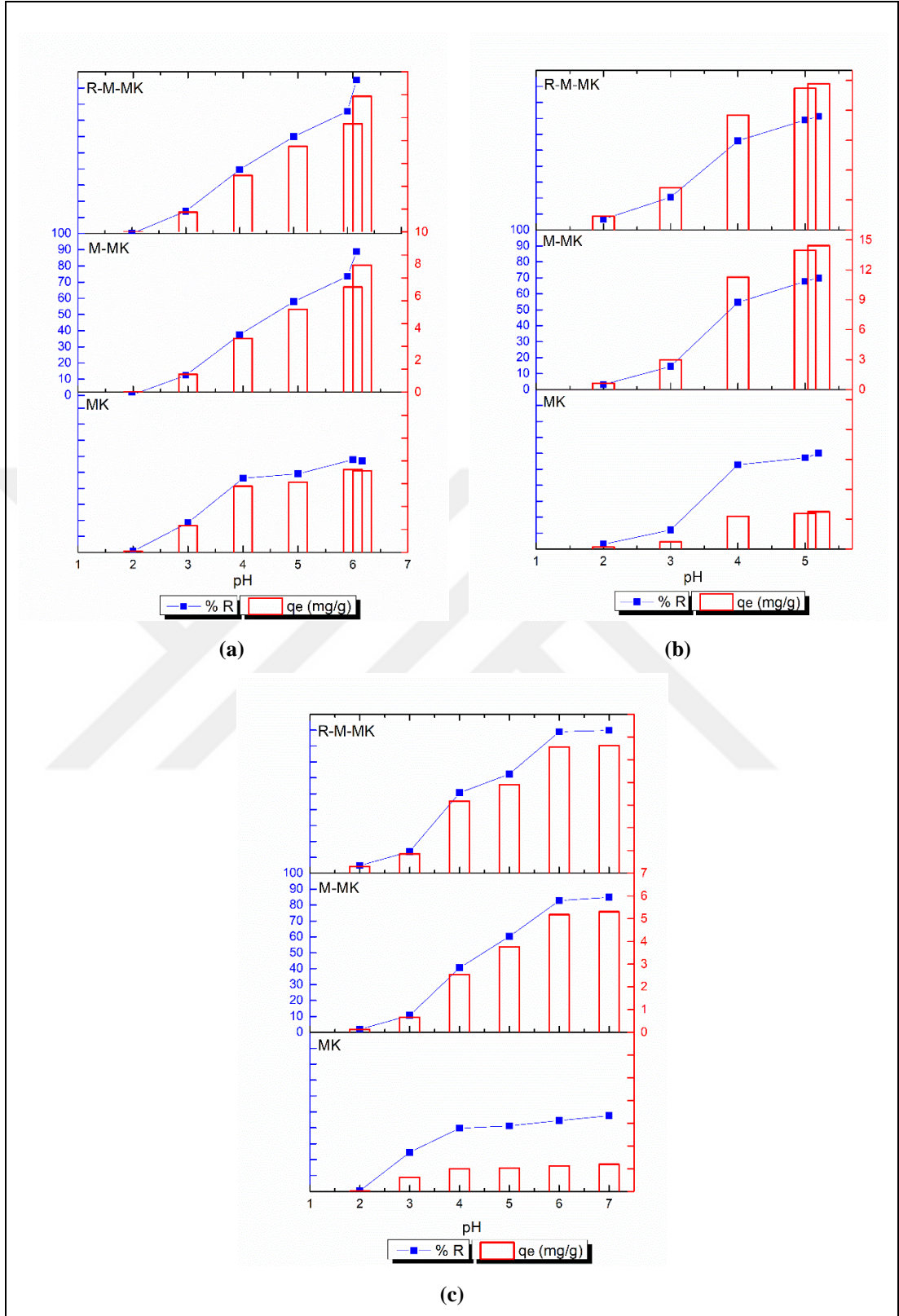


Şekil 3. 13. (a) MK, M-MK, R-M-MK ve (b) ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ için pH_{pzc} grafikleri (0,025 g adsorban; 25 mL 0,03 mol/L KNO_3 çözeltisi; 24 saat)

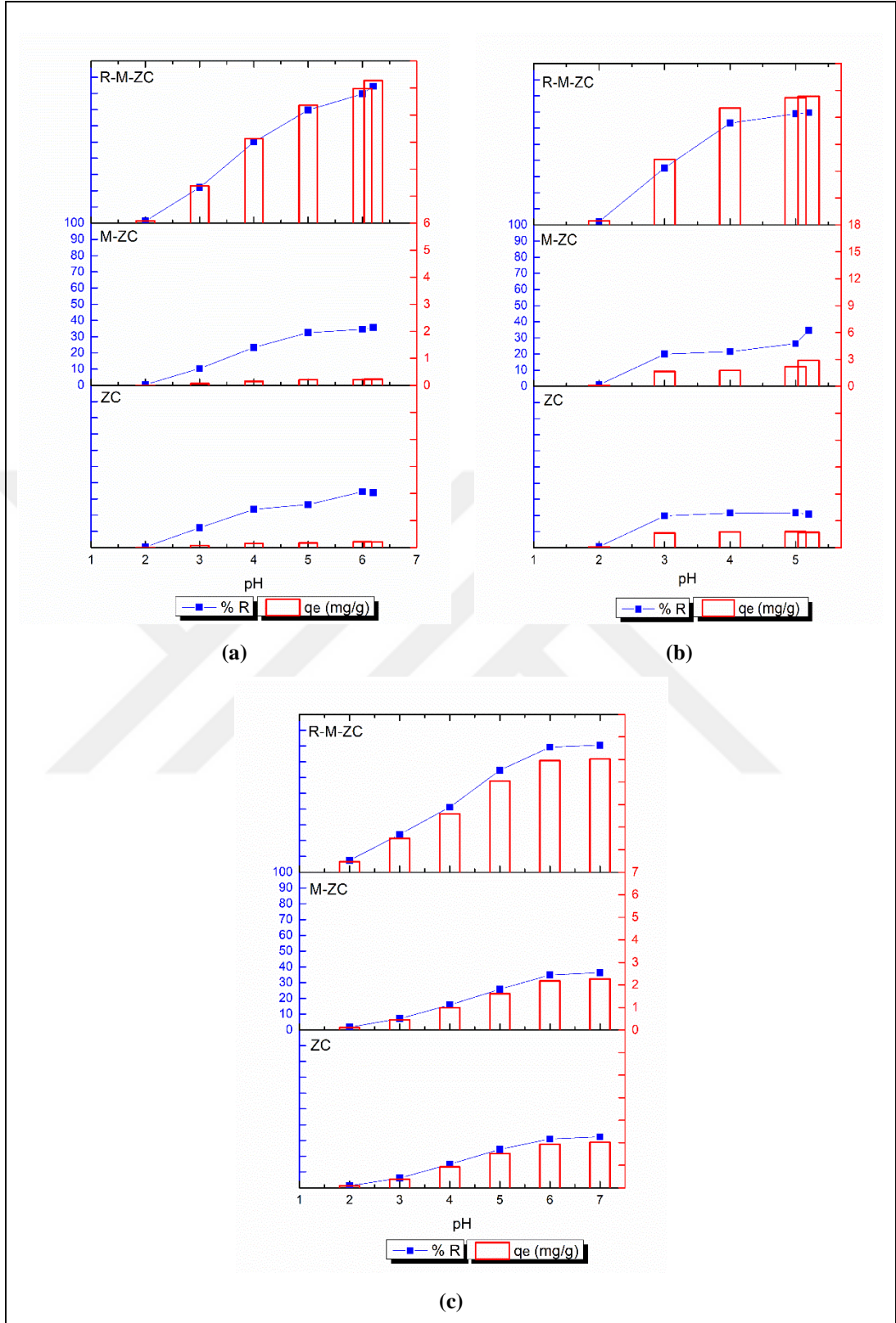
MK, M-MK, R-M-MK ve ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ pH_{pzc} değerleri Şekil 3.13 (a) ve Şekil 3.13 (b)'de verildiği gibi sırasıyla yaklaşık olarak 5,0; 3,6; 3,0 ve 4,9; 4,5; 2,5'dir. $pH < pH_{pzc}$ olduğu durumlarda, adsorban yüzeyi pozitif olarak yüklenirken $pH > pH_{pzc}$ olduğunda ise, adsorban yüzeyi negatif olarak yüklenir. Bu durumda, negatif yüklü yüzeyler metal katyonlarının adsorpsiyonunu desteklemektedir.

Şekil 3.14 ve Şekil 3.15 adsorban Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının adsorpsiyonu için giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'nin etkisini göstermektedir. Tüm adsorbanlar ve metaller için hem giderim verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi, çözeltinin pH değerinin artması ile artmıştır.

Divalent metal katyonları belirli pH değerlerinde M^{2+} , $M(OH)^+$, $M(OH)_3^-$, $M(OH)_4^{2-}$ gibi çözümlü formlarda bulunurken, karakteristik pH değerleri üzerinde $M(OH)_2$ formunda çökmeye başlar (Abdullah ve diğ., 1999). Adsorbanın fonksiyonel grupları, adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynar ve adsorpsiyonun pH'a bağlı bir işlem olmasına neden olur. Özellikle karboksil ve hidroksil gruplarının iyonlaşması, bu grupların farklı özelliklerine bağlı olarak pH bağımlıdır. Örneğin karboksilik asitler, pH 3,0'ün üzerinde olduğunda iyonlaşırlar (pK_a : 3,5-5,5), bu noktada adsorbanın yüzeyinde negatif yüklü gruplar oluşur ve bu nedenle Lewis asidi gibi davranan katyonlarla bir elektrostatik çekim meydana gelir (Kratochvil ve Volesky, 1998).



Şekil 3. 14. (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi (C₀: 0,80 mM; m: 0,200 g; t_{MK}: 60 dk; t_{M-MK, R-M-MK}: 30 dk)



Şekil 3. 15. (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi (C₀: 0,80 mM; m: 0,200 g; t_{ZÇ, M-ZÇ}: 60 dk; t_{R-M-ZÇ}: 30 dk)

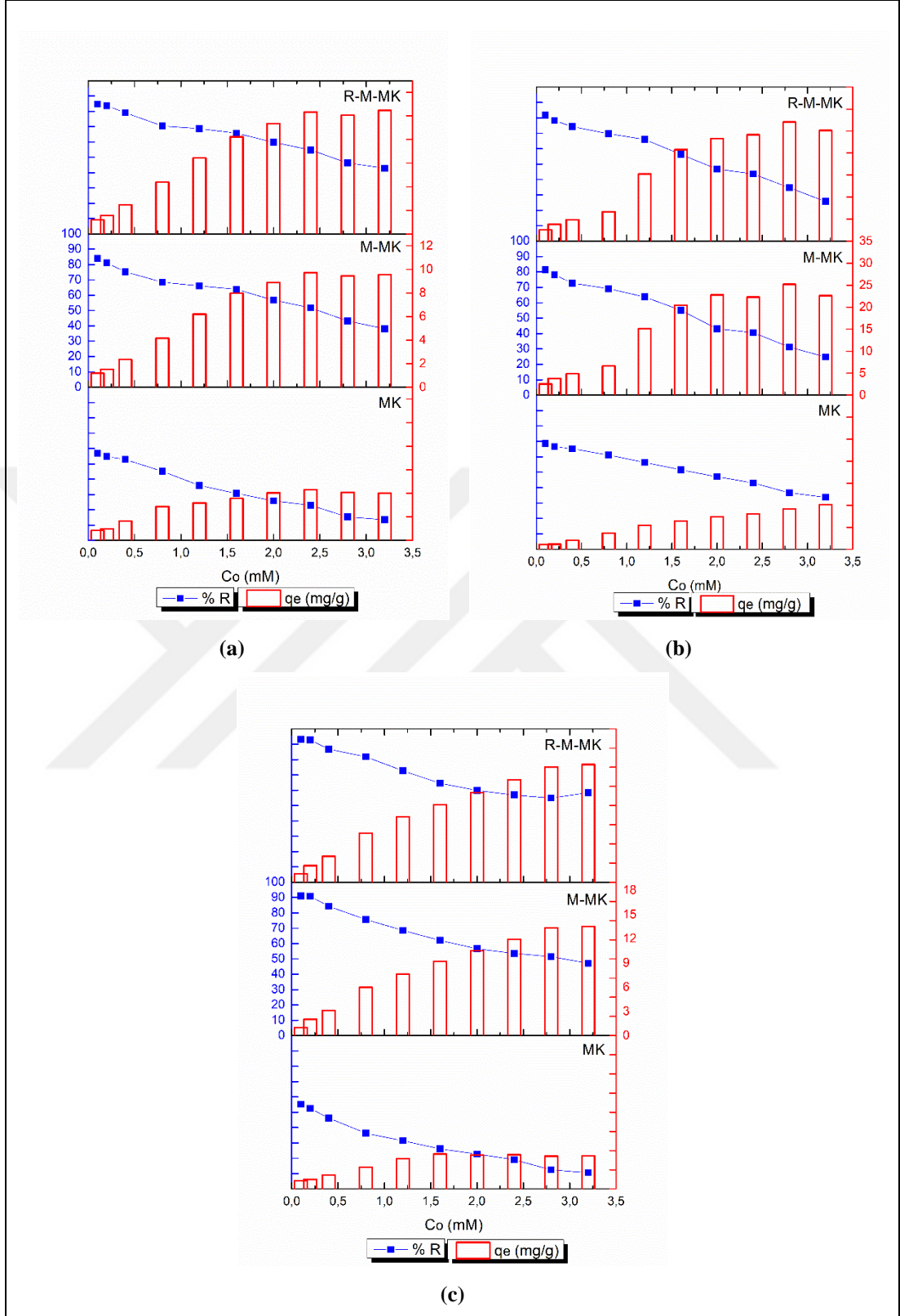
pH > pH_{pzc} olan çözelti ortamı, adsorban yüzeyin negatif yüklenmesini sağlar. Asidik yüzeylere sahip adsorbanların artan pH'ı, negatif yüklenme nedeniyle metal kationlarına olan afinitelerini artırmıştır (Contescu ve diğ., 1997; Čerović ve diğ., 2007). pH'ın artması ile negatif yüzey yüklü adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin bağ yapma eğilimleri ve adsorbat ile arasındaki elektrostatik etkileşimler artmıştır. Adsorpsiyon ortamının asidik olması ise ortamda bulunan fazla miktardaki H⁺ iyonlarının adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere yerleşmek için adsorbat ile yarışmasına ve adsorban fonksiyonel grupların protonlanması ile yüzey yükünün pozitif olması nedeniyle afinitenin azalmasına neden olmaktadır (Baytar, 2015). Yüzey asidik grupları daha fazla olan modifiye adsorbanlar için bu artış daha yüksek olmuştur.

3.3.4. Başlangıç metal derişiminin etkisi

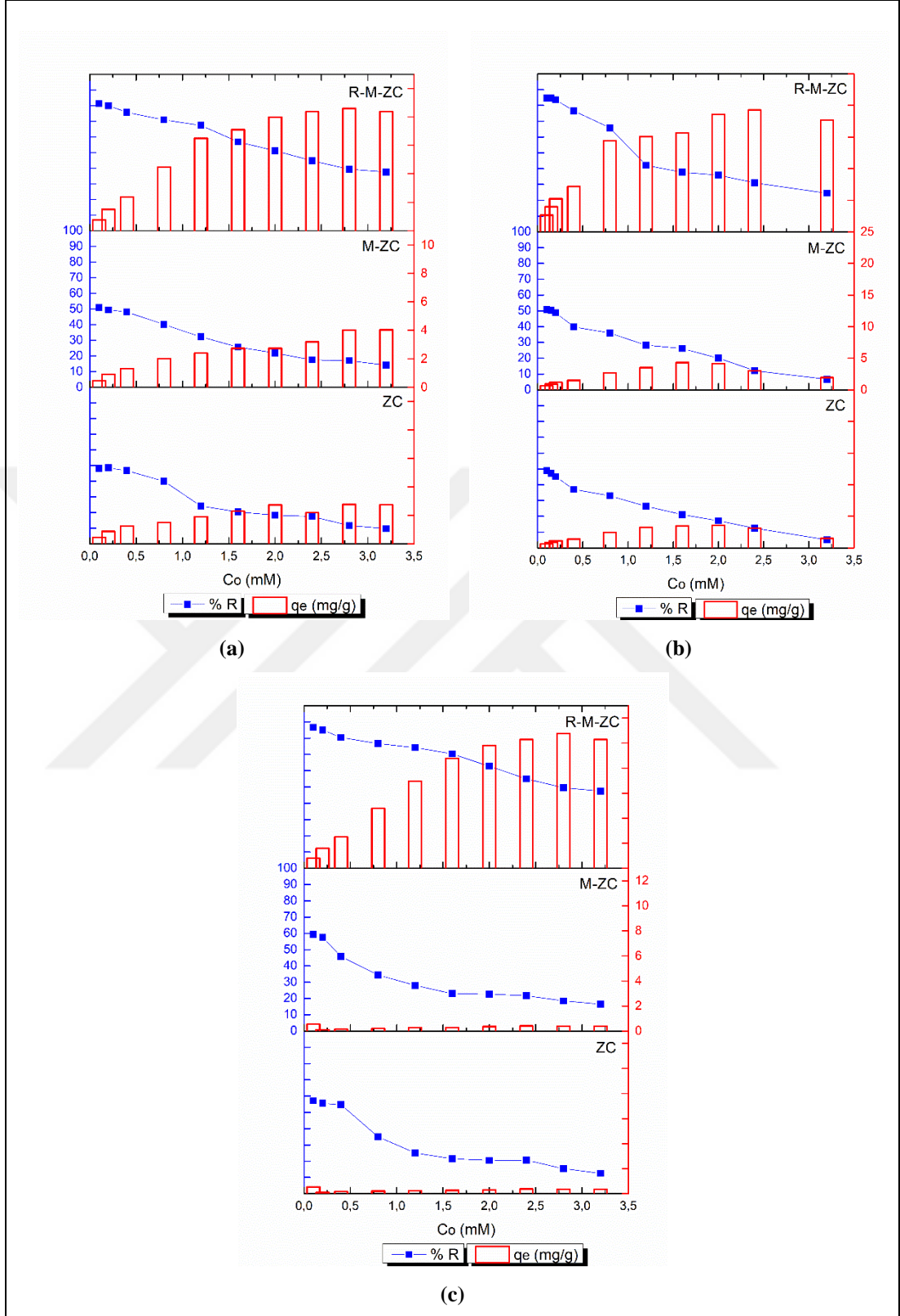
Şekil 3.16 ve Şekil 3.17 sırasıyla MK, M-MK, R-M-MK ve ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile metal adsorpsiyon sürecine başlangıç metal derişiminin etkisini göstermektedir.

Elde edilen grafiklerden, başlangıç metal derişimlerinin artmasıyla adsorpsiyon giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Bu azalış, kullanılan adsorban miktarı için yüzey aktif bölgelerin o derişimlere yetersiz olması ve çözelti ortamında kalan serbest metal miktarı olarak açıklanabilir. Başlangıçta adsorban yüzeyi üzerindeki sayıca fazla olan boş aktif bölgeler adsorpsiyon işleminin ilerlemesi ile birlikte azalmıştır.

Başlangıç metal derişiminin artmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon kapasitesi artışı, moleküller arasındaki rekabet nedeniyle meydana gelmiştir ve derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin artmaya devam etmesinin nedeni, kütle transferi için gerekli yüksek itici güçtür (Goswami ve Phukan, 2017; Öztürk, 2019). Ayrıca çözültideki adsorbat moleküllerinin sayısının artması adsorpsiyon denge durumuna erişilmesini hızlandırılmıştır (Baytar, 2015). M-MK, R-M-MK ve R-M-ZÇ adsorbanları için giderim veriminde elde edilen daha yüksek sonuçlar modifikasyon sonrası aktif yüzey alanların parçacık boyutunun küçülmesi ile yüzey alanı artışı olarak açıklanabilir (Wang ve diğ., 2019).



Şekil 3. 16. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için MK, M-MK ve R-M-MK adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine metal derişiminin etkisi ($\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}}$: 6,2; $\text{pH}_{\text{Pb}^{2+}}$: 6,0; $\text{pH}_{\text{Zn}^{2+}}$: 7,0; m: 0,200 g; t_{MK} : 60 dk; $t_{\text{M-MK, R-M-MK}}$: 30 dk)



Şekil 3. 17. (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine metal derişiminin etkisi ($pH_{Cu^{2+}}$: 6,2; $pH_{Pb^{2+}}$: 6,0; $pH_{Zn^{2+}}$: 7,0; m: 0,200 g; $t_{ZÇ, M-ZÇ}$: 60 dk; $t_{R-M-ZÇ}$: 30 dk)

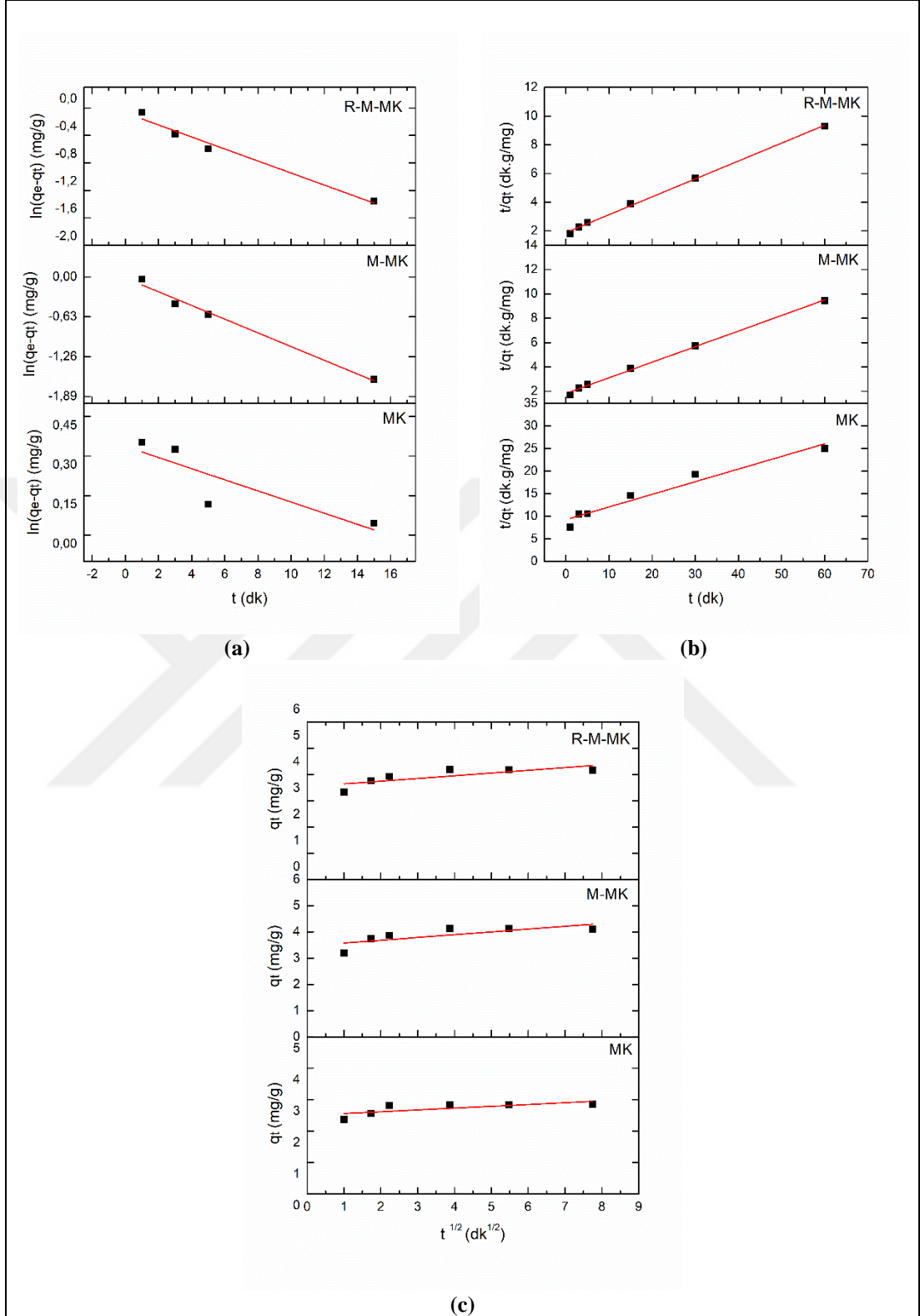
Çalışılan başlangıç metal derişim değeri 0,10 mM'dan 3,20 mM'a çıkarıldığında, Cu^{2+} giderimi için MK, M-MK, R-M-MK ile % R değeri 56,87-13,54, 83,94-38,13; 84,73-42,83; Pb^{2+} giderimi için 68,56-33,75, 82,39-24,81, 81,76-25,71; Zn^{2+} giderimi için 55,14-50,56, 91,13-47,12, 93,14-48,45 olarak tespit edildi. Aynı derişimler için ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile % R değeri sırasıyla 48,08-9,79, 50,88-14,16, 81,23-37,45; 48,79-5,14, 50,72-6,71, 84,61-24,43; 57,20-12,44, 59,40-16,45; 86,57-47,56 olarak belirlendi.

3.3.5. Kinetik modeller

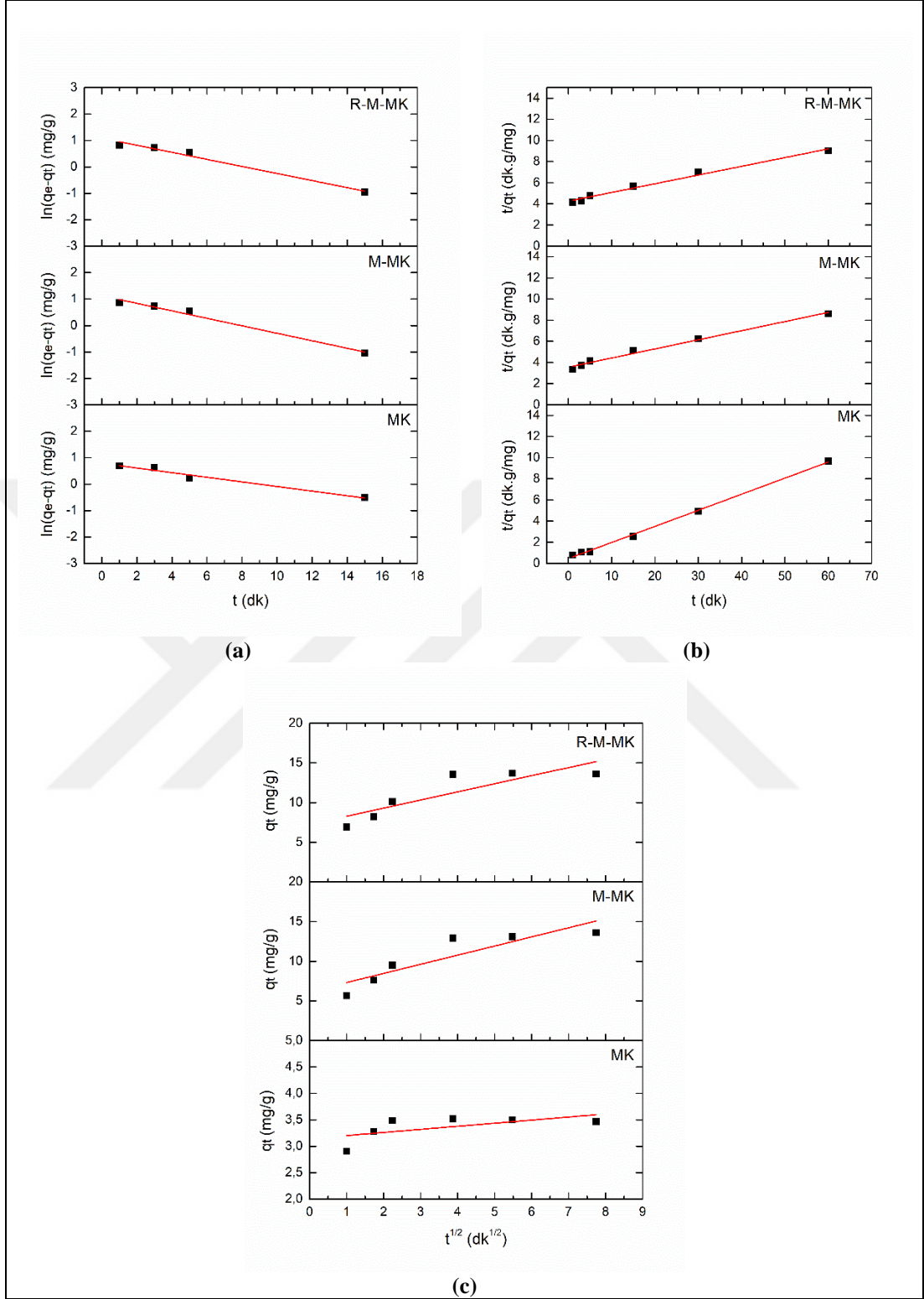
Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin gideriminde deneysel sonuçların kinetik modellere uygulanması ile elde edilen grafikler sözde birinci dereceden, sözde ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri için Şekil 3.18-3.20'de MK, M-MK, R-M-MK için, Şekil 3.21-3.23'de ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için verildi. Hesaplanan model sabitleri ve korelasyon değeri ise Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da özetlendi.

Kinetik modellerin uygunluğunun incelenmesinde regresyon katsayısı ilk kriter olarak ele alınmaktadır ve bu değerin 1'e yakın olması, yani lineerliği modelin uygulanabilirliğini göstermektedir (İmamoğlu ve diğ., 2018). Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilen R^2 değeri bu bilgi dikkate alınarak incelendiğinde, sözde birinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin deneysel verileri açıklamak için uygun olmadığı sonucuna varıldı. Sözde ikinci dereceden kinetik modelden elde edilen R^2 değeri ise MK, M-MK, R-M-MK, ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ ile metal adsorpsiyonu mekanizmasını tanımlamak için en uygun model olduğunu ortaya koydu.

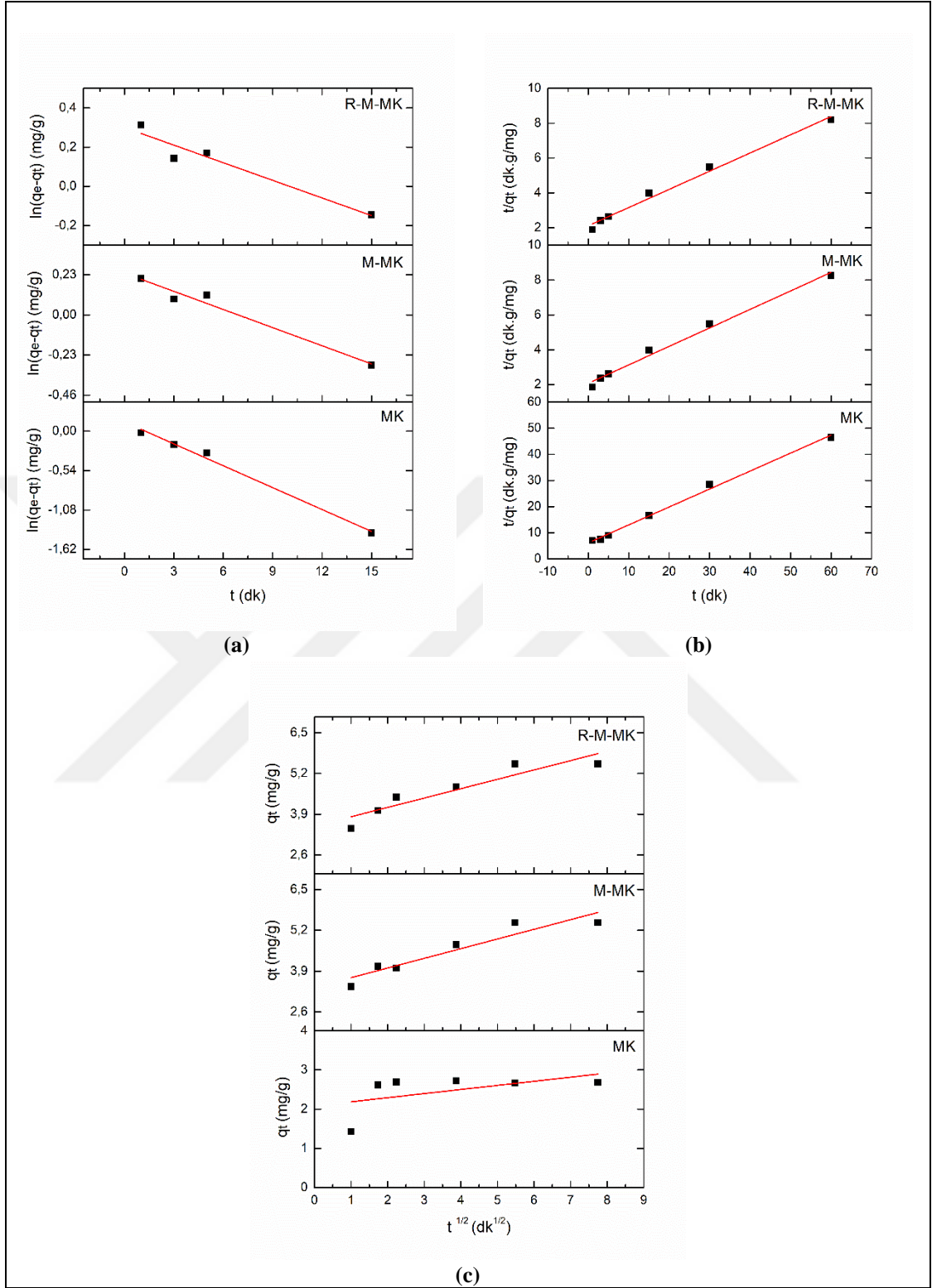
Ayrıca, yüksek R^2 değeri yanında (0,9740-0,9997), deneysel ($q_{e,deneysel}$) ve sözde ikinci dereceden kinetik model denkleminde elde edilen teorik ($q_{e,teorik}$) adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine çok yakın olması bu modelin deney sonuçlarını açıklamak için uygun olduğunu doğruladı. Bu nedenle, sözde ikinci dereceden kinetik model tarafından tanımlanan adsorpsiyon işleminin, adsorbanların aktif adsorpsiyon bölgelerinin varlığından etkilendiği ve bu bölgeleri bulma eğiliminde olduğu; adsorpsiyonun hidrojen bağı, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler ile elektron paylaşımı veya değişimini içeren mekanizma ile kontrol edildiği varsayıldı (Baytar, 2015; Öztürk, 2019).



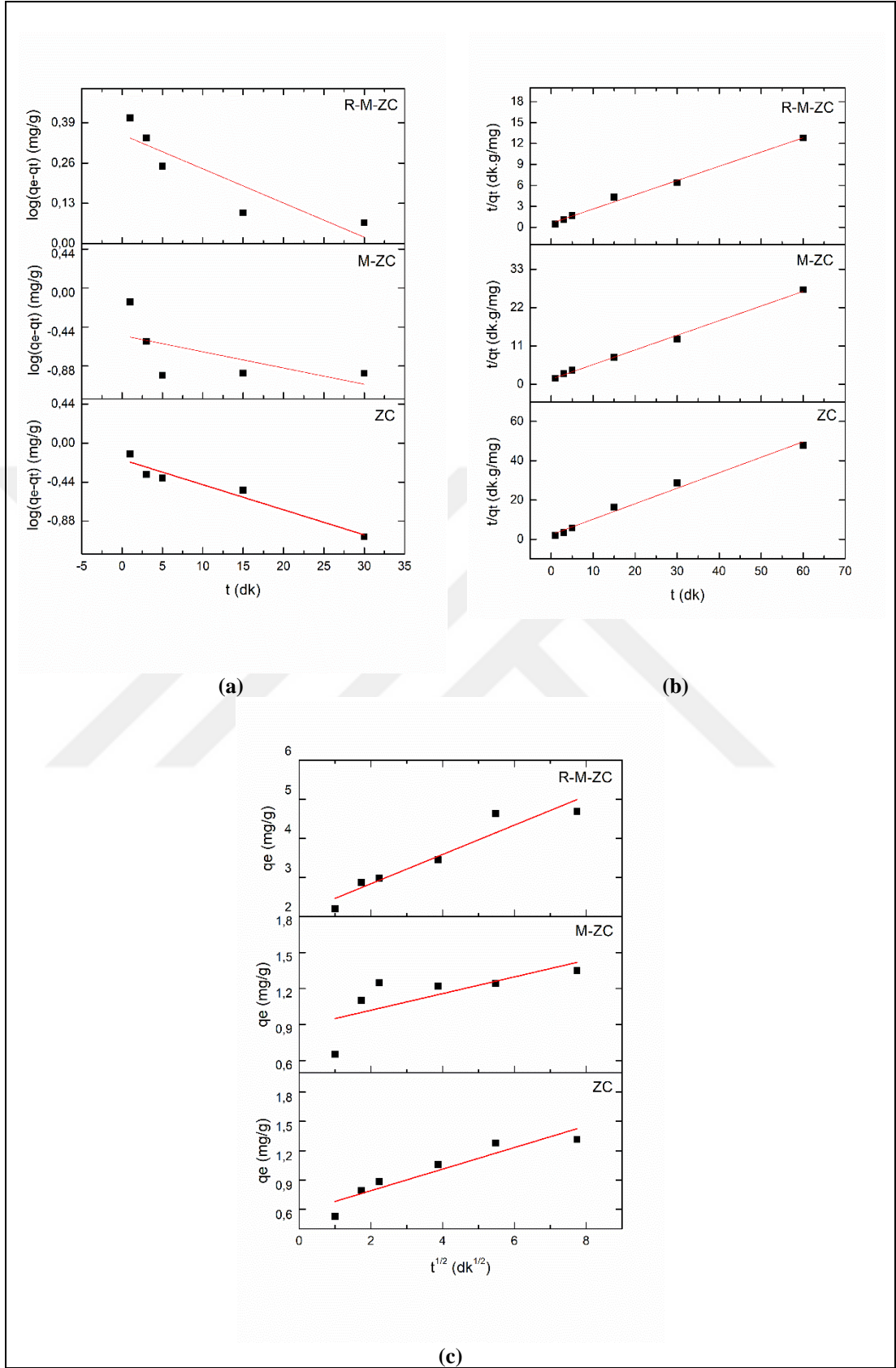
Şekil 3. 18. MK, M-MK, R-M-MK ile Cu^{2+} giderimi için (a) Sözcde birinci dereceden, (b) Sözcde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri (pH: 6,2; m: 0,200 g; C_0 : 0,80 mM)



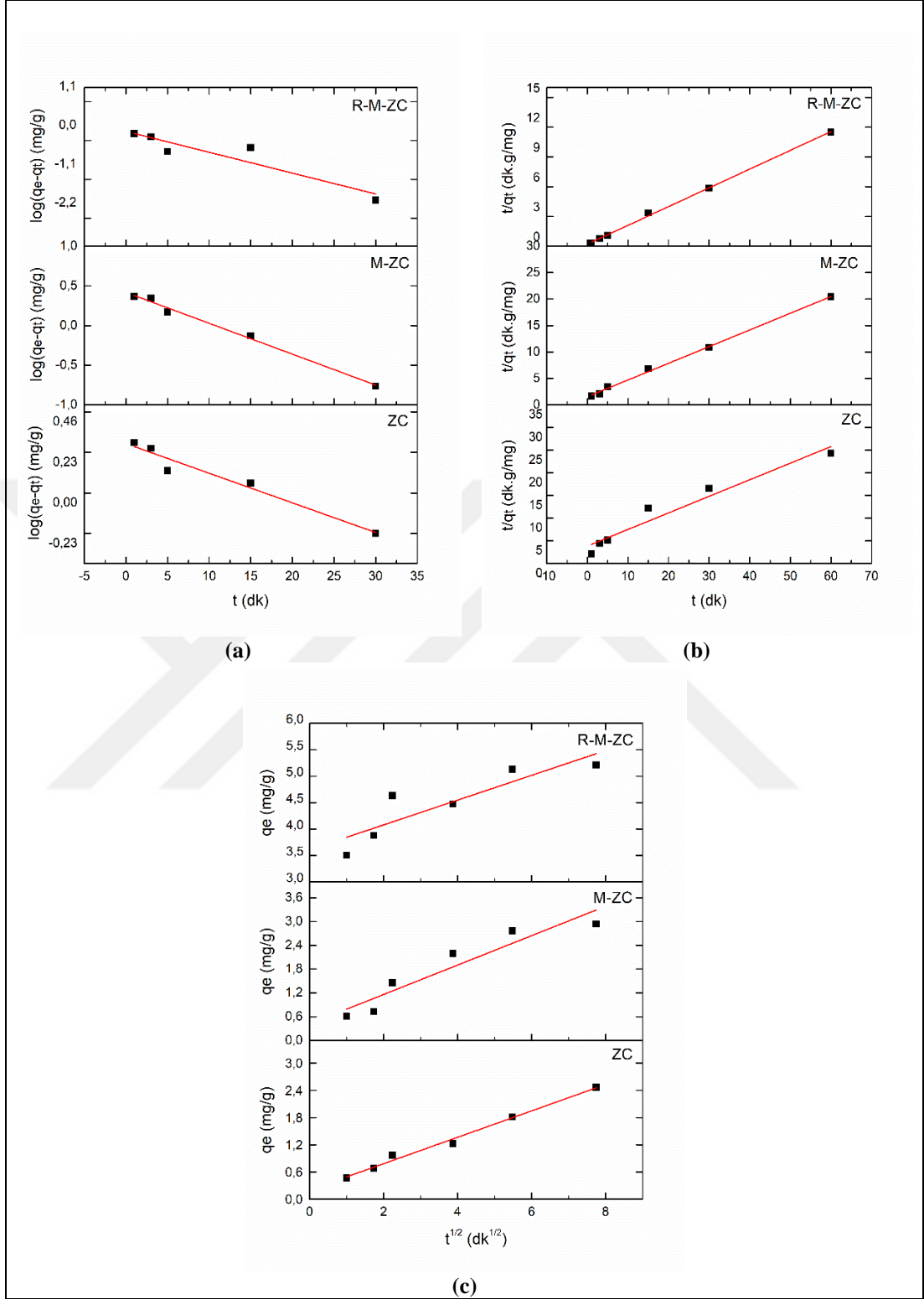
Şekil 3. 19. MK, M-MK, R-M-MK ile Pb^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri (pH: 6,0; m: 0,200 g; C_0 : 0,80 mM)



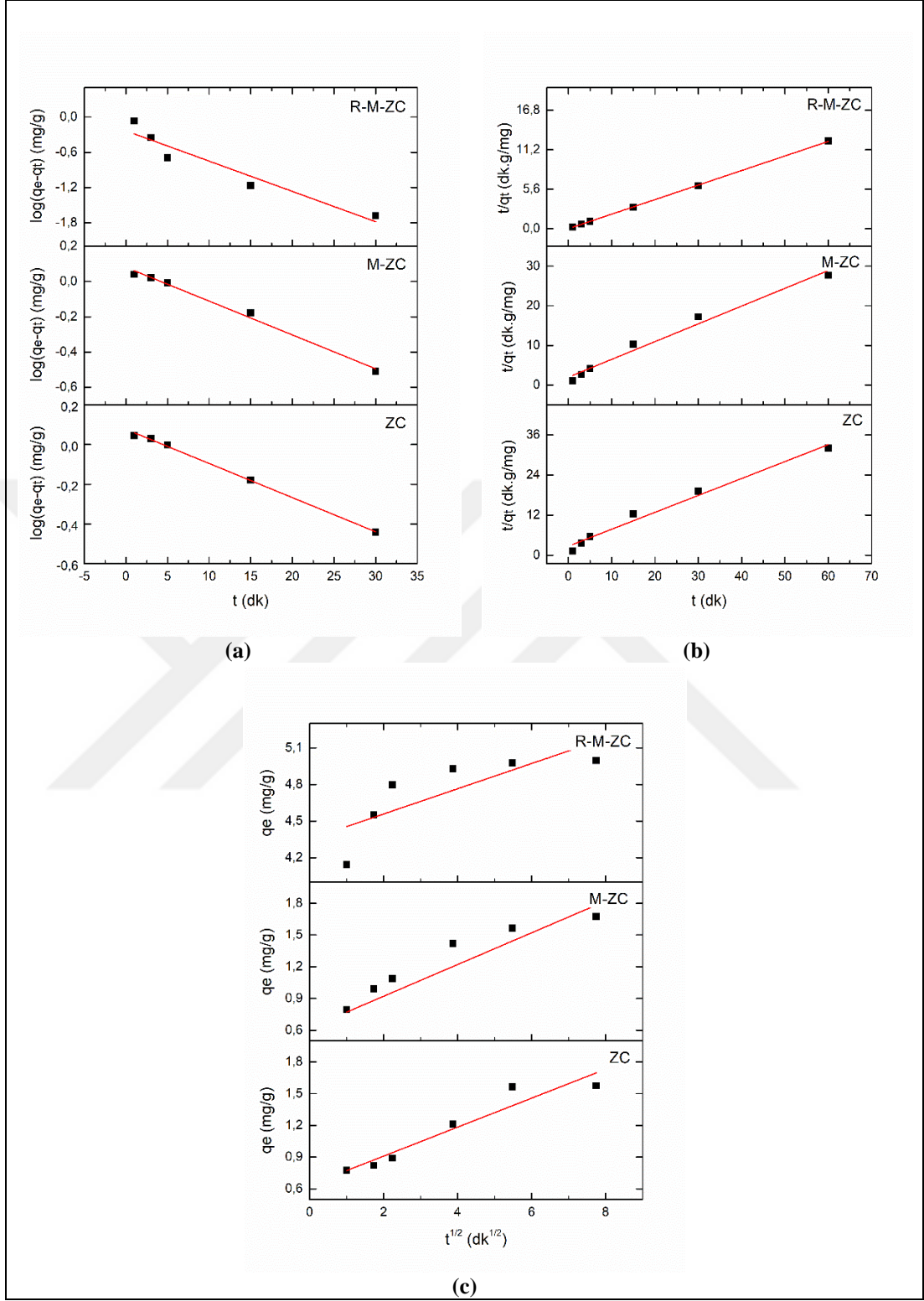
Şekil 3. 20. MK, M-MK, R-M-MK ile Zn²⁺ giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri (pH: 7,0; m: 0,200 g; C₀: 0,80 mM)



Şekil 3. 21. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri (pH: 6,2; m: 0,200 g; C_0 : 0,80 mM)



Şekil 3. 22. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Pb^{2+} giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri (pH: 6,0; m: 0,200 g; C_0 : 0,80 mM)



Şekil 3. 23. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Zn²⁺ giderimi için (a) Sözde birinci dereceden, (b) Sözde ikinci dereceden ve (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model grafikleri (pH: 7,0; m: 0,200 g; C₀: 0,80 mM)

Tablo 3. 5. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için kinetik modellere ait parametreler

Metal İyonu	$q_{e,deneysel}$ (mg/g)	Sözde birinci dereceden kinetik model			Sözde ikinci dereceden kinetik model			Parçacık içi difüzyon kinetik model			
		$k_{1,ad}$ (1/dk)	$q_{e,teorik}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad}$ (g/mg.dk)	$q_{e,teorik}$ (mg/g)	R^2	C_i (mg/g)	k_i (mg/g.dk ^{1/2})	R^2	
(a)	Cu^{2+}	3,42	0,04	0,46	0,7448	0,01	3,43	0,9740	2,49	0,05	0,5419
	Pb^{2+}	3,23	0,20	0,16	0,9697	0,03	3,22	0,9980	3,14	0,05	0,8078
	Zn^{2+}	1,14	0,14	0,53	0,9203	0,13	1,19	0,9874	2,08	0,10	0,2739
(b)	Cu^{2+}	8,19	0,44	0,85	0,9879	0,50	8,80	0,9976	3,08	0,29	0,5728
	Pb^{2+}	12,49	0,18	0,22	0,8808	0,03	12,88	0,9933	4,87	1,70	0,7400
	Zn^{2+}	8,96	0,01	1,31	0,9404	0,23	9,43	0,9903	3,08	0,43	0,8637
(c)	Cu^{2+}	8,20	0,88	0,28	0,9792	0,51	8,06	0,9982	3,18	0,27	0,6068
	Pb^{2+}	13,74	0,16	0,12	0,9566	0,03	13,18	0,9990	5,88	1,61	0,8952
	Zn^{2+}	9,33	0,02	0,77	0,9510	0,24	9,58	0,9899	3,14	0,42	0,9154

Tablo 3. 6. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için kinetik modellere ait parametreler

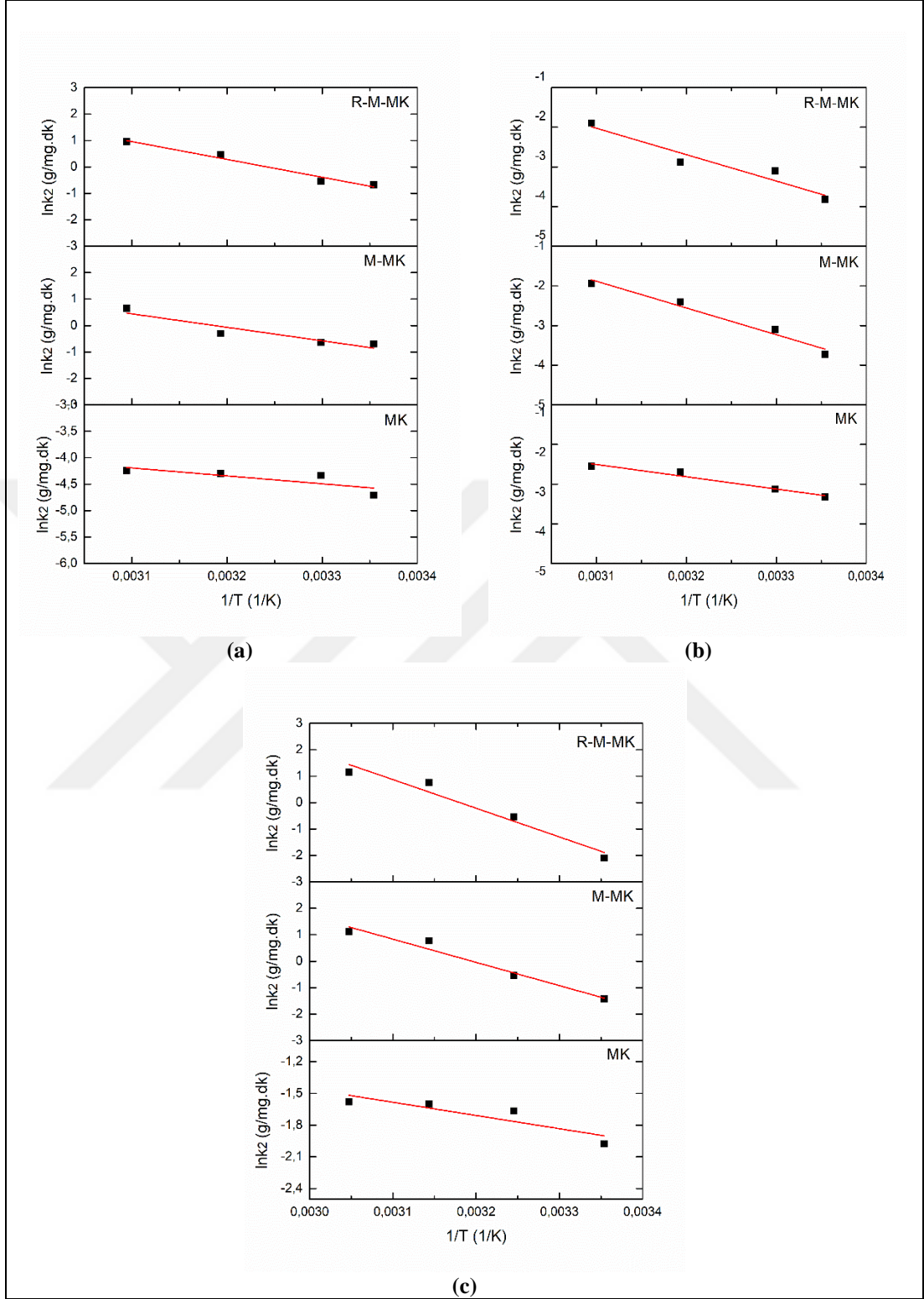
Metal İyonu	$q_{e,deneysel}$ (mg/g)	Sözde birinci dereceden kinetik model			Sözde ikinci dereceden kinetik model			Parçacık içi difüzyon kinetik model			
		$k_{1,ad}$ (1/dk)	$q_{e,teorik}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad}$ (g/mg.dk)	$q_{e,teorik}$ (mg/g)	R^2	C_i (mg/g)	k_i (mg/g.dk ^{1/2})	R^2	
(a)	Cu^{2+}	1,25	0,04	1,54	0,9464	0,17	1,26	0,9886	0,56	0,11	0,8782
	Pb^{2+}	2,46	0,03	0,52	0,9610	0,08	2,03	0,9757	0,52	0,20	0,6048
	Zn^{2+}	1,87	0,03	0,83	0,9863	0,09	1,97	0,9931	0,57	0,17	0,9831
(b)	Cu^{2+}	2,41	0,04	0,29	0,3738	0,11	2,39	0,9959	0,88	0,07	0,5084
	Pb^{2+}	3,05	0,08	0,38	0,9926	0,06	3,16	0,9975	0,42	0,37	0,8963
	Zn^{2+}	2,14	0,04	0,83	0,9929	0,09	2,23	0,9972	0,78	0,13	0,9166
(c)	Cu^{2+}	4,68	0,02	0,44	0,8084	0,05	4,80	0,9935	2,06	0,34	0,9434
	Pb^{2+}	5,21	0,13	0,55	0,8749	0,21	5,18	0,9951	3,60	0,23	0,7866
	Zn^{2+}	4,96	0,28	1,01	0,9404	0,10	4,84	0,9997	4,03	0,25	0,8694

3.3.6. Termodinamik parametreler

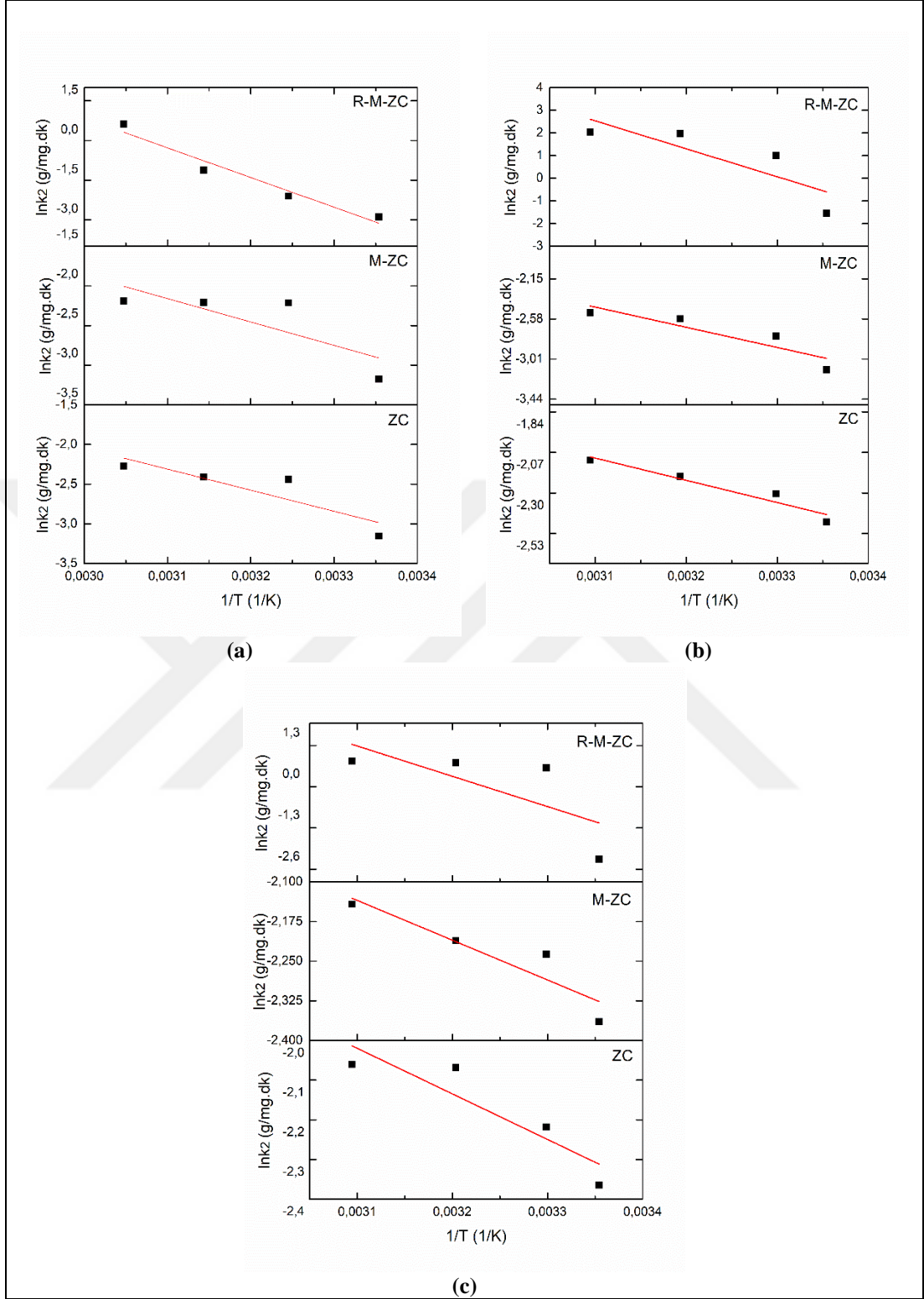
Adsorpsiyonun sıcaklıkla ilişkisinin ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için yapılan termodinamik çalışmalar ile serbest enerji değişimleri (ΔG°), standart entalpi değişimleri (ΔH°) ve standart entropi değişimleri (ΔS°) elde edilen veriler yardımıyla belirlendi ve ayrıca aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı. MK, M-MK, R-M-MK ve ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için $1/T - \ln k_2$ grafikleri Şekil 3.24 ve Şekil 3.25’de, hesaplanan termodinamik parametreler ise Tablo 3.7 ve Tablo 3.8’de verildi.

MK, M-MK ve R-M-MK için Tablo 3.7’de ve ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için Tablo 3.8’de özetlenen termodinamik parametre sonuçları Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonun endotermik ($\Delta H^\circ > 0$) olduğunu göstermektedir. Genellikle ekzotermik adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ya da her iki mekanizmanın birlikte yürümesi ile olurken, muhtemelen adsorbatın birden fazla su molekülü ile yer değiştirmesinden kaynaklanan endotermik tepkime kimyasal adsorpsiyonu işaret etmektedir (Yeşilova, 2019). Belirlenen ΔH° değerleri incelendiğinde, 4-10 kJ/mol aralığının Van der Waals kuvvetlerine ve 2-40 kJ/mol aralığının hidrojen bağları kuvvetlerine karşılık geldiği bilgisi dikkate alındığında, adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetlerinin yanında hidrojen bağlarının da etkili olabileceği varsayılabilir (Liu ve diğ., 2014; Konicki ve diğ., 2017).

Adsorpsiyon mekanizmasının tam olarak açıklanabilmesi için diğer termodinamik parametrelerin de incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla hesaplanan ve Tablo 3.7 ve 3.8’de verilen sonuçlar adsorpsiyonun istemli ($\Delta G^\circ < 0$) olduğunu ve termodinamik olarak elverişli olduğunu ortaya koydu. Diğer bir önemli termodinamik parametre olan entropi değişim değerinin pozitif olması ayrılma mekanizmasını, negatif olması ise bir araya gelme mekanizmasını ifade etmektedir (Yeşilova, 2019). Hesaplanan entropi değerleri ($\Delta S^\circ > 0$), adsorpsiyon sırasındaki katı-çözelti arayüzünün rastlantısallığın arttığını, çözültide adsorbatın serbestlik derecesinin arttığını ve aynı zamanda adsorbata karşı iyi bir afiniteye sahip olduğunu gösterdi (Chowdhury ve Saha, 2010; Uzunoğlu ve diğ., 2015; Yeşilova, 2019).



Şekil 3. 24. MK, M-MK, R-M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} ve (c) Zn^{2+} giderimi için $1/T$ - $\ln k_2$ grafikleri ($\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}}$: 6,2; $\text{pH}_{\text{Pb}^{2+}}$: 6,0; $\text{pH}_{\text{Zn}^{2+}}$: 7,0; C_0 : 0,80 mM; m: 2,000 g; T: 298, 308, 318, 328 K)



Şekil 3. 25. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} ve (c) Zn^{2+} giderimi için $1/T$ - $\ln k_2$ grafikleri ($\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}}$: 6,2; $\text{pH}_{\text{Pb}^{2+}}$: 6,0; $\text{pH}_{\text{Zn}^{2+}}$: 7,0; C_0 : 0,80 mM; m: 2,000 g; T: 298, 308, 318, 328 K)

Tablo 3. 7. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ giderimi için termodinamik parametreler

Metal İyonu	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	E_a (kJ/mol)
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C			
(a) Cu ²⁺	-4,22	-4,86	-5,51	-5,83	15,73	0,06	12,46
Pb ²⁺	-3,02	-3,44	-3,99	-4,23	20,14	0,07	25,72
Zn ²⁺	-4,25	-4,78	-5,11	-5,79	11,54	0,05	10,88
(b) Cu ²⁺	-5,40	-5,82	-6,38	-6,89	10,05	0,05	40,14
Pb ²⁺	-4,13	-4,47	-4,59	-5,38	8,13	0,04	49,39
Zn ²⁺	-5,82	-6,31	-6,84	-7,24	9,78	0,05	71,60
(c) Cu ²⁺	-6,42	-6,62	-7,05	-7,19	2,23	0,03	41,13
Pb ²⁺	-4,78	-5,14	-5,51	-5,87	6,91	0,03	47,37
Zn ²⁺	-5,89	-6,23	-6,57	-6,84	3,82	0,03	73,63

Tablo 3. 8. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ giderimi için termodinamik parametreler

Metal İyonu	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	E_a (kJ/mol)
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C			
(a) Cu ²⁺	-8,55	-8,58	-8,86	-9,08	8,43	0,05	22,09
Pb ²⁺	-9,79	-9,85	-9,96	-9,97	10,18	0,06	10,47
Zn ²⁺	-7,18	-7,38	-7,40	-7,49	7,66	0,04	9,55
(b) Cu ²⁺	-3,83	-4,23	-4,63	-5,03	8,09	0,04	24,50
Pb ²⁺	-11,86	-12,66	-13,46	-14,26	11,98	0,08	17,98
Zn ²⁺	-4,95	-5,35	-5,75	-6,15	6,97	0,04	6,26
(c) Cu ²⁺	-1,83	-1,88	-1,92	-1,95	2,36	0,01	93,30
Pb ²⁺	-5,96	-6,13	-6,20	-6,22	5,74	0,03	97,99
Zn ²⁺	-1,72	-1,77	-1,78	-1,80	1,33	0,01	83,34

Ayrıca Arrhenius eşitliğinden hesaplanan aktivasyon enerjileri, çalışılan tüm metal ve adsorbanlar için Tablo 3.7 ve 3.8’de özetlendi. Genel olarak, 5-40 kJ/mol aralığındaki E_a değerleri fiziksel adsorpsiyonun karakteristiği iken, 40-800 kJ/mol gibi yüksek değerler kimyasal adsorpsiyonu gösterir (Padmavathy, 2008; Maneechakr ve Karnjanakom, 2017). Buna göre, MK, ZÇ ve M-ZÇ için fiziksel etkiler söz konusu iken, diğer adsorbanlar için adsorpsiyonda daha güçlü etkileşimlerin yer aldığını söylemek mümkündür.

3.3.7. Aktivasyon parametreleri

Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için hesaplanan aktivasyon parametrelerinin sonuçları MK, M-MK ve R-M-MK için Tablo 3.9’da ve ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için Tablo 3.10’da özetlendi. Tüm adsorban ve metaller için hesaplanan $\Delta G^\#$ ’nin pozitif değerleri bir enerji bariyeri bulunduğunu ve adsorpsiyon tepkimesinin reaktifleri ürünlere dönüştürmek için enerji gerektirdiğini gösterdi. Elde edilen pozitif $\Delta H^\#$ değerleri, iki değerlikli metal iyonlarının değişimi için kayda değer bir enerjinin gerekli olduğunu ve işlemin endotermik olduğunu ortaya koydu.

Aktivasyon entropi $\Delta S^\#$ değerleri incelendiğinde, MK, ZÇ ve M-ZÇ için elde edilen negatif değerler iki özellik önermektedir: (i) adsorban yüzeyindeki yapısal (kimyasal) değişikliklerden önce elektrostatik etkileşim olayları nedeniyle kinetik adımın başlangıcında kısmi bölgeler oluşmuş ve (ii) şematik olarak metal iyonları, bir asosiyatif mekanizmaya göre aktifleştirilmiş (ara) bir kompleks oluşumu ile yüzeye adsorbe olmuştur.

$\Delta S^\#$ ’nin negatif değerleri ayrıca metal iyonlarının hareketinin, yüzeyden ayrılan iyonlara kıyasla daha sınırlı olduğunu göstermektedir. M-MK, R-M-MK ve R-M-ZÇ için hesaplanan pozitif $\Delta S^\#$ değerleri ise adsorpsiyon işleminin disosiyatif olduğunu göstermiştir (Eren ve diğ., 2010; Allahdin ve diğ., 2014).

Tablo 3. 9. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için aktivasyon parametreleri

	Cu^{2+}			Pb^{2+}			Zn^{2+}		
	$\Delta\text{H}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{S}^\#$ (kJ/mol.K)	$\Delta\text{G}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{H}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{S}^\#$ (kJ/mol.K)	$\Delta\text{G}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{H}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{S}^\#$ (kJ/mol.K)	$\Delta\text{G}^\#$ (kJ/mol)
(a)	9,88	-0,06	27,26	23,14	$-3,20 \cdot 10^{-3}$	24,09	8,30	-0,04	20,55
(b)	32,56	0,05	17,96	46,83	0,07	25,19	92,22	0,24	20,66
(c)	38,66	0,07	18,08	35,06	0,03	24,68	71,03	0,17	19,43

Tablo 3. 10. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için aktivasyon parametreleri

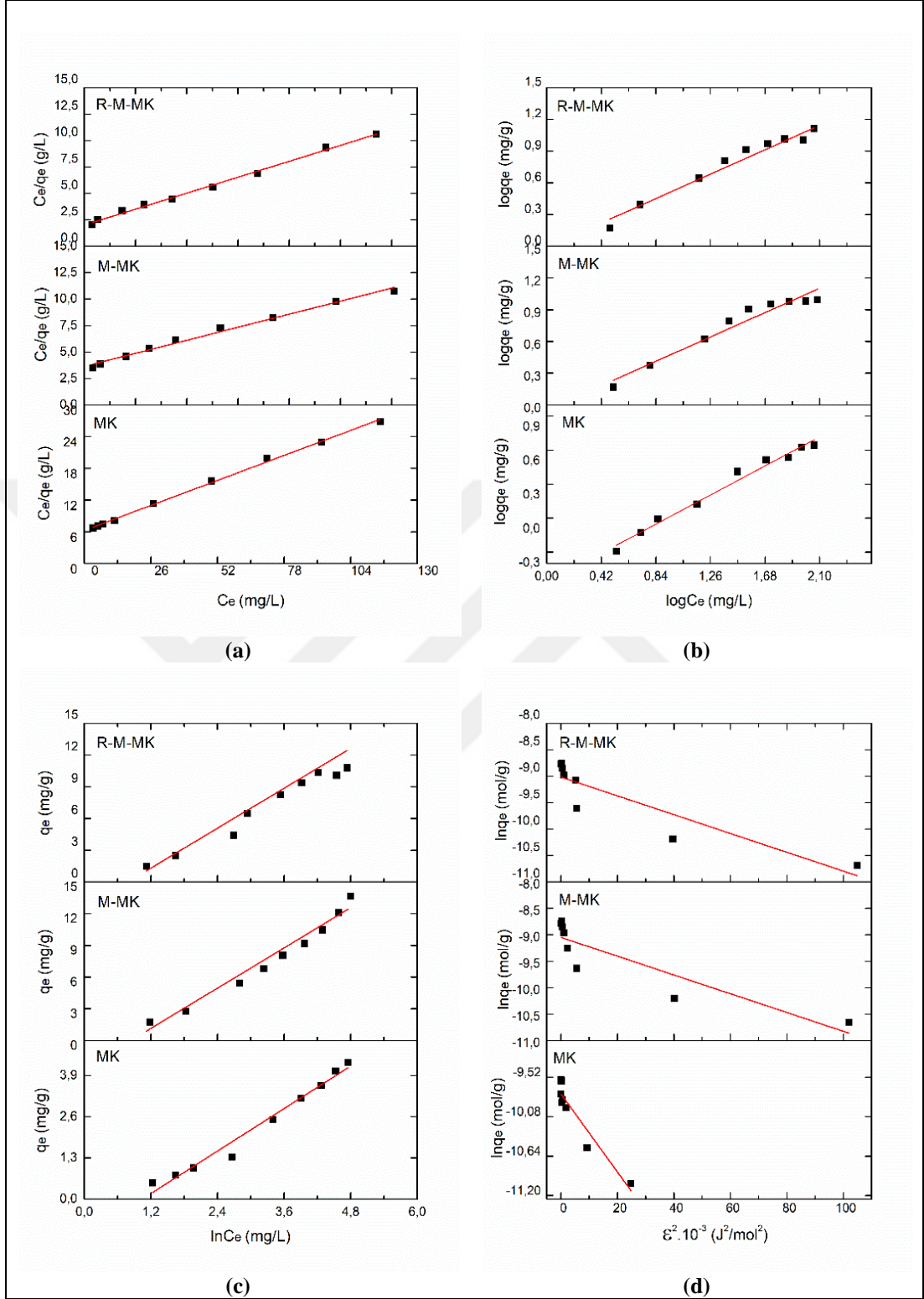
	Cu^{2+}			Pb^{2+}			Zn^{2+}		
	$\Delta\text{H}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{S}^\#$ (kJ/mol.K)	$\Delta\text{G}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{H}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{S}^\#$ (kJ/mol.K)	$\Delta\text{G}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{H}^\#$ (kJ/mol)	$\Delta\text{S}^\#$ (kJ/mol.K)	$\Delta\text{G}^\#$ (kJ/mol)
(a)	19,49	$-1.01 \cdot 10^{-3}$	19,79	7,90	-0,05	21,92	6,97	-0,05	21,67
(b)	20,18	-0,07	41,05	9,19	-0,04	21,12	9,42	-0,08	33,27
(c)	85,68	0,22	21,43	95,39	0,26	18,33	79,75	0,20	19,75

3.3.8. İzoterm modelleri

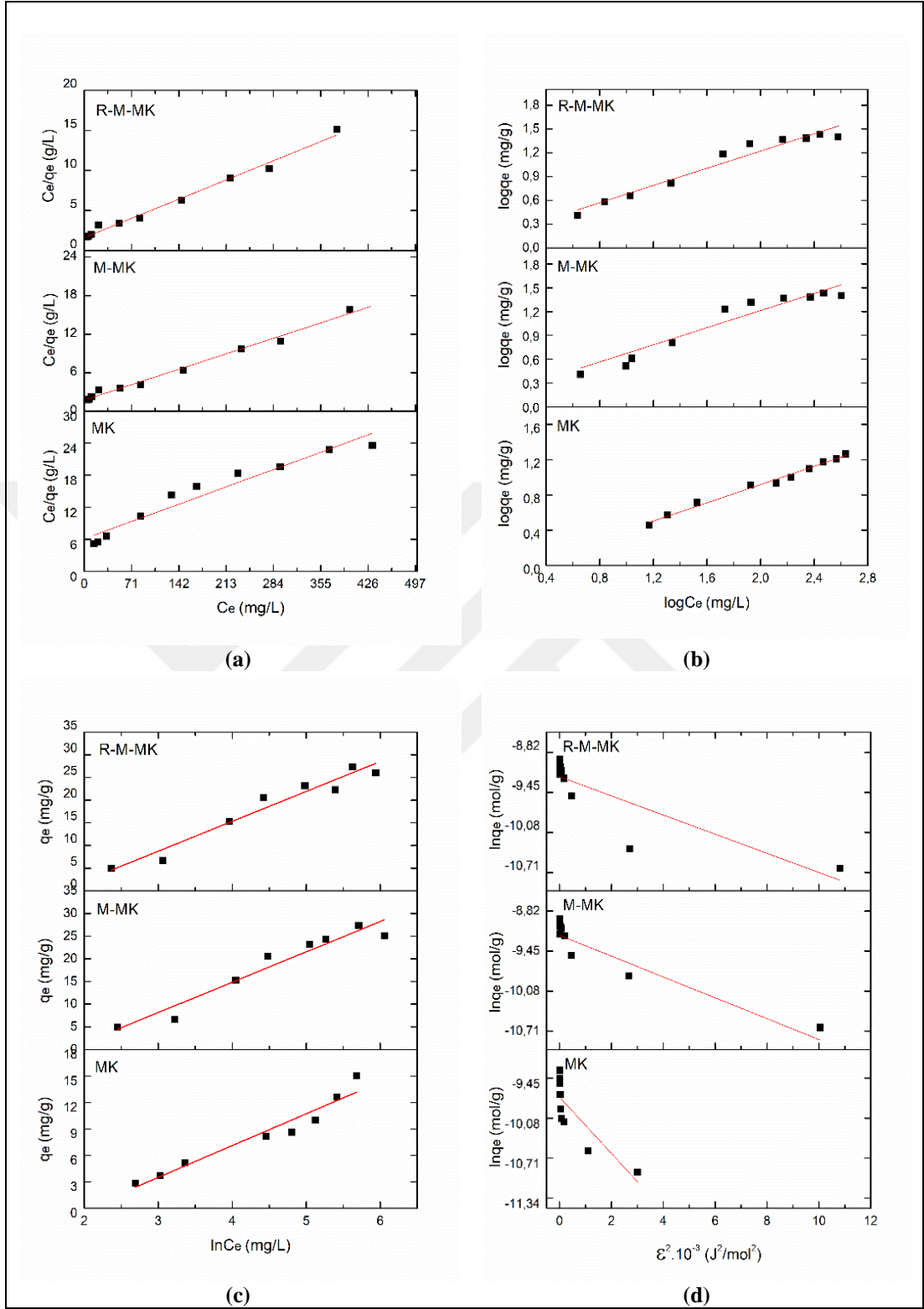
Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin gideriminde, deneysel sonuçların sabit sıcaklıkta adsorbe edilen maddenin miktarı ile adsorban miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren izoterm modellerine uygulanması ile elde edilen grafikler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi için Şekil 3.26-3.28'de MK, M-MK, R-M-MK için; Şekil 3.29-3.31'de ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için verildi. Hesaplanan model sabitleri ve korelasyon değerleri ise Tablo 3.11 ve 3.12'de belirtildi.

Adsorpsiyonu karakterize etmek için ilk olarak deneysel verilerin izoterm model denklemlerine uygulanması ile elde edilen korelasyon katsayıları incelendi. R^2 değerinin 1'e yakın olduğu izoterm, adsorpsiyonu en iyi tanımlayan model olarak kabul edildi. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, ham ve modifiye adsorbanlar için adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu, katının yüzeyinden uzaklaşırken moleküller arası (gaz, sıvı veya katı) etkileşim kuvvetlerinin zayıfladığı tek tabakalı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna ulaşıldı (Erim, 2018). Homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olan adsorbanlarda yüzey enerjisi homojen şekilde dağılmıştır (Baytar, 2015). Bu modele göre, adsorbanın, yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturması anında maksimum adsorpsiyon meydana gelir (Öztürk, 2019).

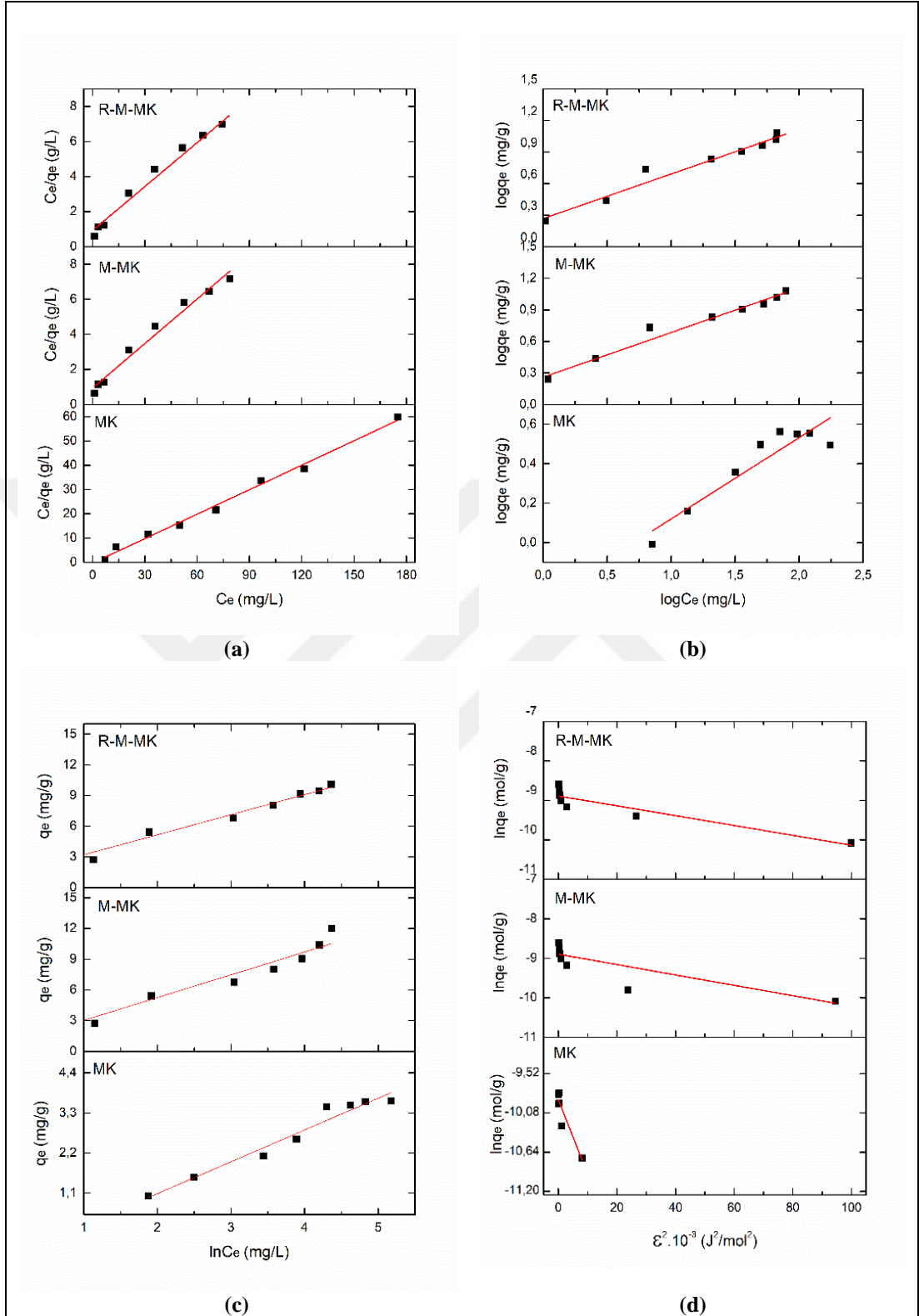
Ayrıca, hesaplanan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon işleminin Langmuir modeli için uygun olduğunu ve elverişli olduğunu destekledi (Qi ve diğ., 2019). Langmuir izoterm modeli için hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri (Q_{\max}) Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için sırasıyla MK ile 5,25, 8,20, 3,57; M-MK ile 12,18, 29,03, 11,04; R-M-MK ile 13,02, 30,03, 11,13 mg/g olarak belirlendi. Langmuir teorik tek tabakalı adsorpsiyon kapasiteleri ise aynı metal sıralaması için ZÇ ile 3,49, 4,67, 2,50; M-ZÇ ile 3,75, 4,89, 2,63; R-M-ZÇ ile 10,10, 21,27, 18,18 mg/g olarak hesaplandı. Bu sonuçlara göre, reaktifsiz ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyonun MK üzerine; reaktifli mekanokimyasal modifikasyonun ise ZÇ üzerine adsorpsiyon kapasitesini en az üç kat artıracak şekilde etkisi olduğu gözlemlendi.



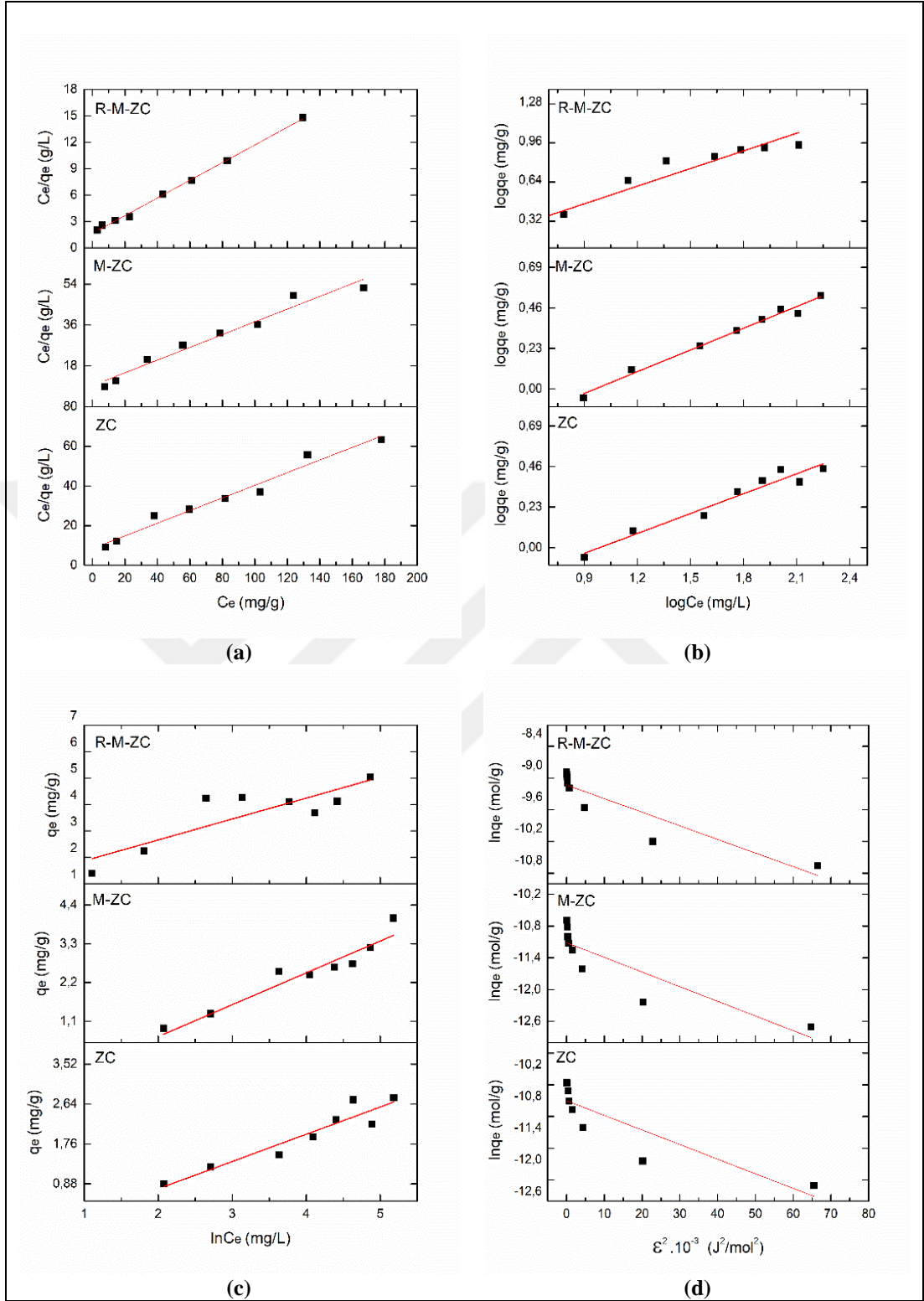
Şekil 3. 26. MK, M-MK, R-M-MK ile Cu^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri (pH: 6,2; m: 0,200 g; t_{MK}: 60 dk; t_{M-MK, R-M-MK}: 30 dk)



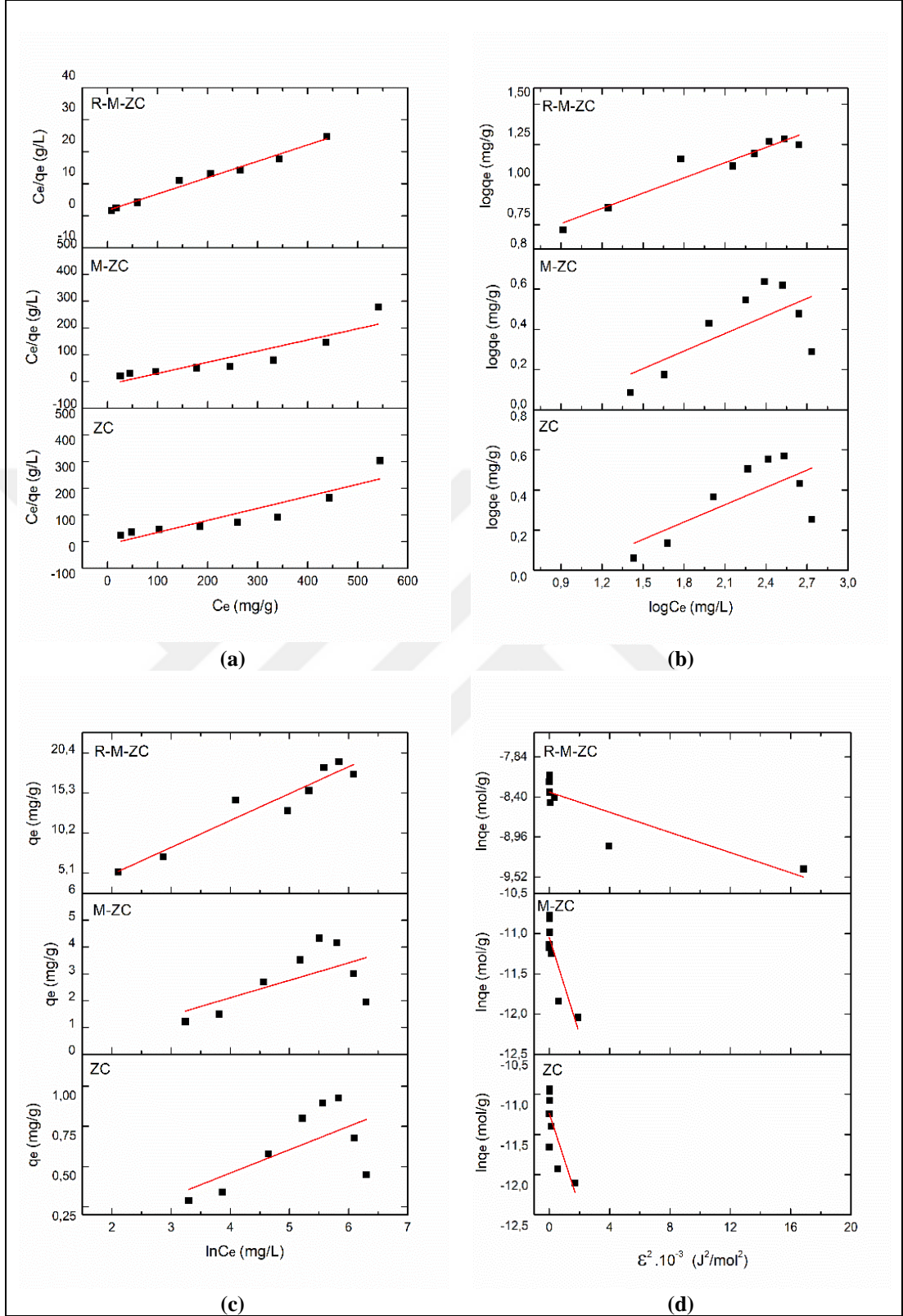
Şekil 3. 27. MK, M-MK, R-M-MK ile Pb^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri (pH: 6,0; m: 0,200 g; t_{MK} : 60 dk; $t_{M-MK, R-M-MK}$: 30 dk)



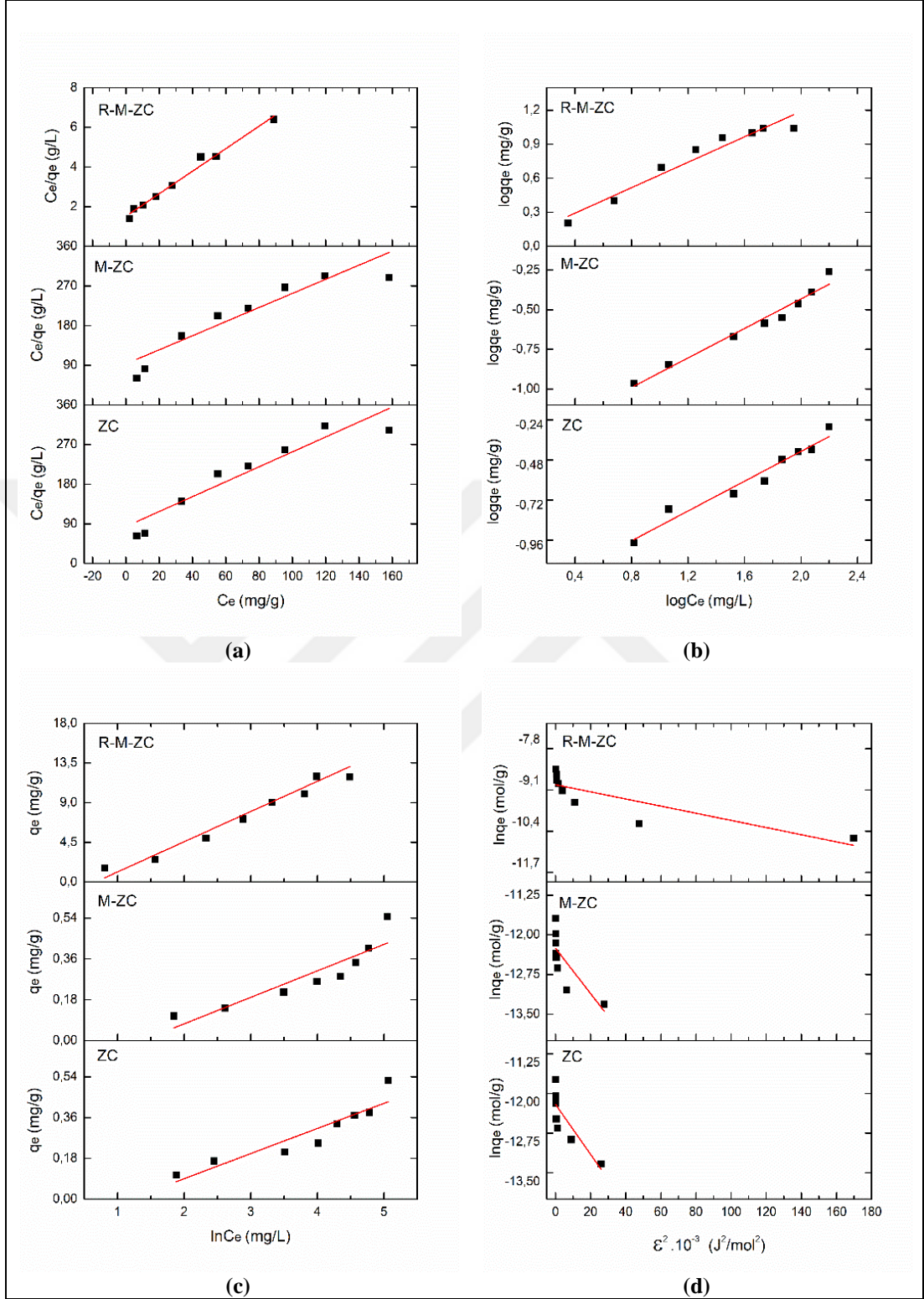
Şekil 3. 28. MK, M-MK, R-M-MK ile Zn²⁺ giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri (pH: 7,0; m: 0,200 g; t_{MK}: 60 dk; t_{M-MK, R-M-MK}: 30 dk)



Şekil 3. 29. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri (pH: 6,2; m: 0,200 g; $t_{\text{ZÇ, M-ZÇ}}$: 60 dk; $t_{\text{R-M-ZÇ}}$: 30 dk)



Şekil 3. 30. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Pb²⁺ giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri (pH: 6,0; m: 0,200 g; t_{ZÇ, M-ZÇ}: 60 dk; t_{R-M-ZÇ}: 30 dk)



Şekil 3. 31. ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ ile Cu^{2+} giderimi için (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin ve (d) D-R izoterm model grafikleri (pH: 7,0; m: 0,200 g; $t_{\text{ZÇ, M-ZÇ}}$: 60 dk; $t_{\text{R-M-ZÇ}}$: 30 dk)

Tablo 3. 11. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları

Metal İyonu	Q_{\max} (mg/g)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			Dubinin-Raduskhevich İzotermi			Temkin İzotermi			
		K_L (L/g)	R_L	R^2	K_F (mg/g)	n_F	R^2	q_m (mg/g) 10^{-5}	K' (mol ² /J ²) 10^{-5}	R^2	A_T (L/mg)	B_T (J/mol)	R^2	
(a)	Cu^{2+}	5,25	0,03	0,36	0,9896	1,17	3,35	0,9824	5,78	6,02	0,9011	0,68	5,25	0,9315
	Pb^{2+}	8,20	0,01	0,25	0,9878	0,94	2,03	0,9865	2,80	5,10	0,8905	0,07	8,20	0,9172
	Zn^{2+}	3,57	0,10	0,16	0,9628	0,67	2,05	0,9489	4,11	4,10	0,7156	0,90	3,57	0,9438
(b)	Cu^{2+}	12,18	0,04	0,32	0,9877	1,32	1,82	0,9499	11,47	3,10	0,6669	0,52	12,18	0,9700
	Pb^{2+}	29,03	0,02	0,22	0,9799	1,35	2,25	0,8390	10,10	2,01	0,7641	0,22	29,03	0,8512
	Zn^{2+}	11,04	0,10	0,15	0,9880	1,29	2,31	0,9723	16,19	3,01	0,6698	1,21	11,04	0,9174
(c)	Cu^{2+}	13,02	0,04	0,31	0,9918	1,59	0,98	0,9557	12,76	4,28	0,8162	0,45	13,02	0,9881
	Pb^{2+}	30,03	0,01	0,23	0,9843	1,40	2,30	0,8461	10,08	2,02	0,7573	0,25	30,03	0,8582
	Zn^{2+}	11,13	0,10	0,15	0,9798	2,32	1,30	0,9723	12,61	3,01	0,6603	1,26	11,13	0,9183

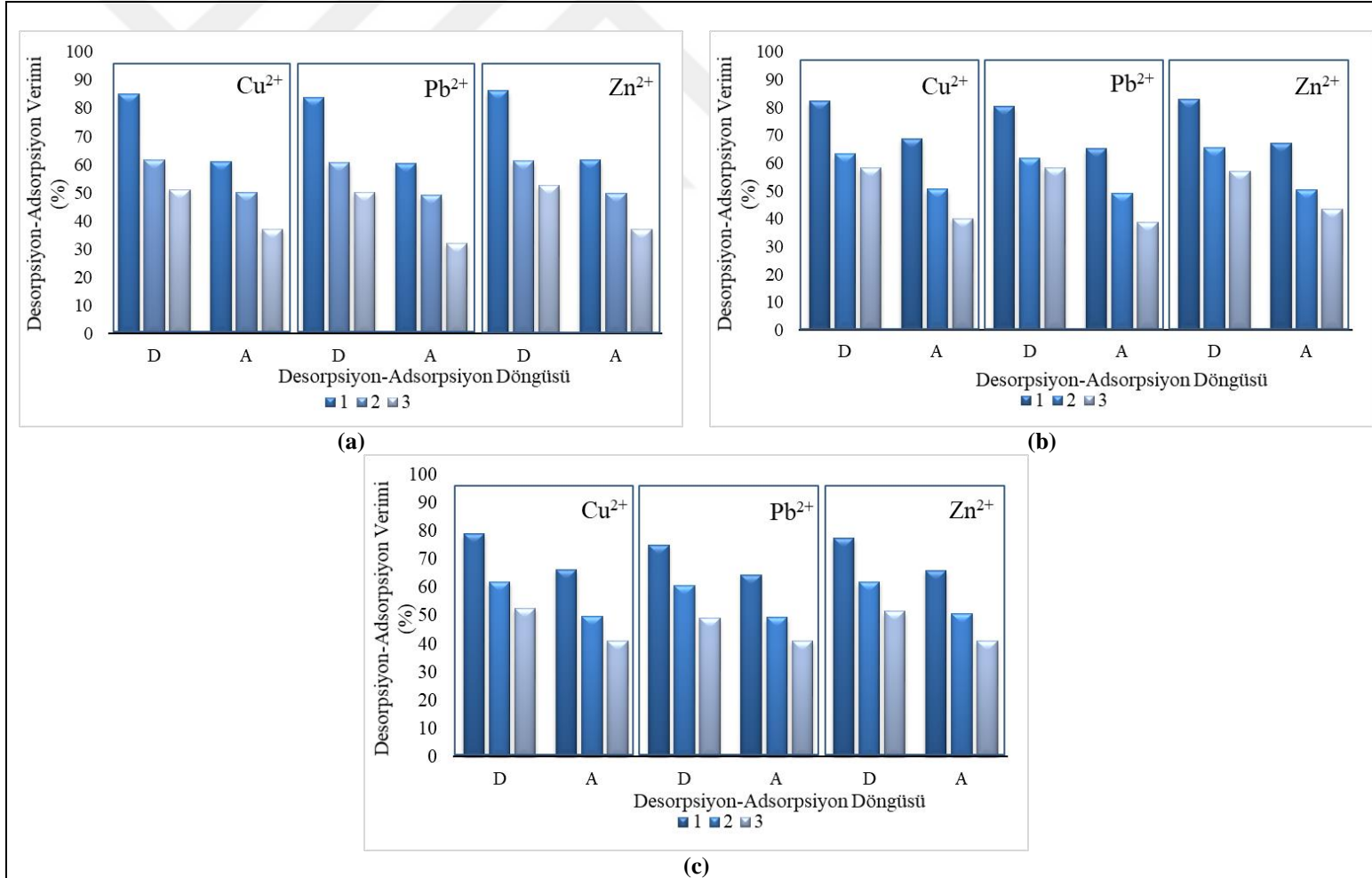
Tablo 3. 12. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları

Metal İyonu	Q _{max} (mg/g)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			Dubinin–Raduskevich İzotermi			Temkin İzotermi			
		K _L (L/g)	R _L	R ²	K _F (mg/g)	n _F	R ²	q _m (mg/g) 10 ⁻⁵	K' (mol ² /J ²) 10 ⁻⁵	R ²	A _T (L/mg)	B _T (J/mol)	R ²	
(a)	Cu ²⁺	3,49	0,03	0,34	0,8903	0,81	3,93	0,8282	0,63	1,17	0,7853	0,73	0,43	0,8283
	Pb ²⁺	4,67	0,01	0,34	0,9909	0,91	4,25	0,3276	1,66	7,90	0,8053	0,39	1,00	0,8858
	Zn ²⁺	2,50	0,02	0,41	0,8961	0,37	3,44	0,8245	0,53	6,25	0,4203	0,73	0,29	0,8361
(b)	Cu ²⁺	3,75	0,03	0,41	0,9690	1,48	2,43	0,9673	1,49	0,03	0,7745	2,05	0,60	0,9027
	Pb ²⁺	4,89	0,03	0,14	0,8230	1,23	3,44	0,4588	1,59	0,59	0,7433	2,14	0,65	0,3690
	Zn ²⁺	2,63	0,004	0,84	0,8817	3,89	2,15	0,8795	0,47	0,04	0,5921	3,89	0,12	0,8259
(c)	Cu ²⁺	10,10	0,05	0,25	0,9868	1,12	2,31	0,8876	10,98	0,02	0,7111	2,85	0,35	0,7427
	Pb ²⁺	21,27	0,02	0,17	0,9964	1,55	3,02	0,8959	16,02	0,07	0,3209	3,86	0,40	0,8673
	Zn ²⁺	18,18	0,03	0,36	0,9836	1,07	1,71	0,8711	16,55	0,01	0,5723	3,34	0,55	0,8672

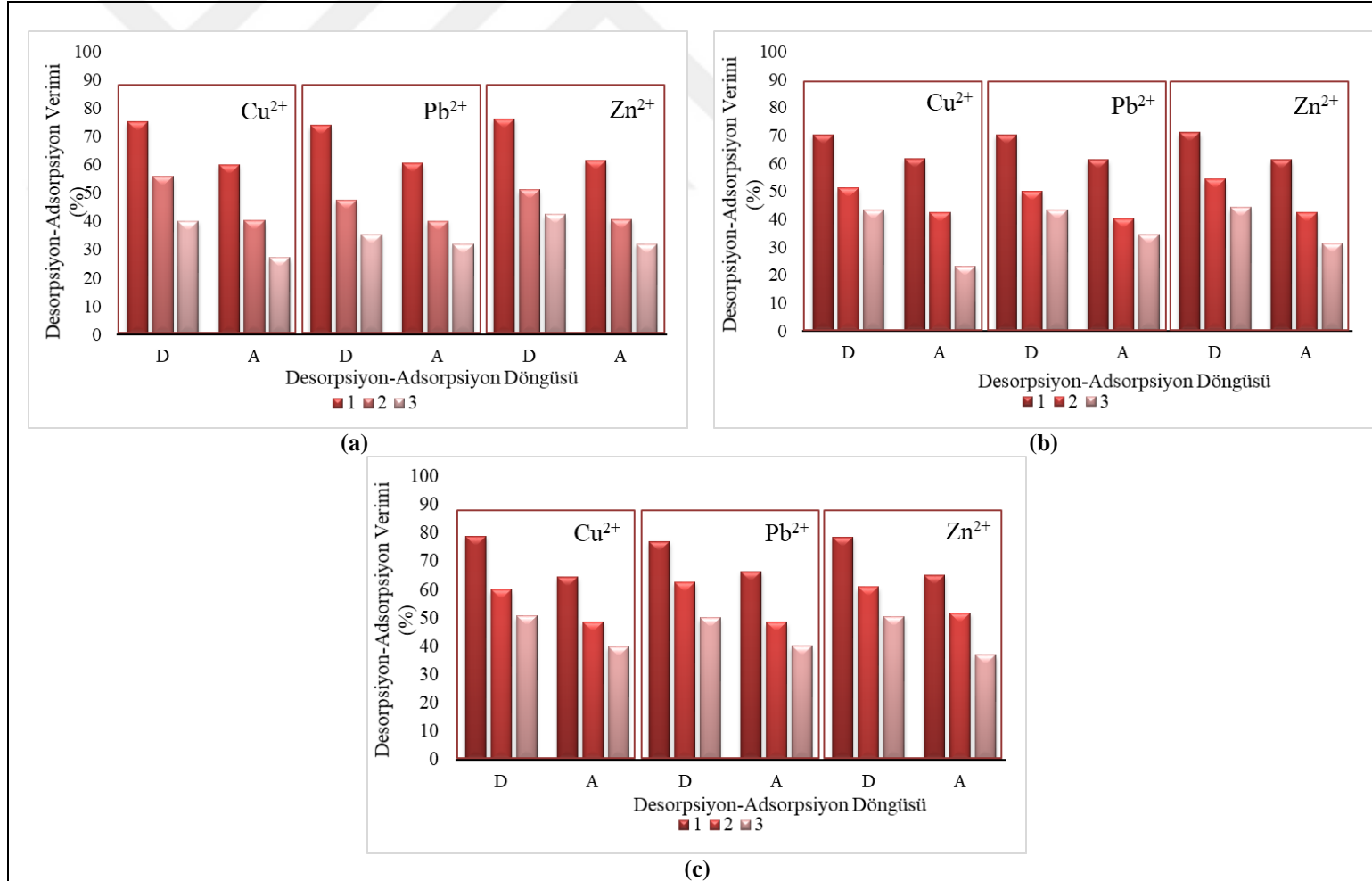
3.3.9. Desorpsiyon

Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} adsorpsiyonu sonrası metal yüklü adsorbanların desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarından elde edilen sonuçlar, MK, M-MK ve R-M-MK için Şekil 3.32'de; ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için Şekil 3.33'de verildi.

M^{2+} - H^{+} iyon değişimi pH'ye bağlı olarak kolayca geri döndürülebilmektedir. HCl çözeltisi ile yüksek desorpsiyon veriminin elde edilmesi, asidik koşullar altında çözelti ile adsorban yüzeylerin O-grupları arasında hidrojen bağının meydana geldiğini göstermektedir (Liu ve diğ., 2014). Elde edilen grafiklere göre desorpsiyon ve adsorpsiyon verimleri, ilk döngüden itibaren tüm adsorbanlar ve metaller için azaldığı, ancak ham ve modifiye edilmiş adsorbanların desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik verimleri arasında bir fark olduğu görüldü. Küçük bir fark olmasına rağmen, modifiye edilmiş adsorbanların adsorpsiyon döngüleri daha yüksek verime sahiptir. Bunun nedeni, asidite derecesinin, adsorpsiyonun daha çok fiziksel etkilerle gerçekleştiği ham adsorbanın aksine, katyonların salınımı ve hidrojenin bağlanması için önemli olmasıdır (Daneshvar ve diğ., 2017). Döngülerde meydana gelen azalma, adsorban aktif bölgelerinin metal atomları tarafından doymuş olmasından ve adsorbanların yapılarının desorpsiyon/adsorpsiyon döngüleri sırasında değişebileceğinden kaynaklanmaktadır (Daneshvar ve diğ., 2017).



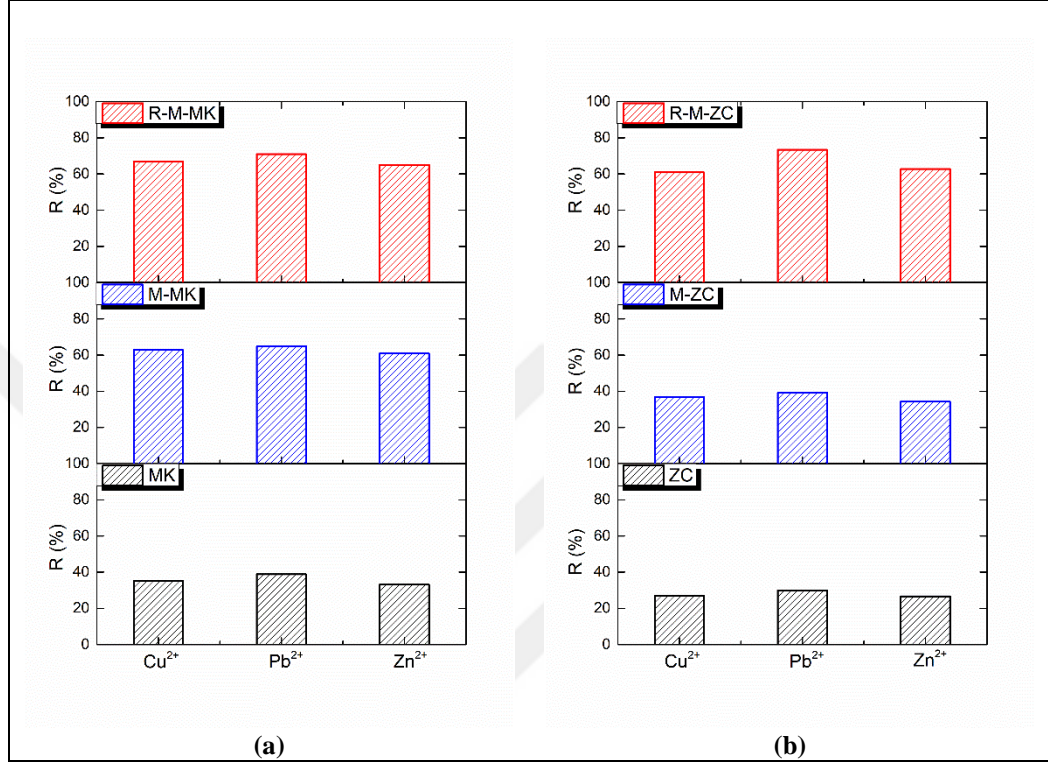
Şekil 3. 32. (a) MK, (b) M-MK ve (c) R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon(D)/adsorpsiyon(A) döngüsü (25 mL 0,10 M HCl, 60 dk)



Şekil 3. 33. (a) ZÇ, (b) M-ZÇ ve (c) R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon(D)/adsorpsiyon(A) döngüsü (25 mL 0,10 M HCl, 60 dk)

3.3.10. Üçlü metal sisteminin etkisi

Üçlü metal karışımı için adsorbanların metal giderim kapasitelerindeki değişiklikleri açıklayan çalışma sonuçları Şekil 3.34’de verildi.



Şekil 3. 34. (a) MK, M-MK ve R-M-MK ve (b) ZÇ, M,ZÇ ve R-M-ZC için üçlü metal sistemi adsorpsiyon sonuçları (pH_{Cu²⁺}: 6,2; pH_{Pb²⁺}: 6,0; pH_{Zn²⁺}: 7,0; m: 0,200 g; t_{MK, ZÇ, M-MK}: 60 dk; t_{M-MK, R-M-MK, R-M-ZÇ}: 30 dk)

Çok bileşenli sistemlerde adsorpsiyon, adsorbat-adsorbat rekabeti ve adsorbat-adsorban yüzey etkileşimlerinin yer alması nedeniyle karmaşıktır (Mohan ve Chander, 2001). Çoklu sistemdeki metal giderimi, tekli sistem sonuçları ile kıyaslandığında diğer metallerin varlığı nedeniyle daha düşük olarak elde edilmiştir. Teorik olarak, bir metalin daha yüksek elektronegatifliğe, daha büyük atom kütesine ve daha küçük iyon çapına sahip olması afinitesinin daha yüksek olmasına ve böylece daha yüksek giderim veriminin elde edilmesine yol açar (Hadi ve diğ., 2014). Buna göre, üçlü metal karışımı ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının giderim verimi sonuçları, çalışılan metal iyonlarının elektronegatiflikleri, atom kütleleri ve iyon çapları ile tutarlı bir şekilde $Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Zn^{2+}$ olarak bulunmuştur.

Benzer elektronegatifliğe sahip olan Zn^{2+} (iyon çapı 0,74 Å) ve Cu^{2+} (iyon çapı 0,73 Å) iyonları, en büyük atom kütlelerine ve en yüksek elektronegatifliğe sahip Pb^{2+} (iyon çapı 0,12 Å) iyonu ile benzer şekilde rekabet etmiştir. Bu sonuçlar, üçlü sistemdeki iyonların davranışının antagonistik olduğunu göstermiştir. Antagonistik etki nedeniyle metal iyonlarının adsorpsiyon bölgeleri için birbirleriyle rekabet halinde olduğu öngörülmektedir.

3.4. RSM ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

Modifiye edilen MK ve ZÇ malzemelerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin giderimi uygulamasında adsorpsiyon parametreleri RSM uygulanarak ham malzemeler ile kıyaslandı. Adsorpsiyon koşulları optimize edildi ve sonuçlar ANOVA, regresyon katsayıları, artık grafikleri ve grafiksel analizler ile incelendi. MK, M-MK, R-M-MK ve ZÇ, M-ZÇ, R-M-ZÇ adsorbanları ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin giderimi üzerine başlangıç derişimi, pH, adsorban miktarı parametrelerinin etkileri incelendi, bu parametrelerin etkileri ve etkileşimleri % 95 (P-değeri < 0,05) güven seviyesinde değerlendirildi. Modellerin uyumluluğunun kararı, belirleme katsayıları (R^2 ve $R^2(\text{adj})$) dikkate alınarak verildi ve bu değerlerin 1'e yakın olması modelin tahmin edebilirliğinin yüksek olduğunu ifade etti.

3.4.1. MK, M-MK ve R-M-MK ile metal giderimi

MK, M-MK ve R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için deneysel faktörlerin etki ve etkileşimlerinin yanıt üzerine etkileri sırasıyla Tablo 3.13, 3.14 ve 3.15'de verilen ANOVA sonuçları ile değerlendirildi.

Tablo 3.13 (a), (b) ve (c)'de MK ile sırasıyla Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için verilen ANOVA sonuçlarında, sırasıyla $C_o * C_o$; $pH * m$, $C_o * m$; $C_o * m$ etkileşimleri % 95 anlamlılık seviyesinde anlamsız kabul edilerek ihmal edildi.

İndirgenmiş model için elde edilen yüksek R^2 değerleri, yanıt değerlerindeki değişkenliğin model tarafından açıklanabileceğini gösterdi.

Elde edilen indirgenmiş modele göre, MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece eşitlikler, önemli katsayıların bir fonksiyonu olarak sırasıyla, Eşitlik (3.10), (3.11) ve (3.12)'de tanımlandı.

$$R (%) = 29,40+12,57 \text{ pH}-4,19 \text{ Co}+4,16 \text{ m}-3,40 \text{ pH}*\text{pH}-3,81 \text{ m}*m - 4,84 \text{ pH}* \text{ Co}+1,96 \text{ pH}*m+1,95 \text{ Co}*m \quad (3.10)$$

$$R (%) = 18,68+8,38 \text{ pH}-7,82 \text{ Co}+1,52 \text{ m}-1,41 \text{ pH}*\text{pH}+0,19 \text{ Co}*Co - 3,35 \text{ m}*m-3,13 \text{ pH}* \text{ Co} \quad (3.11)$$

$$R (%) = 23,11+12,47 \text{ pH}-3,35 \text{ Co}+3,54 \text{ m}-2,73 \text{ pH}*\text{pH}+2,42 \text{ Co}*Co - 3,25 \text{ m}*m-3,14 \text{ pH}* \text{ Co}+2,96 \text{ pH}*m \quad (3.12)$$

Bu eşitliklere göre, pozitif katsayılar yanıtın o faktörden artırıcı yönde etkilendiğini ve negatif katsayılar ise azaltıcı yönde etkilendiğini gösterir. Katsayıların sayısal değerleri incelendiğinde ise, faktörlerin yanıt üzerine olan etkilerinin önem sırasında Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için pH'nin ilk sırada olduğu görülmektedir. Başlangıç metal derişiminin metal giderim verimini azaltacak şekilde etkisi varken adsorban miktarının olumlu etkisi olduğu belirlendi.

M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} adsorpsiyonu için Tablo 3.14'de verilen ANOVA sonuçlarına göre, % 95 anlamlılık seviyesinde ($P < 0,05$) sırasıyla pH*m, C_0 *m; pH*m; pH*m, C_0 *m ikili etkileşimleri ihmal edildi. R^2 değeri indirgenmiş model için incelendi ve buna göre, yanıt değerlerindeki değişkenliğin sırasıyla % 99,94, % 99,91 ve % 100'ünün model tarafından açıklanabileceği belirlendi. M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi (%) için ikinci derece eşitlikler (3.13), (3.14) ve (3.15)'de verildi.

$$R (%) = 45,34+24,41 \text{ pH}-7,61 \text{ Co}+1,90 \text{ m}-5,51 \text{ pH}*\text{pH}-3,05 \text{ m}*m +1,63 \text{ Co}* \text{ Co}-3,92 \text{ pH}*Co \quad (3.13)$$

$$R (%) = 33,29+18,37 \text{ pH}-10,72 \text{ Co}+3,19 \text{ m}-0,86 \text{ pH}*\text{pH}+1,57 \text{ Co}*Co - 3,39 \text{ m}*m-5,58 \text{ pH}* \text{ Co}+2,28 \text{ pH}*m \quad (3.14)$$

$$R (%) = 46,55+20,83 \text{ pH}-5,97 \text{ Co}+4,65 \text{ m}-5,83 \text{ pH}*\text{pH}-1,61 \text{ Co}*Co - 6,66 \text{ m}*m-5,79 \text{ pH}*Co \quad (3.15)$$

İndirgenmiş model denklemlerinden pH'nin en yüksek ve sinerjistik etkisi olduğu belirlendi. Diğer ana faktörlerden m'nin sinerjistik ve C_0 'm ise antagonistik etkisi olduğu bulundu. Ana faktörlerin yanıt üzerine olan etkilerinin önem sırası incelendiğinde ise Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} giderimi için $\text{pH} > \text{C}_0 > m$ sonucu elde edildi.

Tablo 3. 13. MK ile a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	28,77	1,73	16,59	0,00	
pH	12,57	1,15	10,92	0,00	1,00
Co (mM)	-4,19	1,15	-3,65	0,00	1,00
m (g)	4,13	1,15	3,59	0,00	1,00
pH*pH	-3,32	1,12	-2,97	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	0,77	1,12	0,68	0,49	1,02
m (g)*m (g)	-3,73	1,12	-3,33	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-4,84	1,50	-3,22	0,00	1,00
pH*m (g)	1,96	1,50	1,31	0,02	1,00
Co (mM)*m (g)	1,95	1,50	1,30	0,02	1,00

Model özeti

S = 6,01 R² = % 81,64 R²(adj) = % 81,33 R²(pred) = % 6 9,24

İndirgenmiş model özeti

S = 0,95 R² = % 99,90 R²(adj) = % 99,88 R²(pred) = % 99,81

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	18,68	1,75	10,66	0,00	
pH	8,38	1,16	7,20	0,00	1,00
Co (mM)	-7,82	1,16	-6,72	0,00	1,00
m (g)	1,52	1,16	1,31	0,20	1,00
pH*pH	-1,41	1,13	-1,24	0,02	1,02
Co (mM)*Co (mM)	0,19	1,13	0,17	0,04	1,02
m (g)*m (g)	-3,35	1,13	-2,96	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-3,13	1,52	-2,06	0,04	1,00
pH*m (g)	-0,08	1,52	-0,05	0,96	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,21	1,52	-0,14	0,88	1,00

Model özeti

S = 6,08 R² = % 79,02 R²(adj) = % 72,73 R²(pred) = % 55,09

İndirgenmiş model özeti

S = 0,16 R² = % 99,98 R²(adj) = % 99,98 R²(pred) = % 99,97

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	23,11	1,030	22,52	0,00	
pH	12,47	0,681	18,32	0,00	1,00
Co (mM)	-3,34	0,681	-4,92	0,00	1,00
m (g)	3,53	0,681	5,20	0,00	1,00
pH*pH	-2,70	0,663	-4,12	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	2,45	0,663	3,66	0,00	1,02
m (g)*m (g)	-3,24	0,663	-4,90	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-3,14	0,890	-3,53	0,00	1,00
pH*m (g)	2,96	0,890	3,33	0,00	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,17	0,890	-0,19	0,84	1,00

Model özeti

S = 3,56 R² = % 93,98 R²(adj) = % 92,17 R²(pred) = % 97,06

İndirgenmiş model özeti

S = 0,12 R² = % 99,99 R²(adj) = % 99,99 R²(pred) = % 99,99

(c)

R-M-MK için Tablo 3.15’de verilen ANOVA sonuçlarından Cu^{2+} giderimi için 0,55 P-değeri ile $\text{C}_0 \cdot \text{m}$; Pb^{2+} giderimi için 0,80 ve 0,81 P-değerleri ile $\text{pH} \cdot \text{m}$ ve $\text{C}_0 \cdot \text{m}$; Zn^{2+} giderimi için 0,65 $\text{C}_0 \cdot \text{C}_0$ ikili etkileşimlerinin anlamlı olmadığı kabul edildi.

Deneysel sonuçlar ile modelin tahmin yeteneği arasındaki uyumun göstergesi olan R^2 değerleri Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} için sırasıyla % 99,90, % 99,96 ve % 99,74 olarak elde edildi. Katsayıların bir fonksiyonu olan ikinci derece denklemler sırasıyla Eşitlik (3.16), (3.17) ve (3.18)’de tanımlandı.

$$R (\%) = 56,25 + 28,80 \text{ pH} - 6,54 \text{ Co} + 5,24 \text{ m} - 7,12 \text{ pH} \cdot \text{pH} - 8,32 \text{ m} \cdot \text{m} + 1,93 \text{ Co} \cdot \text{Co} - 1,65 \text{ pH} \cdot \text{Co} + 1,55 \text{ pH} \cdot \text{m} \quad (3.16)$$

$$R (\%) = 55,19 + 23,36 \text{ pH} - 10,44 \text{ Co} + 3,31 \text{ m} - 9,25 \text{ pH} \cdot \text{pH} - 2,47 \text{ Co} \cdot \text{Co} - 6,38 \text{ m} \cdot \text{m} - 6,18 \text{ pH} \cdot \text{Co} \quad (3.17)$$

$$R (\%) = 58,35 + 28,41 \text{ pH} - 4,59 \text{ Co} + 2,73 \text{ m} - 7,82 \text{ pH} \cdot \text{pH} - 5,86 \text{ m} \cdot \text{m} - 5,13 \text{ pH} \cdot \text{Co} + 3,36 \text{ pH} \cdot \text{m} - 2,40 \text{ Co} \cdot \text{m} \quad (3.18)$$

Ayrıca, Tablo 3.13, 3.14 ve 3.19’deki ANOVA sonuçlarında belirtilen ve değişkenler arasındaki korelasyonun büyüklüğünden etkilenen VIF değerlerinin en düşük 1,00 olması Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için tüm değişkenlerin aynı anda açıklayıcı değişken olarak kullanılabilmesini gösterdi (Cerrahoğlu Kaçakgil ve Bingöl, 2020).

İstatistiksel modellemenin önemli bir parçası olan artıkların incelenmesi histogramlar, normal olasılık grafikleri ve nokta grafikleri ile yapılır (Trutna ve diğ., 2012). Şekil 3.35, 3.36 ve 3.37’de Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimi için sırasıyla MK, M-MK ve R-M-MK adsorbanlarına ait artık grafikleri verilmiştir. (a) seçeneklerinde verilen normal olasılık grafiklerinde izlenen yaklaşık düz bir çizgi deseni modelde eksik terim veya bir zaman sırası deseni gibi herhangi bir sorun olmadığını gösterdi. (b) seçeneklerinde verilen ve bir frekans grafiği olan histogram grafiklerinden model artıklarının normal dağılıma sahip olduğu gözlemlendi. (c) seçeneklerinde verilen nokta grafiklerinden ise elde edilen rastgele dağılım desenleri artıkların birbiriyle ilişkili olmadığını ve rastgele olduğunu gösterdi.

Tablo 3. 14. M-MK ile a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	45,34	1,75	25,86	0,00	
pH	24,41	1,16	20,98	0,00	1,00
Co (mM)	-7,61	1,16	-6,54	0,00	1,00
m (g)	1,90	1,16	1,63	0,11	1,00
pH*pH	-5,51	1,13	-4,86	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	1,63	1,13	1,44	0,04	1,02
m (g)*m (g)	-3,05	1,13	-2,69	0,01	1,02
pH*Co (mM)	-3,92	1,52	-2,58	0,01	1,00
pH*m (g)	0,43	1,52	0,29	0,77	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,70	1,52	-0,46	0,64	1,00

Model özeti

S = 6,07 R² = % 94,60 R²(adj) = % 92,98 R²(pred) = % 88,46

İndirgenmiş model özeti

S = 0,58 R² = % 99,94 R²(adj) = % 99,93 R²(pred) = % 99,91

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Constant	33,29	1,23	27,01	0,00	
pH	18,37	0,81	22,46	0,00	1,00
Co (mM)	-10,71	0,81	-13,10	0,00	1,00
m (g)	3,18	0,81	3,90	0,00	1,00
pH*pH	-0,85	0,79	-1,08	0,04	1,02
Co (mM)*Co (mM)	1,57	0,79	1,97	0,04	1,02
m (g)*m (g)	-3,59	0,79	-4,51	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-5,56	1,07	-5,20	0,00	1,00
pH*m (g)	2,28	1,07	-2,13	0,04	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,89	1,07	-0,83	0,41	1,00

Model özeti

S = 4,27 R² = % 96,16 R²(adj) = % 95,00 R²(pred) = % 91,74

İndirgenmiş model özeti

S = 0,64 R² = % 99,91 R²(adj) = % 99,98 R²(pred) = % 99,83

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Constant	46,55	1,77	26,33	0,00	
pH	20,83	1,17	17,75	0,00	1,00
Co (mM)	-5,97	1,17	-5,09	0,00	1,00
m (g)	4,65	1,17	3,97	0,00	1,00
pH*pH	-5,82	1,14	-5,10	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	-1,62	1,14	-1,42	0,04	1,02
m (g)*m (g)	-6,66	1,14	-5,83	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-5,79	1,53	-3,78	0,00	1,00
pH*m (g)	-0,04	1,53	-0,03	0,97	1,00
Co (mM)*m (g)	0,16	1,53	-0,10	0,91	1,00

Model özeti

S = 6,13 R² = %93,42 R²(adj) = %91,45 R²(pred) = %85,92

İndirgenmiş model özeti

S = 0,12 R² = %100,00 R²(adj) = %100,00 R²(pred) = %100,00

(c)

Tablo 3. 15. R-M-MK ile a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	56,25	2,52	22,33	0,00	
pH	28,80	1,67	17,24	0,00	1,00
Co (mM)	-6,54	1,67	-3,91	0,00	1,00
m (g)	5,23	1,67	3,13	0,00	1,00
pH*pH	-7,12	1,63	-4,38	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	1,93	1,63	1,18	0,04	1,02
m (g)*m (g)	-8,32	1,63	-5,11	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-1,65	2,18	-0,75	0,04	1,00
pH*m (g)	1,55	2,18	0,71	0,03	1,00
Co (mM)*m (g)	-1,32	2,18	-0,46	0,55	1,00

Model özeti

S= 8,73 R² = % 92,48 R²(adj) = % 90,23 R²(pred) = % 83,89

İndirgenmiş model özeti

S= 0,94 R² = % 99,90 R²(adj) = % 99,88 R²(pred) = % 99,81

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	55,18	2,52	21,93	0,00	
pH	23,36	1,67	13,99	0,00	1,00
Co (mM)	-10,44	1,67	-6,25	0,00	1,00
m (g)	3,31	1,67	1,98	0,05	1,00
pH*pH	-9,25	1,63	-5,69	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	-2,47	1,63	1,52	0,03	1,02
m (g)*m (g)	-6,38	1,63	-3,92	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-6,18	2,18	-2,83	0,00	1,00
pH*m (g)	0,54	2,18	0,25	0,80	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,52	2,18	-0,24	0,81	1,00

Model özeti

S= 8,72 R² = % 90,66 R²(adj) = % 87,85 R²(pred) = % 80,01

İndirgenmiş model özeti

S= 0,54 R² = % 99,96 R²(adj) = % 99,95 R²(pred) = % 99,93

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	57,74	2,61	22,16	0,00	
pH	28,41	1,73	16,43	0,00	1,00
Co (mM)	-4,59	1,73	-2,65	0,01	1,00
m (g)	2,73	1,73	1,58	0,12	1,00
pH*pH	-7,75	1,68	-4,60	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	0,75	1,68	0,45	0,65	1,02
m (g)*m (g)	-5,82	1,68	-3,46	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-5,13	2,26	-2,27	0,03	1,00
pH*m (g)	3,36	2,26	1,49	0,04	1,00
Co (mM)*m (g)	-2,04	2,26	-0,90	0,03	1,00

Model özeti

S= 9,03 R² = % 91,42 R²(adj) = % 88,84 R²(pred) = % 81,61

İndirgenmiş model özeti

S= 0,72 R² = % 99,74 R²(adj) = % 99,92 R²(pred) = % 99,91

(c)

Ayrıca, Şekil 3.38, 3.39 ve 3.40 MK, M-MK ve R-M-MK ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyona etki eden faktörlerin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Faktörlerin sonuç üzerindeki etki ve etkileşimlerinin yorumlanması için önemli olan yanıt yüzey grafikleri, faktörlerden birisinin sabit tutulması ile diğer iki faktörün yanıt üzerine etkisini gösterir.

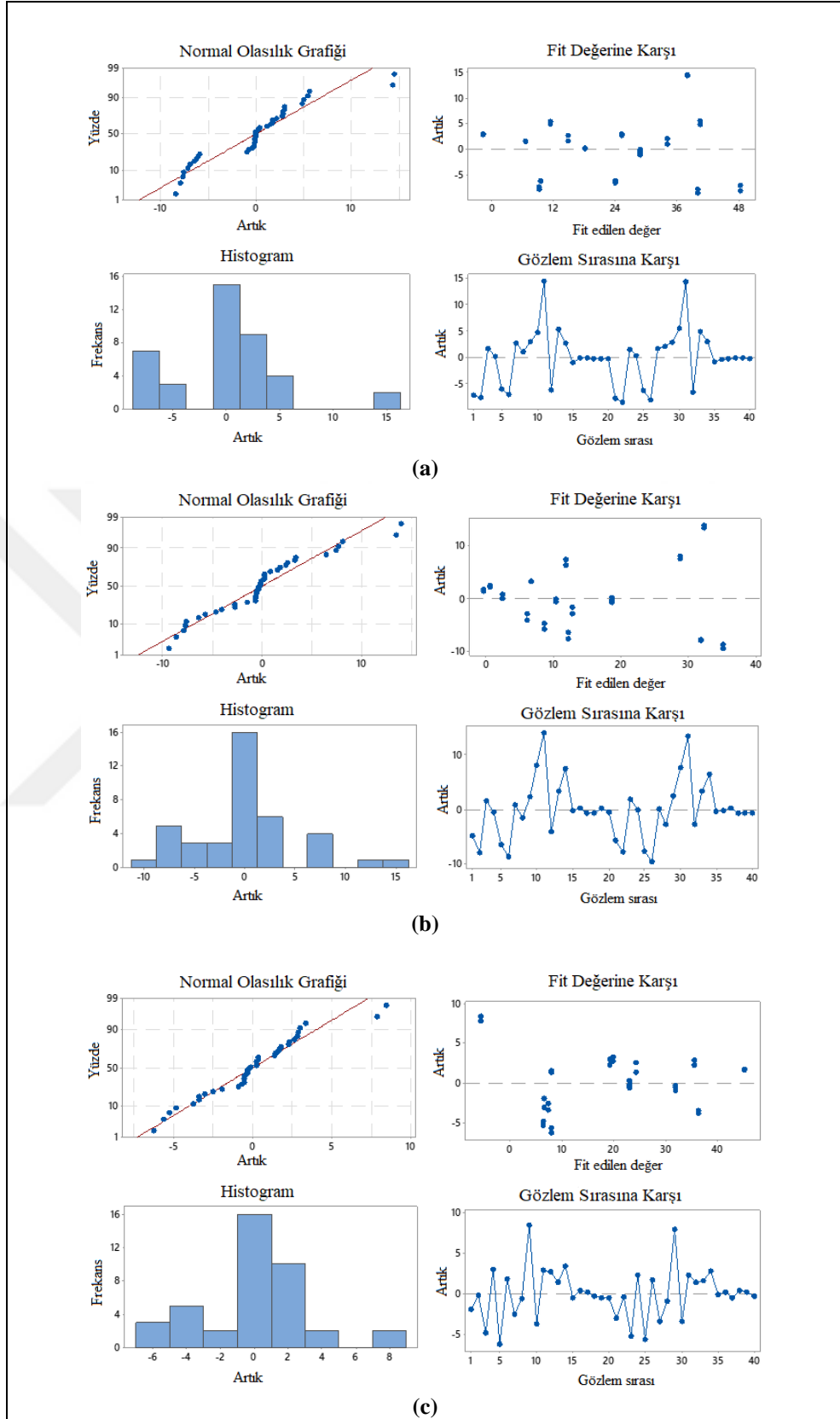
Elde edilen yüzey grafikleri, model denklemleri ile uyumlu olarak elde edildi ve pH ile m parametrelerinin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} metal giderimi R (%) değerleri üzerinde sinerjistik bir etkiye sahip olduğu, bunun yanında C_0 'ın giderim verimi azaltan bir etkisi olduğu görüldü. Metal derişimindeki artışla, adsorban yüzeyi ve yüzey fonksiyonel grupları doygunluğa ulaşarak giderim verimini azalttı. Daha yüksek pH değerleri, malzemeler üzerindeki fonksiyonel grupların protonlanması nedeniyle ve adsorbanların metal katyonlarına olan afinitesi sadece pH_{pzc} değerlerinin üzerinde negatif yüklenmesiyle arttığından metal giderimini artırdı. Optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları R-M-MK için Cu^{2+} ve Zn^{2+} için pH: 5,7, C_0 : 0,50 mM ve m 0,300 g; diğerleri için pH: 5,7, C_0 : 0,25 mM ve m: 0,300 g olarak belirlendi.

Tahmin edilen / deneysel elde edilen metal giderim yüzdeleri ve standart sapmaları: MK ile $\% \text{Cu}^{2+}$ 59,65±0,74 / 57,72±0,19, $\% \text{Pb}^{2+}$ 49,15±0,16 / 48,51±0,57 ve $\% \text{Zn}^{2+}$ 56,74±0,12 / 55,18±0,64; M-MK için $\% \text{Cu}^{2+}$ 96,07±0,58 / 95,02±0,04, $\% \text{Pb}^{2+}$ 94,71±0,64 / 93,54±0,36 ve $\% \text{Zn}^{2+}$ 84,39±0,12 / 83,77±0,14; R-M-MK için $\% \text{Cu}^{2+}$ 98,89±0,95 / 99,04±0,17, $\% \text{Pb}^{2+}$ 95,50±0,53 / 94,04±0,60 ve $\% \text{Zn}^{2+}$ 100,30±0,73 / 99,69±0,05 olarak elde edildi.

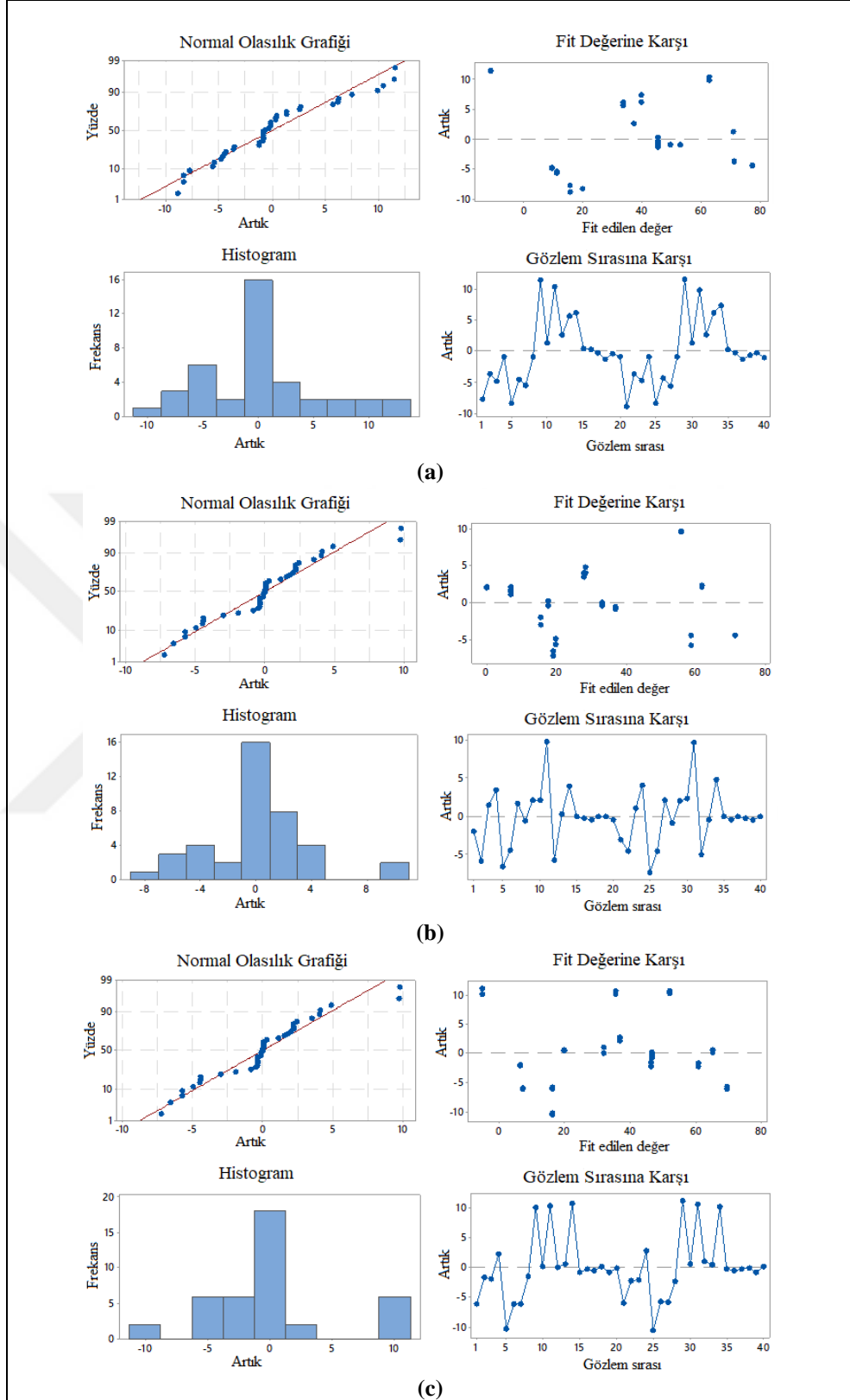
3.4.2. ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ ile metal giderimi

ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için adsorpsiyon ANOVA sonuçları Tablo 3.16, 3.17 ve 3.18'de verildi.

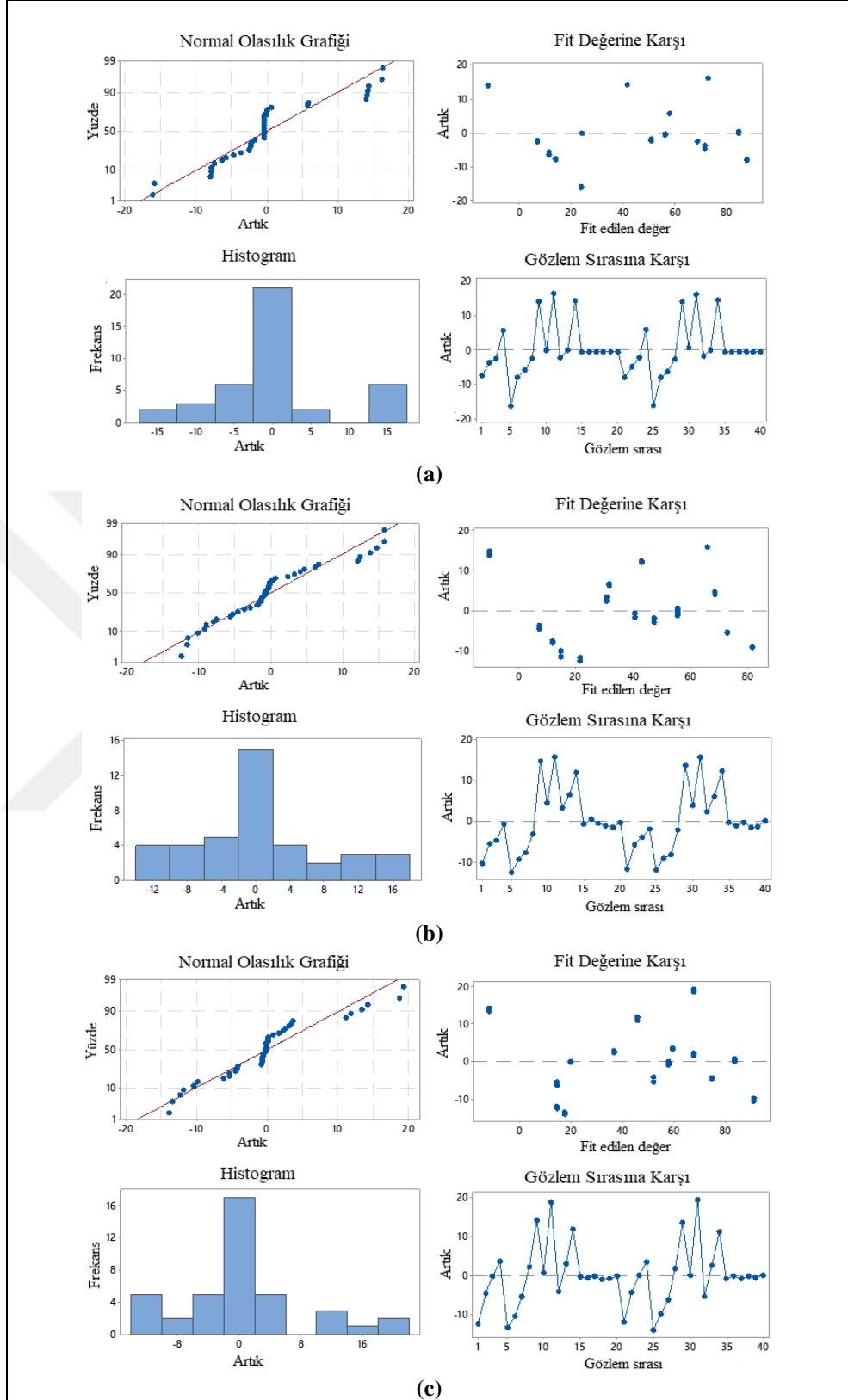
Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla % 99,82, % 99,72, % 99,14 R^2 değerleri değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiği, yalnızca % 0,18, % 0,27, % 0,86'sının açıklanamadığı belirlendi. İndirgenmiş modele göre belirlenen ikinci derece denklemler sırasıyla, Eşitlik (3.19), (3.20) ve (3.21)'de verildi.



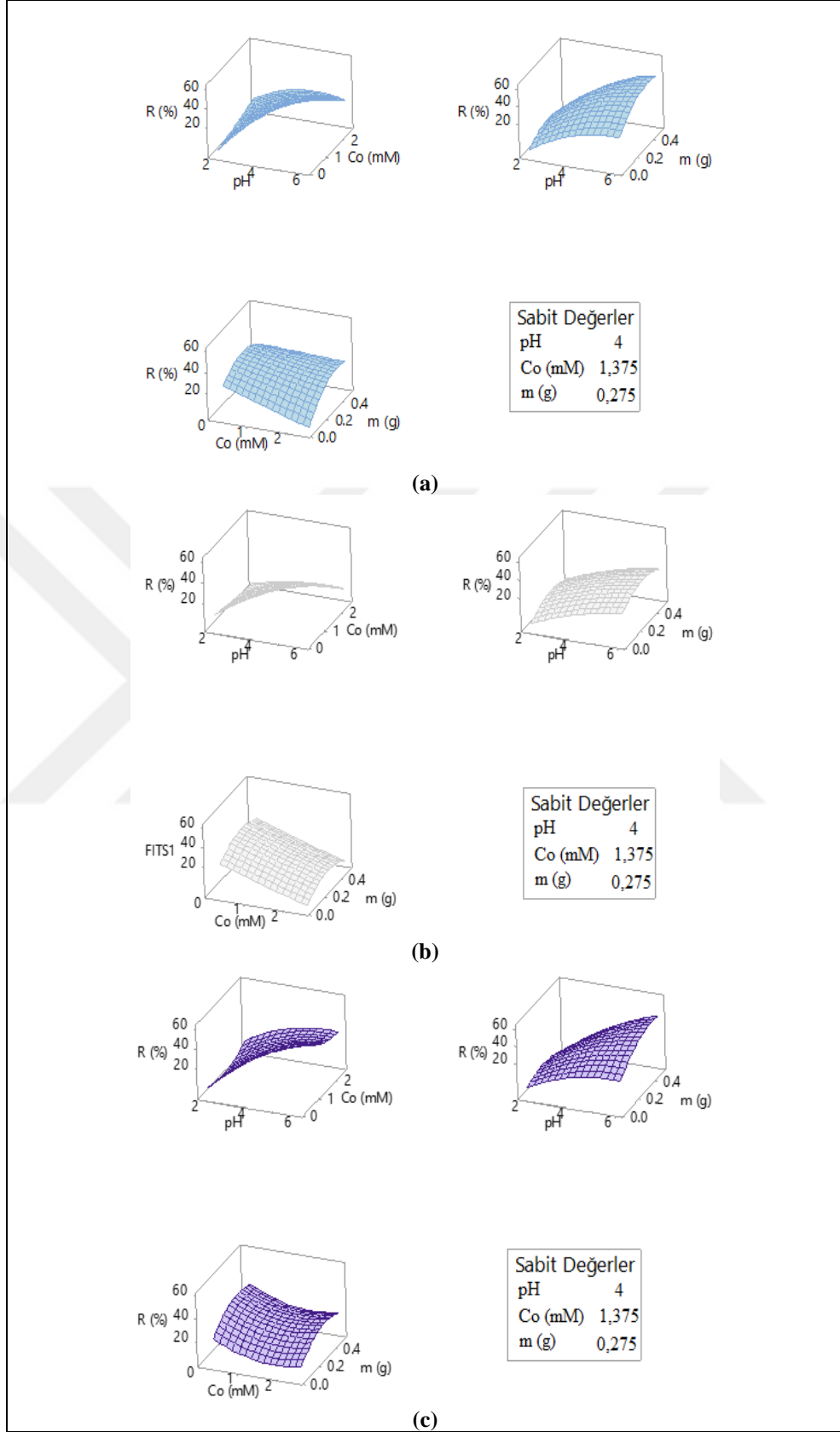
Şekil 3. 35. MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri



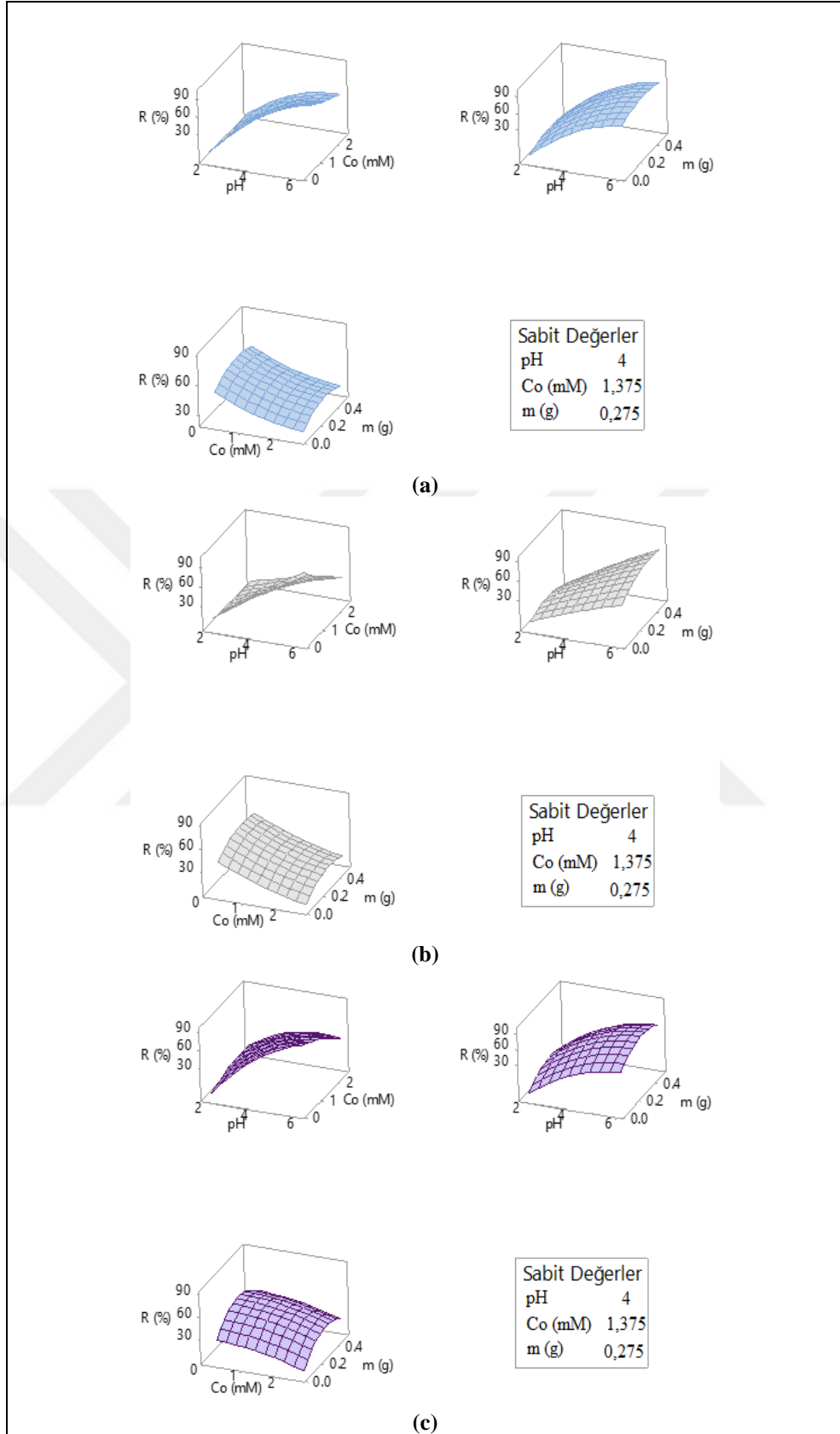
Şekil 3. 36. M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri



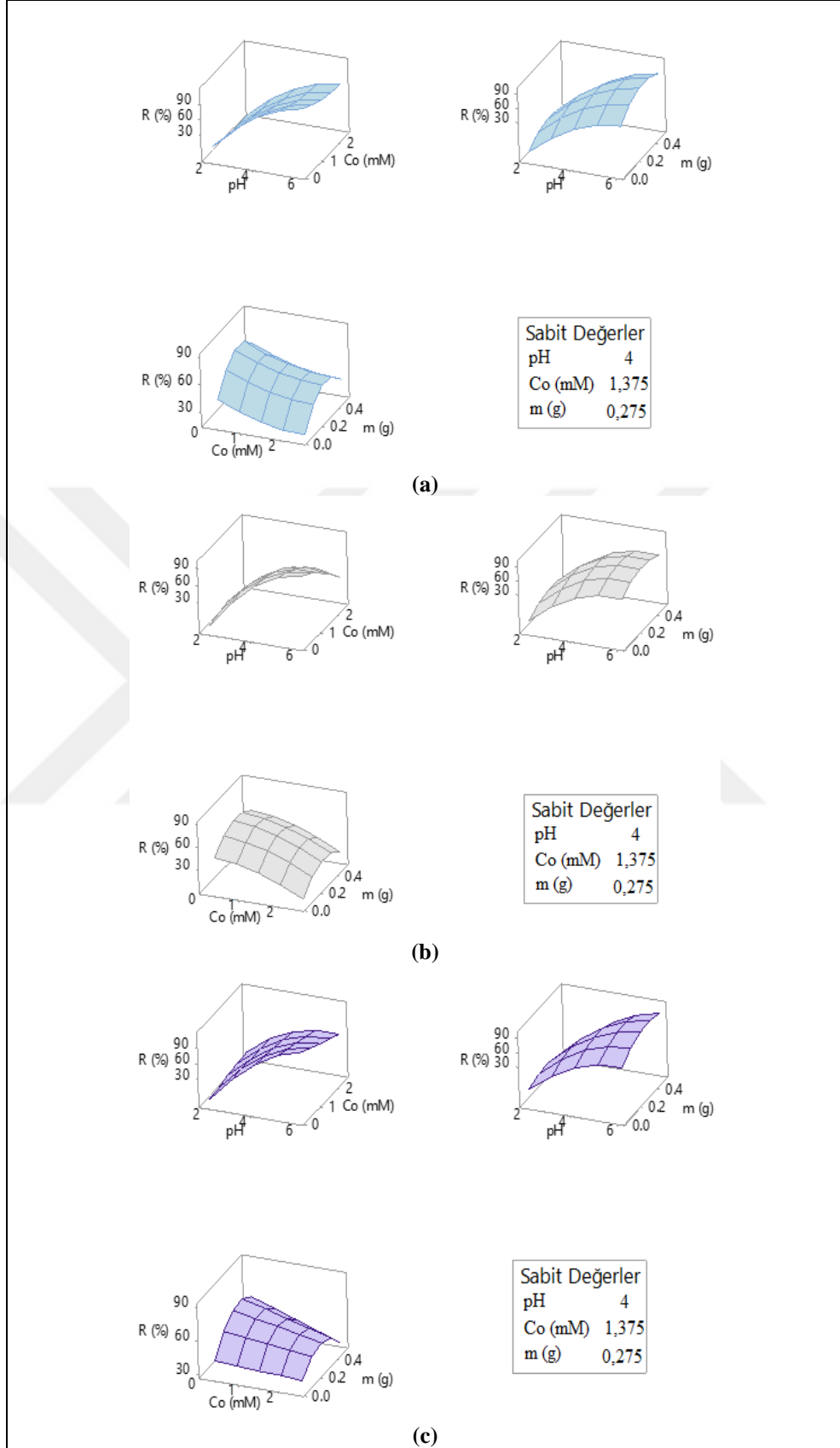
Şekil 3. 37. R-M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri



Şekil 3. 38. MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri



Şekil 3. 39. M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri



Şekil 3. 40. R-M-MK ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri

$$R (\%) = 16,19+7,71pH-6,25 Co+1,57m-1,57 pH*pH-1,15 m*m \\ +1,96 Co* Co-2,16 pH*Co+2,22 pH*m \quad (3.19)$$

$$R (\%) = 19,73+6,84 pH-4,80 Co+1,66 m-3,82 pH-3,32 m*m \\ - 3,02 pH*Co+0,41 pH*m+0,58 Co*m \quad (3.20)$$

$$R (\%) = 17,05+8,03 pH-3,21 Co+2,94 m-1,16 pH*pH+1,02 Co*Co \\ - 2,63 m*m-2,19 pH* Co-1,32 Co*m \quad (3.21)$$

Tablo 3.16 (a), (b) ve (c)'de ZÇ ile sırasıyla Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderimi için verilen ANOVA sonuçlarına göre C_o*m , C_o*Co , $pH*m$ ikili etkileşimleri 0,74, 0,85, 0,27 P-değerleri nedeni ile ihmal edildi.

M-ZÇ ile metal gideriminin incelendiği Tablo 3.17'de verilen ANOVA sonuçlarına göre Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} için sırasıyla $pH*m$, C_o*Co , C_o*m etkileşimleri ihmal edildi.

Gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki farkı ifade etmek üzere % 99,72, % 100,00, % 99,00 R^2 değerleri değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiğini gösterdi. İndirgenmiş modele göre metal giderimi (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece denklemler sırasıyla, Eşitlik (3.22), (3.23) ve (3.24)'de tanımlandı.

$$R (\%) = 26,08+9,36 pH-5,61 Co+2,87 m-4,60 pH*pH+2,04 Co*Co \\ -3,24 m*m-1,39 pH*Co-2,50 Co*m \quad (3.22)$$

$$R (\%) = 27,75+10,57 pH-6,73 Co+3,67 m-4,16 pH*pH-4,46 m*m \\ - 5,57 pH*Co+0,73 pH*m \quad (3.23)$$

$$R (\%) = 24,95+12,65 pH-5,09 Co+2,61 m-1,24 pH*pH+2,04 Co*Co \\ -2,94 m*m-3,10 pH*Co+0,76 pH*m \quad (3.24)$$

R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu için parametrelerin incelendiği Tablo 3.18'de verilen ANOVA sonuçlarına göre C_o*m , C_o*Co , C_o*Co etkileşimlerinin sırasıyla 0,83, 0,66 ve 0,94 P-değerleri nedeniyle anlamlı olmadığı kabul edildi. Yüksek R^2 değeri, değişkenliğin yüksek oranda model ile açıklanabildiğini gösterdi.

Tablo 3. 16. ZÇ ile a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	16,19	1,75	9,25	0,00	
pH	7,71	1,16	6,64	0,00	1,00
Co (mM)	-3,25	1,16	-2,80	0,01	1,00
m (g)	1,57	1,16	1,35	0,19	1,00
pH*pH	-1,57	1,13	-1,39	0,01	1,02
Co (mM)*Co (mM)	1,96	1,13	1,73	0,03	1,02
m (g)*m (g)	-1,15	1,13	-1,02	0,02	1,02
pH*Co (mM)	-2,16	1,52	-1,43	0,02	1,00
pH*m (g)	2,22	1,52	1,46	0,03	1,00
Co (mM)*m (g)	0,52	1,52	0,34	0,74	1,00

Model özeti

S = 6,07 R² = % 68,29 R²(adj) = % 58,78 R²(pred) = % 32,14

İndirgenmiş model özeti

S = 0,37 R² = % 99,82 R²(adj) = % 99,77 R²(pred) = % 99,62

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	19,59	1,43	13,67	0,00	
pH	6,84	0,95	7,19	0,00	1,00
Co (mM)	-4,80	0,95	-5,04	0,00	1,00
m (g)	1,66	0,95	1,74	0,09	1,00
pH*pH	-3,82	0,93	-4,13	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	0,17	0,93	0,19	0,85	1,02
m (g)*m (g)	-3,32	0,93	-3,59	0,01	1,02
pH*Co (mM)	-3,02	1,24	-2,43	0,02	1,00
pH*m (g)	0,41	1,24	0,33	0,04	1,00
Co (mM)*m (g)	0,58	1,24	0,47	0,04	1,00

Model özeti

S = 4,96 R² = % 79,24 R²(adj) = % 73,01 R²(pred) = % 55,78

İndirgenmiş model özeti

S = 0,17 R² = % 99,97 R²(adj) = % 99,96 R²(pred) = % 99,95

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	17,05	1,23	13,86	0,00	
pH	8,03	0,82	7,19	0,00	1,00
Co (mM)	-3,21	0,82	-3,94	0,00	1,00
m (g)	2,94	0,85	3,60	0,01	1,00
pH*pH	-1,16	0,80	-1,46	0,06	1,02
Co (mM)*Co (mM)	1,02	0,80	1,28	0,01	1,02
m (g)*m (g)	-2,63	0,80	-3,31	0,01	1,02
pH*Co (mM)	-2,19	1,07	-2,05	0,04	1,00
pH*m (g)	1,20	1,07	1,12	0,27	1,00
Co (mM)*m (g)	-1,32	1,07	-1,24	0,03	1,00

Model özeti

S = 4,26 R² = % 83,10 R²(adj) = % 78,03 R²(pred) = % 63,87

İndirgenmiş model özeti

S = 0,86 R² = % 99,14 R²(adj) = % 98,92 R²(pred) = % 98,38

(c)

Katsayıların bir fonksiyonu olarak indirgenmiş modele göre metal adsorpsiyon verimleri (%) ile faktörler arasındaki ilişkiyi veren ikinci derece denklemler sırasıyla Eşitlik (3.25), (3.26) ve (3.27)'de verildi.

$$R (\%) = 58,56 + 21,71 \text{ pH} - 6,06 \text{ Co} + 5,19 \text{ m} - 8,02 \text{ pH} * \text{pH} - 1,00 \text{ Co} * \text{Co} - 7,45 \text{ m} * \text{m} - 3,21 \text{ pH} * \text{Co} + 3,15 \text{ pH} * \text{m} \quad (3.25)$$

$$R (\%) = 46,84 + 24,23 \text{ pH} - 10,08 \text{ Co} + 4,12 \text{ m} - 4,12 \text{ pH} * \text{pH} - 6,46 \text{ m} * \text{m} - 6,79 \text{ pH} * \text{Co} + 3,43 \text{ pH} * \text{m} - 2,56 \text{ Co} * \text{m} \quad (3.26)$$

$$R (\%) = 54,48 + 28,14 \text{ pH} - 6,99 \text{ Co} + 5,14 \text{ m} - 6,57 \text{ pH} * \text{pH} - 6,64 \text{ m} * \text{m} - 3,88 \text{ pH} * \text{Co} + 4,18 \text{ pH} * \text{m} - 0,51 \text{ Co} * \text{m} \quad (3.27)$$

Şekil 3.41, 3.42 ve 3.43 ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ ile Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimine ait normal olasılık grafikleri, histogram grafikleri ve fit değeri ile gözlem sırasına karşı çizilen nokta grafiklerini içermektedir. Tahmin edilen bağımlı değişken değerleri ve tahmin hataları arasındaki varsayım ifadesinin görsel bir incelemesini sağlayan artık grafiklerinden ve histogram ile nokta grafiklerinden izlenen normal dağılım ve rastgele noktalar artıklarının birbiriyle ilişkili olmadığı sonucunu ortaya koydu.

Deney parametrelerinin yanıtlar üzerindeki etkisinin incelenmesi için aynı anda iki faktör ile yanıt arasındaki ilişkinin anlaşılmasına yardımcı olan grafikler Şekil 3.44, 3.435 ve 3.46'da sırasıyla ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için verildi. Buna grafiklerden pH ve m parametrelerinin metal giderim verimi üzerine olan pozitif etkisi ile Co 'ın negatif etkisi görülmektedir.

Metal çözeltisi pH değerinin artması adsorbanların sahip olduğu fonksiyonel grupların iyonlaşmasına ve yüzeyde daha fazla negatif yük yoğunluğunun oluşmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda da yüzeylerin katyonlara olan afinitesi artmaktadır. Adsorpsiyon için adsorban-adsorbatın etkileşiminin sağlanması ve yeterli aktif yüzeyin bulunabilmesi için optimum adsorban miktarının belirlenmesi önem taşımaktadır. Yüzey grafikleri incelendiğinde 0,300 g ile en yüksek giderim verimine ulaşıldığı görülmektedir. Metal çözeltilerinin başlangıç derişimi adsorbanın kapasitesi dikkate alındığında giderim verimi için önemli bir faktördür.

Adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaştığı derişimlerden sonra ortamda serbest metal miktarı artacağından giderim verimi azalmaktadır.

Tablo 3. 17. M-ZÇ ile a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	26,08	1,09	23,96	0,00	
pH	9,36	0,72	12,96	0,00	1,00
Co (mM)	-5,61	0,72	-7,77	0,00	1,00
m (g)	2,88	0,72	3,98	0,00	1,00
pH*pH	-4,31	0,70	-6,13	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	2,04	0,70	2,90	0,00	1,02
m (g)*m (g)	-3,05	0,70	-4,61	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-3,24	0,94	-1,47	0,04	1,00
pH*m (g)	0,90	0,94	0,95	0,34	1,00
Co (mM)*m (g)	-2,50	0,94	-2,65	0,01	1,00
<u>Model özeti</u>					
S = 3,77 R ² = % 91,50 R ² (adj) = % 88,96 R ² (pred) = % 81,80					
<u>İndirgenmiş model özeti</u>					
S = 0,64 R ² = % 99,72 R ² (adj) = % 99,65 R ² (pred) = % 99,47					
(a)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	27,81	1,34	20,78	0,00	
pH	10,57	0,89	11,90	0,00	1,00
Co (mM)	-6,73	0,89	-7,58	0,00	1,00
m (g)	3,67	0,89	4,14	0,00	1,00
pH*pH	-4,16	0,86	-4,81	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	-0,07	0,86	-0,09	0,93	1,02
m (g)*m (g)	-4,47	0,86	-5,17	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-5,57	1,16	-4,80	0,00	1,00
pH*m (g)	0,73	1,16	0,63	0,03	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,45	1,16	-0,39	0,04	1,00
<u>Model özeti</u>					
S = 4,64 R ² = % 90,50 R ² (adj) = % 87,66 R ² (pred) = % 79,68					
<u>İndirgenmiş model özeti</u>					
S = 0,07 R ² = % 100,00 R ² (adj) = % 100,00 R ² (pred) = % 100,00					
(b)					
Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	34,95	1,40	17,81	0,00	
pH	12,65	0,93	13,61	0,00	1,00
Co (mM)	-5,09	0,93	-5,57	0,00	1,00
m (g)	2,61	0,93	2,81	0,00	1,00
pH*pH	-1,24	0,91	-1,37	0,02	1,02
Co (mM)*Co (mM)	2,04	0,91	2,25	0,03	1,02
m (g)*m (g)	-2,94	0,91	-3,25	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-3,10	1,21	-2,55	0,01	1,00
pH*m (g)	0,76	1,21	0,62	0,03	1,00
Co (mM)*m (g)	0,15	1,21	0,13	0,90	1,00
<u>Model özeti</u>					
S = 4,85 R ² = % 89,25 R ² (adj) = % 86,02 R ² (pred) = % 77,00					
<u>İndirgenmiş model özeti</u>					
S = 0,11 R ² = % 99,99 R ² (adj) = % 99,99 R ² (pred) = % 99,99					
(c)					

Tablo 3. 18. R-M-ZÇ ile a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için ANOVA sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	58,56	2,48	23,62	0,00	
pH	27,71	1,65	16,85	0,00	1,00
Co (mM)	-6,06	1,65	-3,68	0,01	1,00
m (g)	5,19	1,65	3,16	0,01	1,00
pH*pH	-8,02	1,60	-5,01	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	-1,00	1,60	-0,62	0,04	1,02
m (g)*m (g)	-7,45	1,60	-4,65	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-3,21	2,15	-1,50	0,03	1,00
pH*m (g)	3,15	2,15	1,46	0,04	1,00
Co (mM)*m (g)	-0,49	2,15	-0,23	0,83	1,00

Model özeti

S = 8,59 R² = % 92,19 R²(adj) = % 89,85 R²(pred) = % 83,29

İndirgenmiş model özeti

S = 0,34 R² = % 99,99 R²(adj) = % 99,98 R²(pred) = % 99,97

(a)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	46,84	2,69	17,15	0,00	
pH	24,23	1,79	13,55	0,00	1,00
Co (mM)	-10,08	1,79	-5,64	0,00	1,00
m (g)	4,12	1,79	2,31	0,03	1,00
pH*pH	-4,12	1,74	-2,37	0,02	1,02
Co (mM)*Co (mM)	0,78	1,74	0,45	0,66	1,02
m (g)*m (g)	-6,46	1,74	-3,67	0,01	1,02
pH*Co (mM)	-6,79	2,34	-2,91	0,01	1,00
pH*m (g)	3,43	2,34	1,47	0,04	1,00
Co (mM)*m (g)	-2,56	2,34	-1,10	0,02	1,00

Model özeti

S = 9,34 R² = % 89,32 R²(adj) = % 86,12 R²(pred) = % 77,19

İndirgenmiş model özeti

S = 0,75 R² = % 99,92 R²(adj) = % 99,90 R²(pred) = % 99,88

(b)

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	T-Değeri	P-Değeri	VIF
Sabit	54,48	2,44	22,33	0,00	
pH	28,14	1,62	17,35	0,00	1,00
Co (mM)	-6,99	1,62	-4,31	0,00	1,00
m (g)	5,14	1,62	3,17	0,01	1,00
pH*pH	-6,57	1,58	-4,17	0,00	1,02
Co (mM)*Co (mM)	-0,11	1,58	-0,07	0,94	1,02
m (g)*m (g)	-6,64	1,58	-4,21	0,00	1,02
pH*Co (mM)	-3,88	2,12	-1,83	0,04	1,00
pH*m (g)	4,18	2,12	1,97	0,03	1,00
Co (mM)*m (g)	0,51	2,12	0,24	0,01	1,00

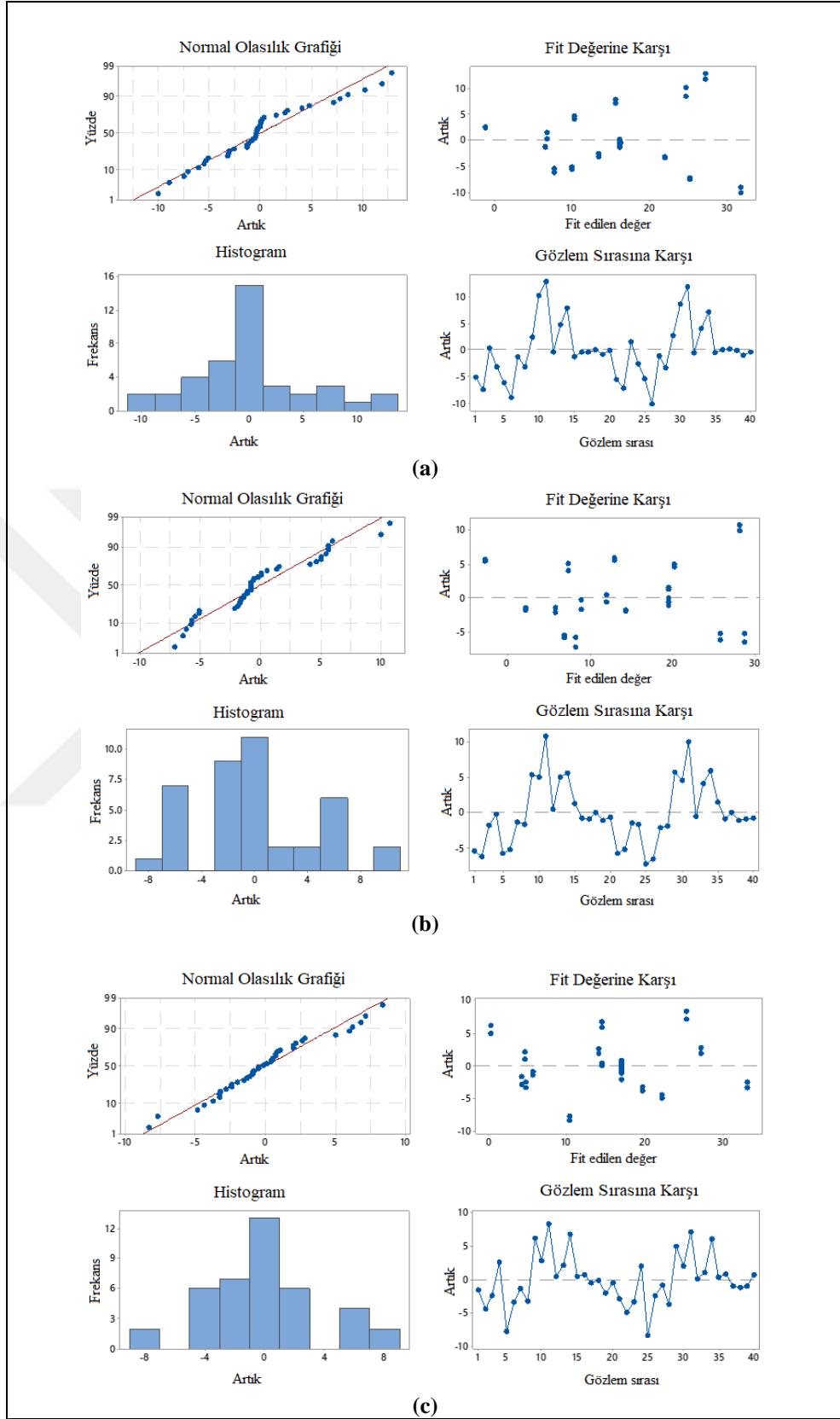
Model özeti

S = 8,47 R² = % 92,49 R²(adj) = % 90,23 R²(pred) = % 83,93

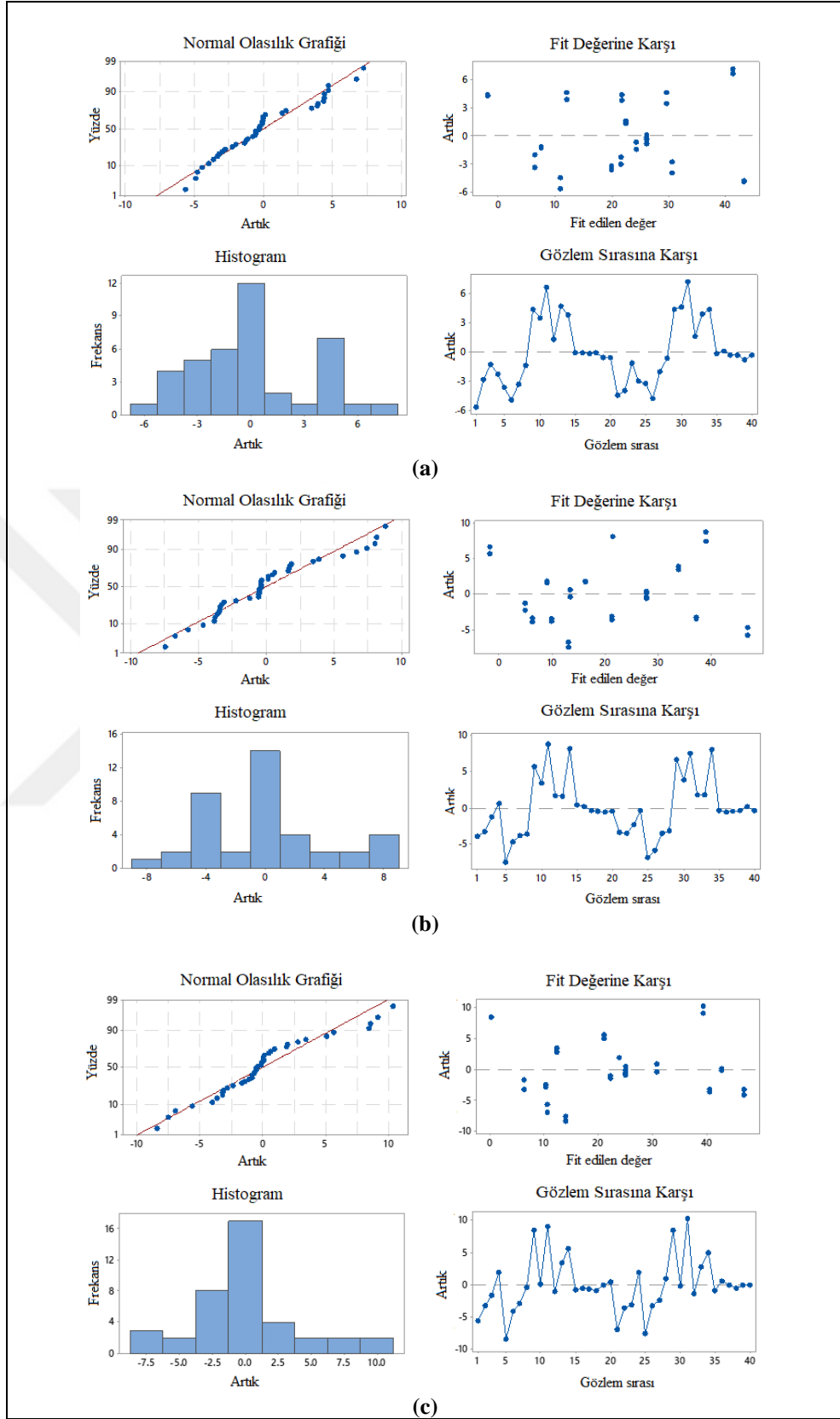
İndirgenmiş model özeti

S = 0,11 R² = % 100,0 R²(adj) = % 100,0 R²(pred) = % 100,0

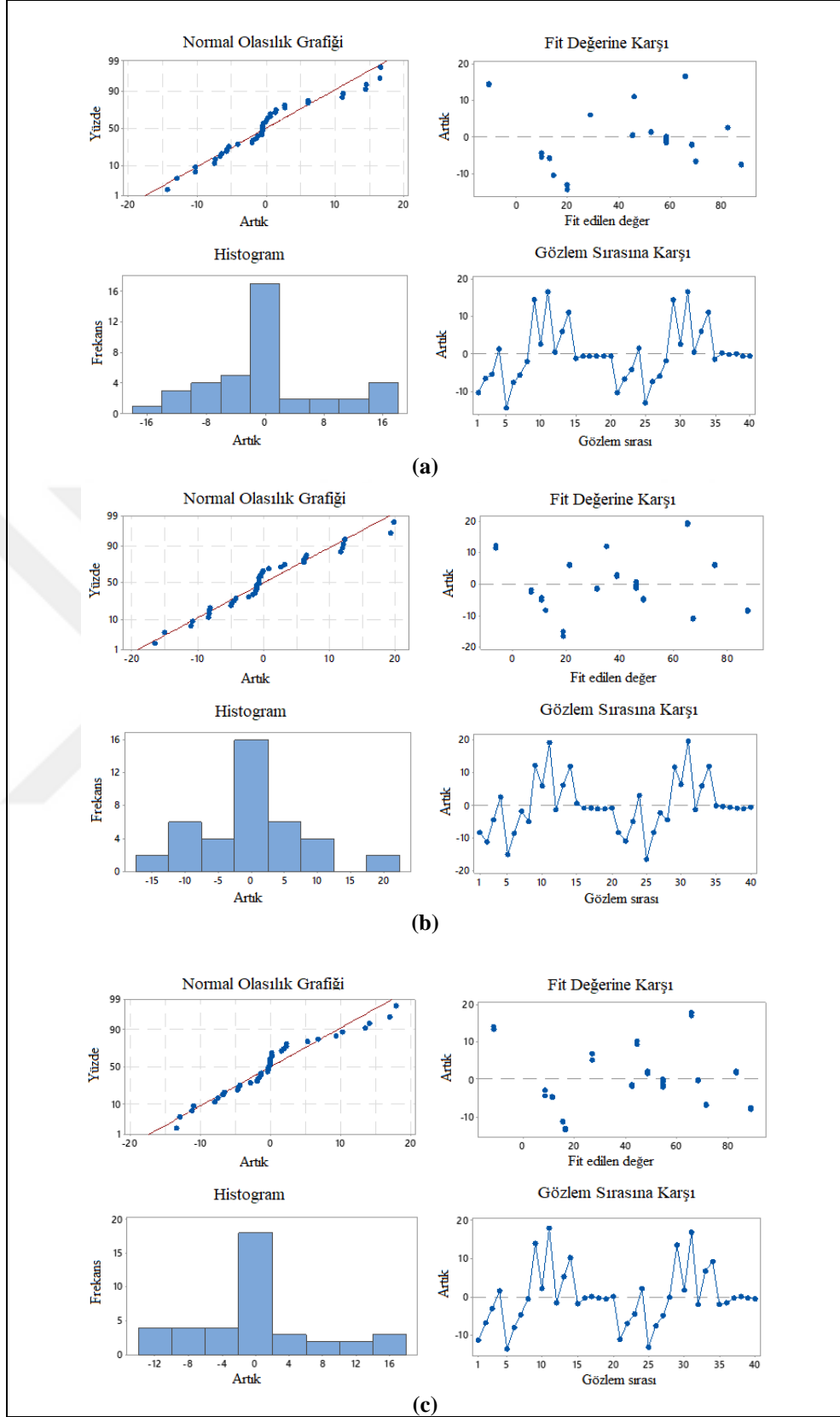
(c)



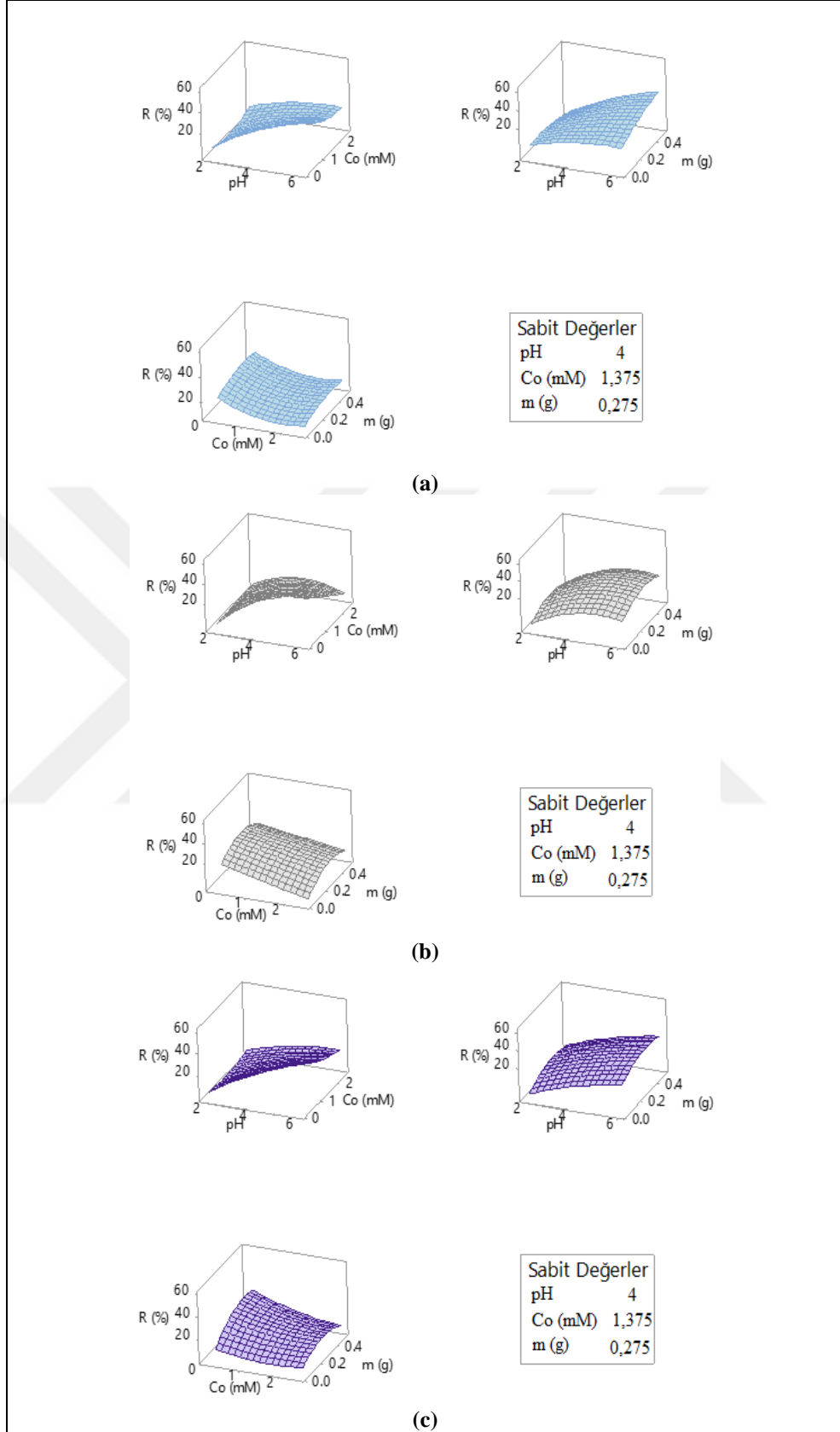
Şekil 3. 41. ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri



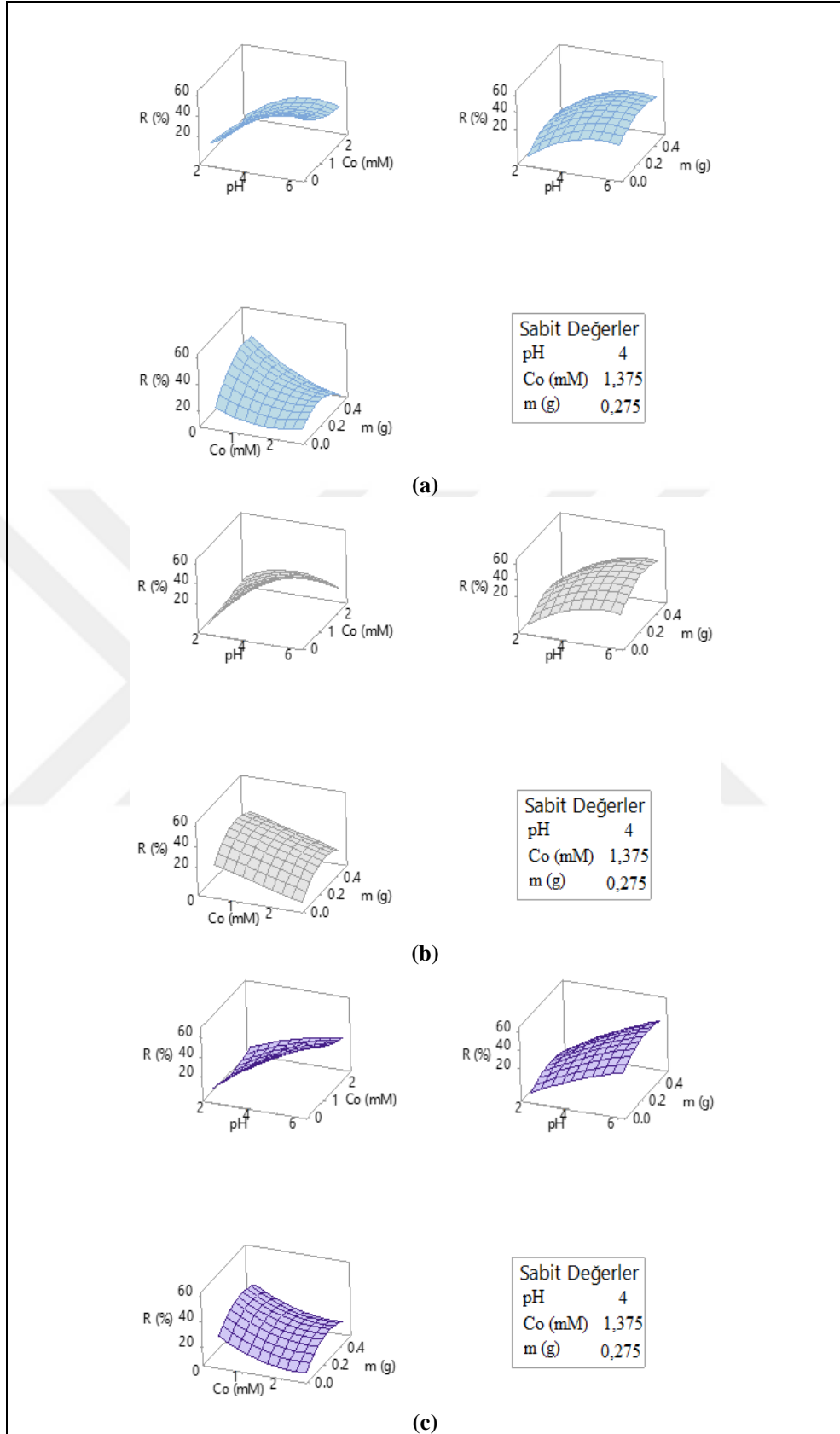
Şekil 3. 42. M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri



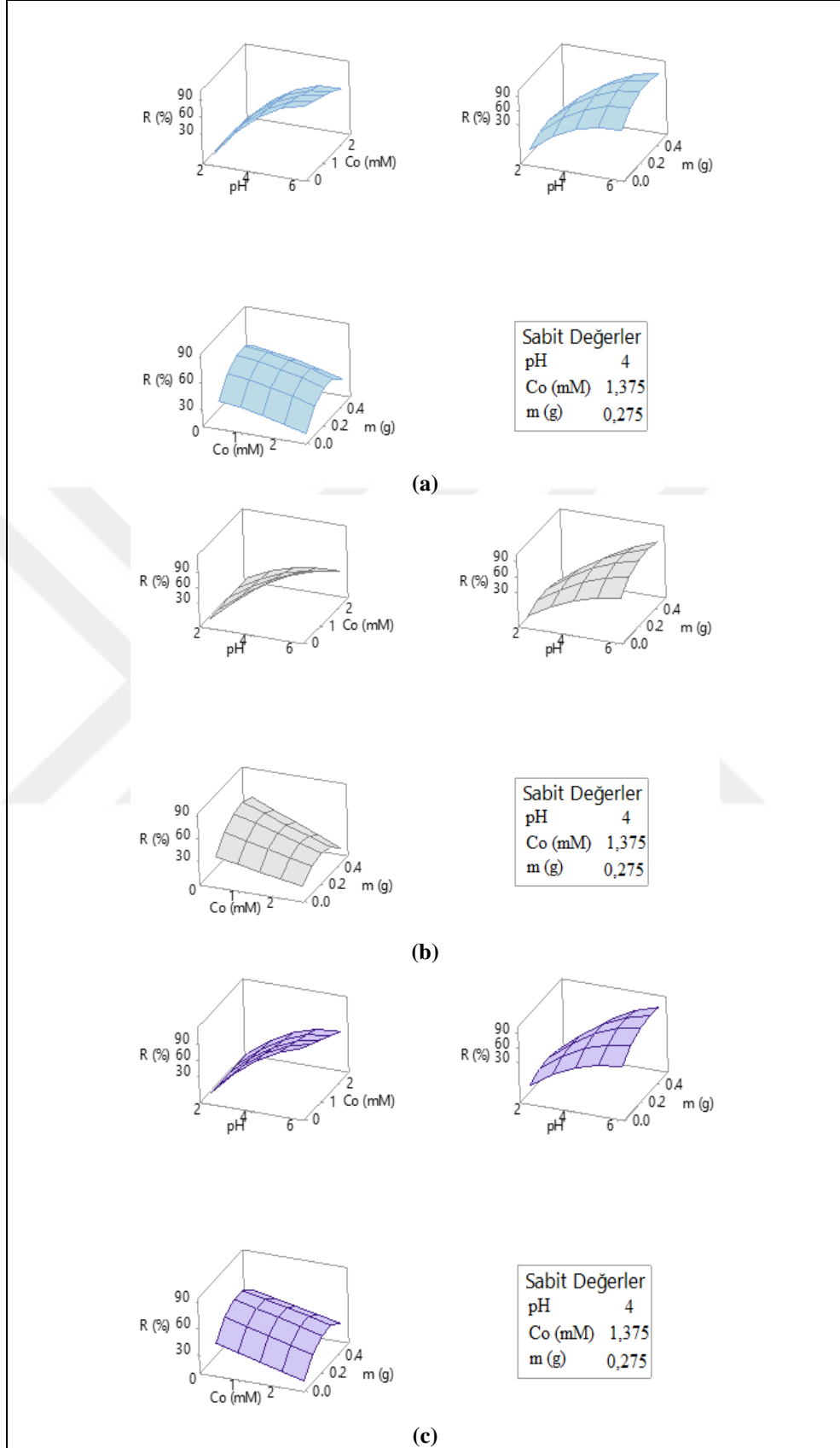
Şekil 3. 43. R-M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon artık grafikleri



Şekil 3. 44. ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri



Şekil 3. 45. M-ZÇ ile (a) Cu²⁺, (b) Pb²⁺, (c) Zn²⁺ iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri



Şekil 3. 46. R-M-ZÇ ile (a) Cu^{2+} , (b) Pb^{2+} , (c) Zn^{2+} iyonlarının giderimi için adsorpsiyon yanıt yüzey grafikleri

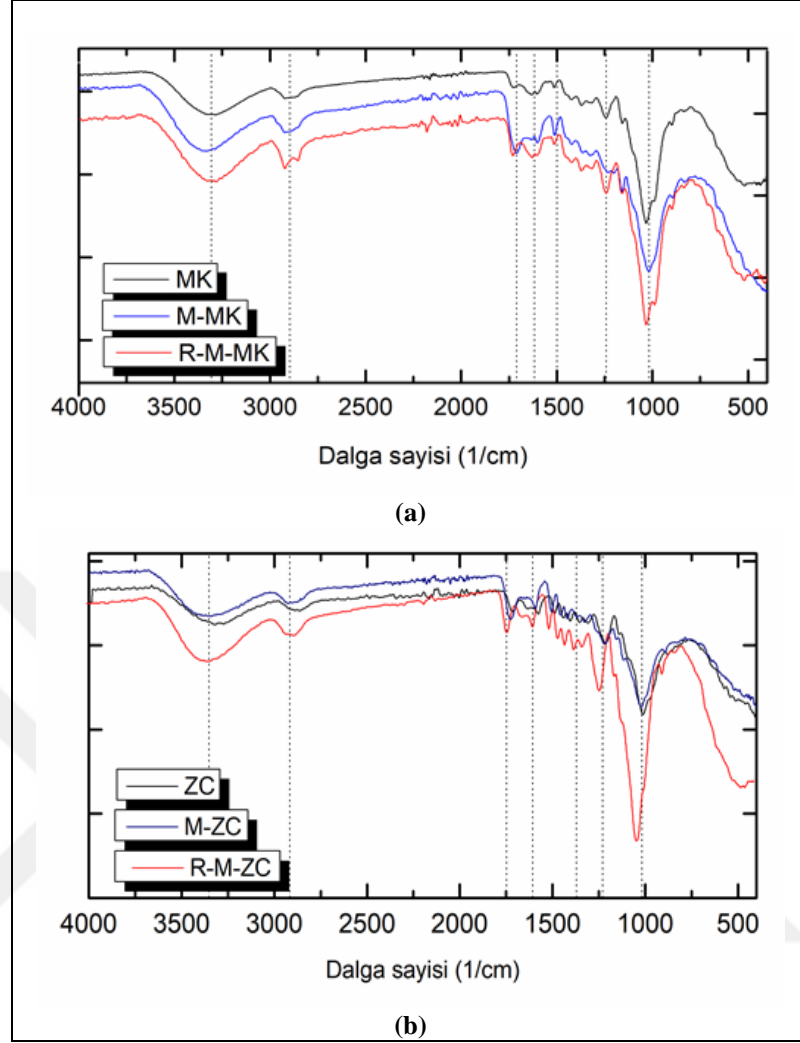
Elde edilen verilere göre, RSM ile belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları ZÇ ve M-ZÇ için pH: 5,7, C₀: 0,30 mM, m: 0,250 g; R-M-ZÇ için pH: 5,4, C₀: 0,30 mM, m: 0,300 g olarak belirlendi. Bu koşullarda modellerden tahmin edilen / deneysel elde edilen metal giderim yüzdeleri ve standart sapmaları; ZÇ için %Cu²⁺ 38,22±0,37 / 39,59±0,25, %Pb²⁺ 35,98±0,17 / 36,12±0,98 ve %Zn²⁺ 37,69±0,86 / 38,35±0,74; M-ZÇ için %Cu²⁺ 53,08±0,11 / 54,11±0,22, %Pb²⁺ 52,21±0,29 / 53,01±0,48 ve %Zn²⁺ 56,92±0,64 / 56,01±0,61; R-M-ZÇ için %Cu²⁺ 94,71±0,35 / 93,63±0,56, %Pb²⁺ 100,00±0,75 / 98,79±0,04 ve %Zn²⁺ 98,56±0,11 / 97,64±0,22 olarak belirlendi (N= 3). Bu sonuçlar, tahmin edilen ve deneysel sonuçların iyi bir uyuma sahip olduğunu gösterdi.

3.5. Adsorban Karakterizasyonu

3.5.1. FTIR analizi

Modifikasyondan sonra adsorban üzerinde meydana gelen değişikliklerin ve fonksiyonel grupların tanımlanması ile adsorbat-adsorban arasında gerçekleşebilecek olası etkileşimlerin belirlenmesi için FTIR analizi ile karakterizasyon yapıldı. MK, M-MK ve R-M-MK için FTIR spektrumu Şekil 3.47 (a)'da; ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için Şekil 3.47 (b)'de verildi.

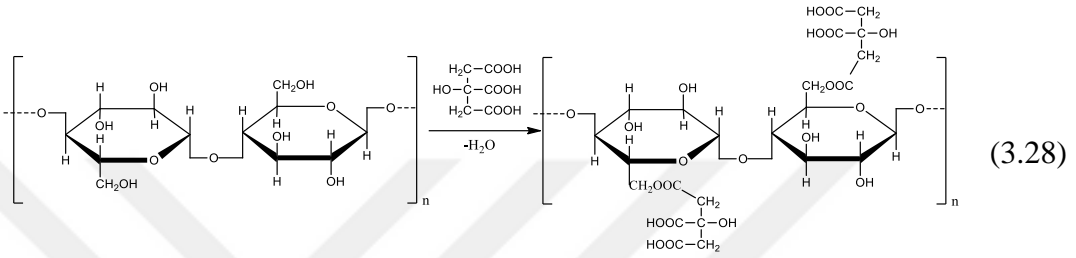
Şekil 3.47 (a)'da 3308,59 ve 3345,52 cm⁻¹'deki geniş bant, O-H gerilme bandına atfedilmiştir ve gözlemlenen piklerin hidroksil gruplarını temsil ettiği bilinmektedir. Bu hidroksil içeren yapılar fenoller, alkoller ve karboksilik bileşikleridir. Sırasıyla 2896,59 ve 2893,56 cm⁻¹'deki pik C-H gerilme titreşimidir. 1750-1600 cm⁻¹'deki ve 1731,72 cm⁻¹ bandında gözlemlenen pikler aldehit, ester ve keton gibi organik grupların sahip olduğu C=O bağ yapısını temsil etmektedir. Karboksilik asit (COOH) pikleri 1713,15 cm⁻¹'de ve iyonize karboksil ise (COO-) 1629,62 cm⁻¹'de görülebilir. (a)'da 1030,25 cm⁻¹'deki güçlü pik, polisakkarit varlığını doğrulamaktadır (Zhu ve diğ., 2008; Hazzaa ve Hussein, 2015). Yine (b)'de 1026,53 cm⁻¹'deki güçlü pik, asitler, alkoller, fenoller ve eter ve/veya ester gruplarında C-O-C titreşimi ile ilişkilidir. Hidroksil, karboksil ve aromatik bileşiklerin varlığı, ham adsorbanların lignoselülozik yapısının kanıtıdır (Hazzaa ve Hussein, 2015).



Şekil 3. 47. (a) MK, M-MK ve R-M-MK için, (b) ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için FTIR spektrumları

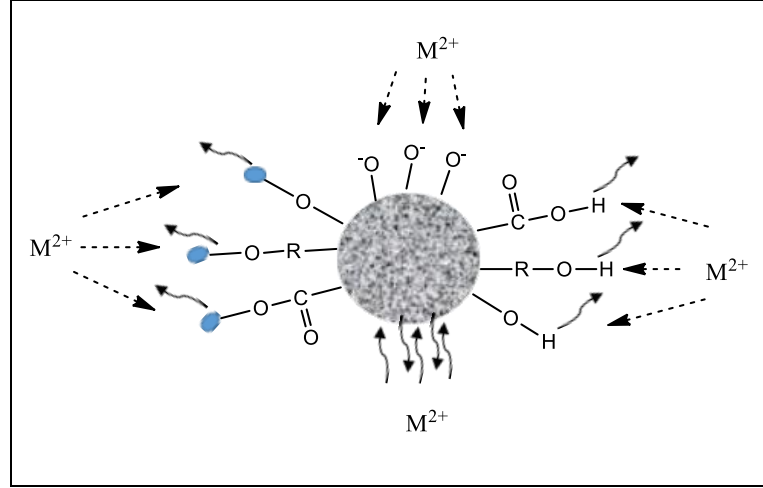
Ham malzeme ile karşılaştırıldığında, O-H ve polisakkarit C–O piklerindeki artış ve yüksek bir dalga sayısına kayma, bilyalı öğütmenin ağır etkisi altında ana zincirlerde moleküller arası ve moleküller arası hidrojen bağlarının kırıldığını ve selüloz yapısının ve serbest hidroksil grupları ile polisakkarit içeriğinin arttığını göstermiştir. Bu, lignoselülozik malzemenin fonksiyonel gruplarının, mekanik etki ile birlikte açığa çıktığını gösterir. Şekil 3.47 (a) ve (b)'de R-M-MK ve R-M-ZÇ için spektrumlar incelendiğinde, sırasıyla $1030,25 \text{ cm}^{-1}$ ve $1026,53 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında C-O-C gerilme titreşimlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum sitrik asit ve malzemelerin esterleşmesi sonucu ortaya çıkan karbonil ve ester gruplarının bağ uzunluğunun titreşimsel değişimine karşılık gelir.

Ayrıca, 1250 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik, atıkların hidroksil gruplarının sitrik asidin karboksil gruplarına başarıyla bağlandığını gösterir (Mpatani ve diğ., 2020). Mekanik etki ile malzemenin iç enerjisinin artması, hidrojen bağlarının stabilitesinin zayıflaması ve böylece aktivitesinin artması ile reaktifler arasındaki reaksiyonların desteklendiği görülebilir. Bu gözlemler ile yapısal bozulma, bağ kırılması ve katıların kristallindeki azalma ile ham malzemeler ile sitrik asit arasında bir esterleşme olduğu belirlenmiştir (Eşitlik 3.28) (Zhu ve diğ., 2008; Hu ve diğ., 2014).



Ayrıca tüm adsorpsiyon deneylerinde, özellikle M-MK, R-M-MK, R-M-ZÇ adsorbanları üzerine Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu sonrasında çözelti pH'ının düştüğü fark edildi. Çözelti pH'ındaki düşüş, H^+ iyonlarının bu adsorbanların yüzeyinden çözeltilere salınmasına, metal katyonlarının ise ters yönde değiştirilmesine ve iyon değişim mekanizmasına atfedildi (Leyva-Ramos ve diğ., 2005). Bu sonuçlar, M-MK, R-M-MK, R-M-ZÇ adsorbanları için elde edilen pozitif $\Delta S^\#$ değerleri (sırasıyla 0,24, 0,17 ve 0,20 kJ/mol.K) ve hesaplanan E_a değerleri ile ($> 40 \text{ kJ/mol}$) birlikte değerlendirildiğinde adsorpsiyon işleminin disosiyatif olduğu ve adsorpsiyon mekanizmasında elektrostatik etkileşimler, yüzey kompleklesmesi ve iyon değişiminin sorumlu olduğu sonucu elde edildi (Leyva-Ramos ve diğ., 2005; Eren ve diğ., 2010; Allahdin ve diğ., 2014).

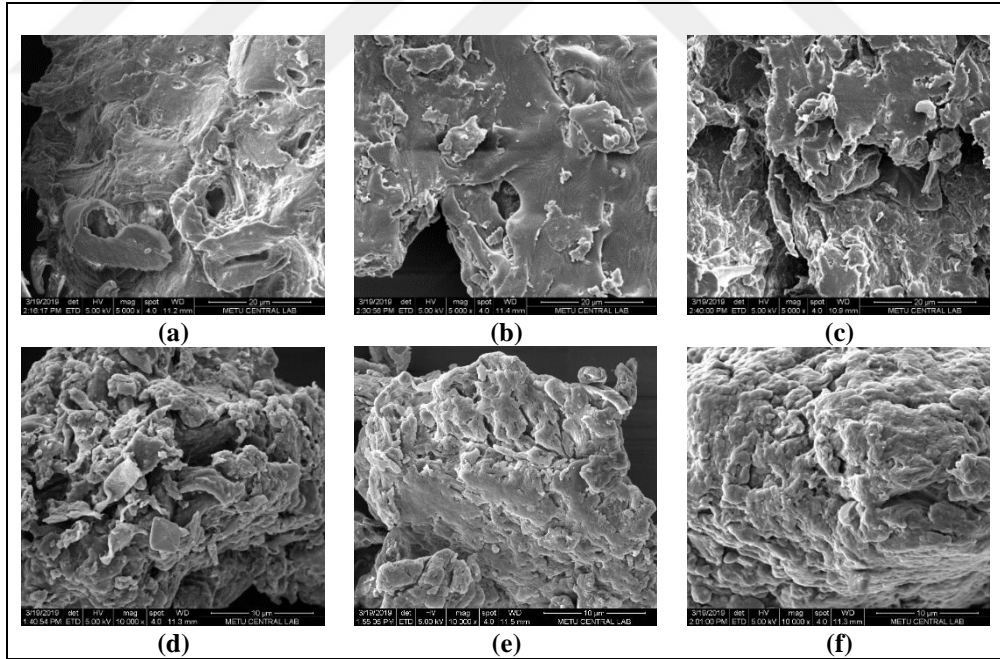
$\Delta S^\#$ değerleri MK, ZÇ ve M-ZÇ adsorbanları ve tüm metal katyonları için incelendiğinde elde edilen negatif değerler (sırasıyla -0,04, -0,05 ve -0,08 kJ/mol.K) adsorban yüzeyindeki elektrostatik etkileşimleri ve asosiyatif mekanizmayı; hesaplanan E_a değerleri ($< 40 \text{ kJ/mol}$) Van der Waals gibi zayıf fiziksel etkileşimleri ve adsorpsiyonu ifade eder (Şekil 3.48) (Ihsanullah ve diğ., 2016; Maneechakr ve Karnjanakom, 2017). Farklı ağır metallerin farklı biyosorbentler üzerine adsorpsiyonu için literatürde benzer sonuçlar bildirilmiştir (Volesky, 2003; Leyva-Ramos ve diğ., 2005; Yang ve diğ., 2019).



Şekil 3. 48. Adsorban yüzeyinde olası ağır metal giderim mekanizması

3.5.2. SEM ve BET analizleri

Ham ve modifikasyon ile elde edilen adsorban örneklerinin SEM mikrografları Şekil 3.49'da verilmiştir.



Şekil 3. 49. (a) MK, (b) M-MK, (c) R-M-MK, (d) ZÇ, (e) M-ZÇ, (f) R-M-ZÇ için SEM mikrografları

Mekanokimyasal etkinin, katı bir iskeletin yeniden yapılanmasına yol açan ve malzemenin gözenekli yapısı üzerindeki etkisini gösteren SEM görüntüleri Şekil 3.49'da görülmektedir.

Bilyalı öğütmenin neden olduğu çarpışma, sürtünme veya diğer mekanik kuvvetlerin neden olduğu iç enerji artışı ile azaltılmış parçacık boyutu, düzenlenmiş yapı, artmış yüzey alanı ve düzleşen kompleks yüzey yapısı görülmektedir. Malzemenin stabil supramoleküler yapısının boyutunun küçültülmesi veya imha edilmesi ve kristal yapının tahrip edilmesi reaktiflere kolay erişilmesini sağlamıştır (Hu ve diğ., 2014). Ancak bir reaktifle mekanokimyasal modifikasyon durumunda, kısmen tahrip olmuş yüzeyin kısmi aglomerasyonundan kaynaklanan bir yüzey yapısı da ortaya çıkmıştır. Mekanokimyasal uygulama ile yüzey alanındaki artışla birincil gözenekliliğin kısmi tahrip edilmesinden kaynaklanmış olabilecek gözenek çapında bir azalma vardır (Khalameida ve diğ., 2017).

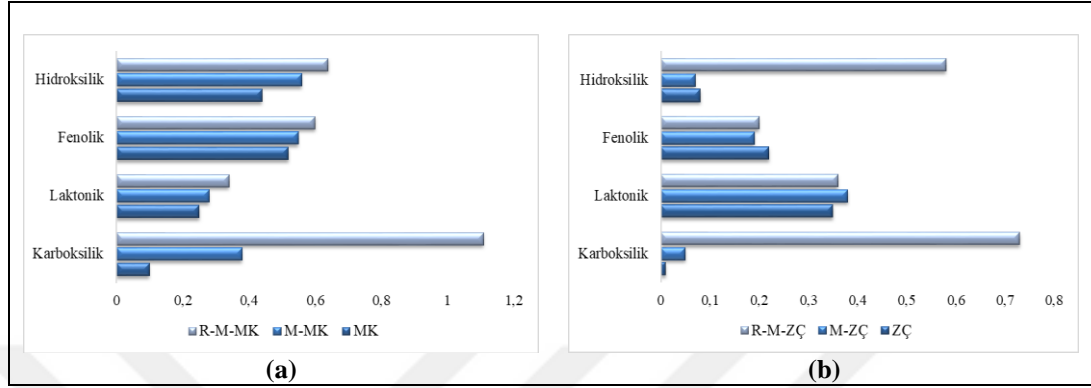
Mekanokimyasal modifikasyon ile BET analizi sonuçlarına göre, MK yüzey alanı 2,70'den 5,14 m²/g'ye yükselirken, gözenek çapı 31,35'den 21,22 °A'ya düşmüştür.

Reaktifli mekanokimyasal modifikasyon ile yüzey alanı 3,146 m²/g'ye çıkarken gözenek çapı 28,16 °A'ya düşmüştür. Bu yüzey özellikleri, FTIR analizlerinin sonuçları ile birlikte, MK için yüzey gözenekliliğinin adsorpsiyonda daha fazla sorumlu olduğunu, modifiye edilmiş malzemelerde yüzeydeki fonksiyonel grupların sorumlu olduğunu desteklemektedir.

BET analizleri yüzey alanı değerleri ZÇ, M-ZÇ ve R-M-ZÇ için sırasıyla 1,40, 4,74 ve 4.16 m²/g olarak belirlenmiştir. Gözenek çapları ise sırasıyla 28,14, 20,54, 25,19 °A olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, mekanik enerjiyle iç enerjideki artışın, hidrojen bağının stabilitesindeki azalmanın, kristal yapının tahrip edilmesinin ve genişlemiş yüzey alanının yapının reaktiflere daha açık olmasına neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, modifikasyondan önce -200 µm olan materyal parçacık büyüklüğünün, modifikasyondan sonra -75 µm olduğu belirlenmiştir.

3.5.3. Boehm analizi

Adsorbanların asidik ve bazik bölgelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan Boehm analizi sonuçları Şekil 3.50'de meq/g olarak verildi.



Şekil 3. 50. (a) MK, M-MK ve R-M-MK, (b) ZÇ, (b) M-ZÇ ve R-M-ZÇ için Boehm analiz sonuçları

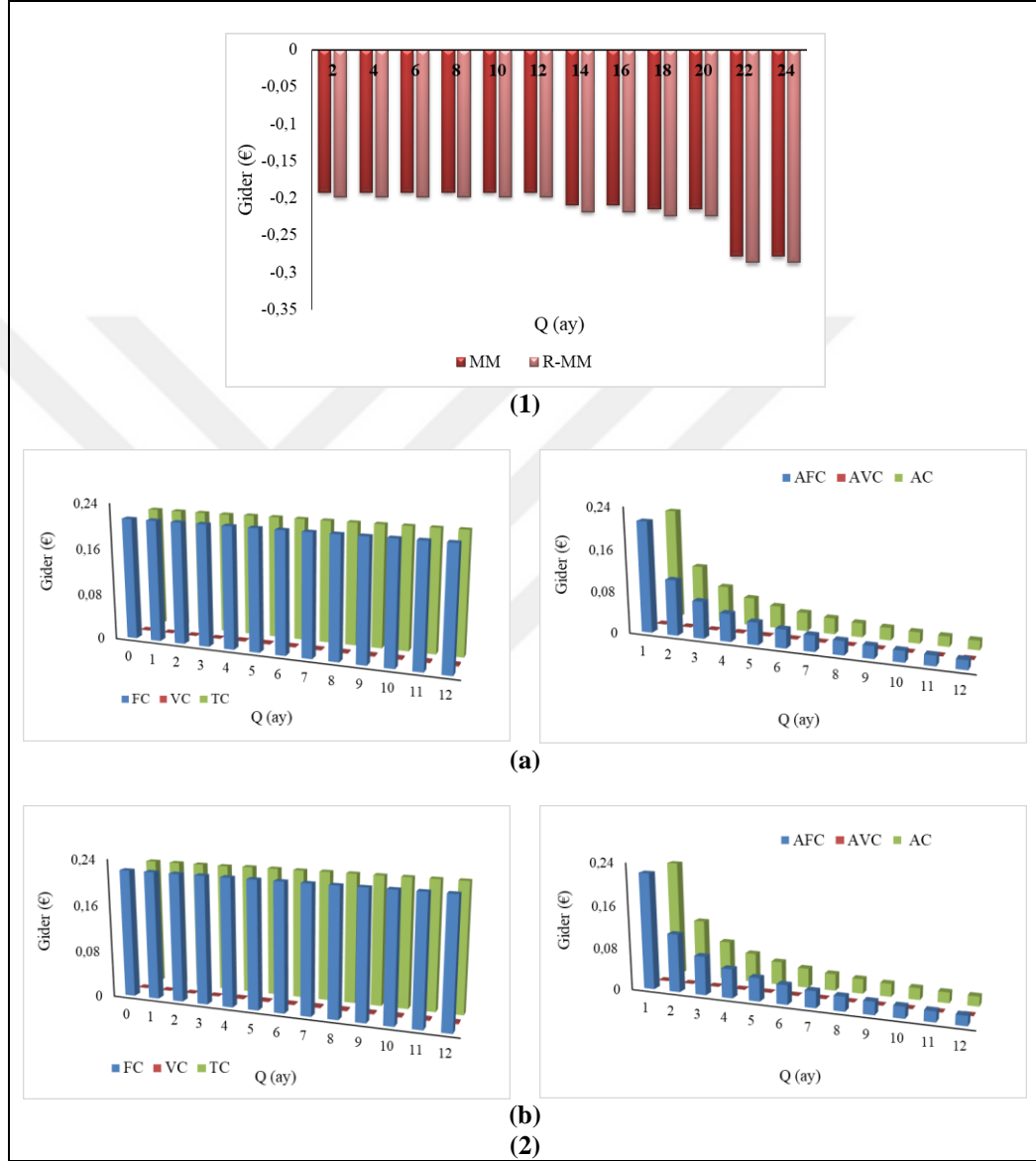
Bu yöntemde NaOH karboksilik, fenolik ve laktonik grupları nötralize eder; Na_2CO_3 karboksilik ve laktonik grupları nötralize eder; ve NaHCO_3 sadece karboksilik grupları nötralize eder. Bu sonuçlar incelendiğinde, malzemelerin yapısındaki toplam asit bölgelerinin oranının, bazik bölgelere kıyasla daha fazla olduğu ve yüzeylerinin asidik olduğu görülmektedir. Ayrıca asidik bölgeler, malzemelerin modifikasyonu sonrasında artmıştır. Bu durum yapıya bağlanan ve modifikasyon işlemleri sırasında artan karboksilik sahaları ile açıklanabilir.

Malzemelerin yüzey yükü, adsorbanlara karşı davranışlarını göstermek açısından önemlidir ve sulu çözeltilerdeki metal katyonları bu asidik bölgelerde adsorbe edilebildiğinden, asidik bölgelerin varlığı ve miktarı adsorpsiyon etkinliği hakkında bilgi sağlar. Grafiklerde, adsorpsiyon sürecinde etkili olan gruplardan biri olan karboksilik grupların sayısında açıkça bir artış görülmüştür. Bu sonuçlar pH_{pzc} çalışmalarından elde edilen veriler ile de uyumludur (Contescu ve diğ., 1997; Tsechansky ve Graber, 2014; Pongener ve diğ., 2015).

3.6. Maliyet Analizi

Uygulanan modifikasyon yöntemlerinin finansal değerlendirmesi yapıldı.

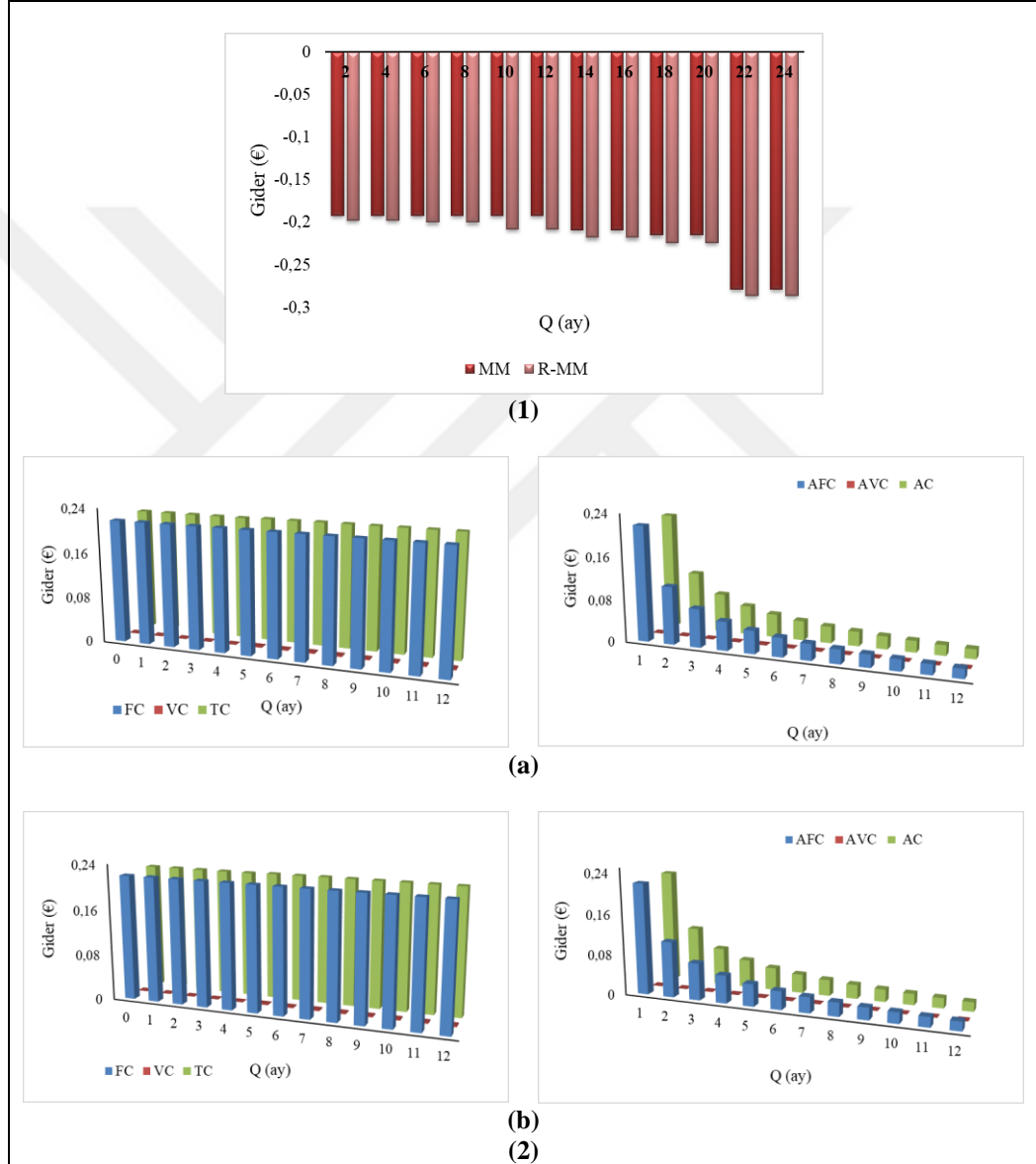
Nakit akış ile alternatif seçim yöntemi sonuçları MK ve ZÇ için sırasıyla Şekil 3.51 ve 3.52'de verildi. Maliyet analizi için nakit akışı ve alternatif seçim modelleri çalışma süresi iki yıl alınarak ve reaktif ile elektrik tüketimi dışında kalan dış etkiler hesaplamalarda sabit tutarak incelendi.



Şekil 3. 51. MK için (1) nakit akış ve (2) (a) reaktifsiz (MM) ve (b) reaktifli (R-MM) mekanokimyasal modifikasyon için alternatif seçim yöntemi ve sonuçları

İncelenen süreler dikkate alındığında, artan faiz oranlarının giderler üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. Şekil 3.51 ve 3.52 (1)'deki negatif eğimden, uygulanan yöntemlerin maliyeti dönemlere göre artan faiz oranlarıyla arttığı sonucu elde edildi.

Bunun yanında bu maliyetin çok yüksek olmadığı, 10 g için 0,20-0,25 € seviyesinde olduğu ve yöntemlerde kullanılan reaktifli modifikasyonun biraz daha yüksek bir maliyetle sonuçlandığı belirlendi. Alternatif seçim yöntemi kullanılarak, uygulanan yöntemlerin toplam maliyetleri sabit (FC), değişken (VC) ve marjinal (TC) maliyetlerin toplamına göre belirlenmiş ve ortalamaları (AFC, AVC, AC) hesaplanmıştır.



Şekil 3. 52. ZÇ için (1) nakit akış ve (2) (a) reaktifsiz (MM) ve (b) reaktifli (R-MM) mekanokimyasal modifikasyon için alternatif seçim yöntemi ve sonuçları

Şekil 3.51 ve 3.52 (2)'de gösterildiği gibi, R-MM için biraz daha yüksek olmasına rağmen, her iki yöntemin toplam maliyeti neredeyse aynı olmuştur. Bu sonuçlar nakit akışı analiziyle tutarlıdır.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, her yıl büyük miktarlarda elde edilen tarımsal atık ürünlerin uygulama alanlarından biri olan ağır metal giderimi için daha düşük maliyetli ve çevre dostu bir teknoloji olarak yeni bir modifikasyon yöntemi başarıyla uygulandı. Mekanokimyasal ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyon yöntemleri, yüksek enerjili gezegensel bilyalı değirmende mısır koçanı ve zeytin çekirdeği kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen adsorbanlar Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için incelendi.

Mekanokimyasal ve reaktifli mekanokimyasal modifikasyon yöntemlerinin optimum koşulları, RSM kullanılarak belirlendi ve faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkileri ikinci dereceden model denklemleri ile tanımlandı. Elde edilen yüksek $R^2(\text{adj})$ ve R^2 değerleri deneysel sonuçlar ve tahmin edilen değerler arasında yüksek bir korelasyon olduğunu ve deneysel verilerin tahmini için modellerin uygulanabilir olduğunu gösterdi.

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} giderim çalışmaları klasik tek değişkenli yöntem ile tüm adsorbanlar için incelendi ve ham malzemeler ile karşılaştırılarak modifikasyon yöntemlerinin performansı değerlendirildi. Adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için sözde ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu belirlendi. Termodinamik çalışma sonuçları Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonun endotermik ve istemli bir süreç olduğunu ortaya koydu. İzoterm denge çalışmaları ile adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu ve adsorbanların yüzeyinin homojen olduğu belirlendi. Aktivasyon parametrelerinin sonuçları ile adsorpsiyon için gerekli olan enerji bariyeri ve endotermik süreç doğrulandı.

Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarından, pH bağımlı adsorpsiyon işleminin desorpsiyonu için asidik ortamın gerekli olduğu belirlendi. Üçlü metal sisteminde giderim verimleri, metal iyonları arasındaki rekabet nedeniyle tekli sisteme kıyasla daha düşük değerlerde elde edildi.

Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin giderimi çalışmalarında adsorpsiyon parametrelerinin RSM ile incelenmesi sonucunda her bir adsorban ve adsorbat için en az % 99 olarak elde edilen belirleme katsayıları modellerin tahmin edebilirliğinin yüksek olduğunu ortaya koydu. Belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında modifiye adsorbanlarla ham malzemelere kıyasla daha yüksek giderim verimleri elde edildi.

FTIR, SEM, BET, Boehm ve pH_{pzc} analizleri ile adsorbanların yüzey ve kimyasal yapıları araştırılarak uygulanan modifikasyon yöntemlerinin etkileri incelendi. Mekanik etkinin malzemelerin yüzey alanını artırdığı, iç enerji artışına neden olduğu, bağların stabilitesini azalttığı ve malzemelerin aktivitesini artırarak reaktifler ile arasındaki reaksiyonları teşvik ettiği sonucuna ulaşıldı. Söz konusu değişimlerin de metal giderim verimlerini ve kapasitelerini artırdığı belirlendi.

Ayrıca laboratuvar ölçeğinde uygulanan finansal değerlendirmeler ile mekanokimyasal modifikasyon yöntemlerinin yüksek maliyetli ve fazla kimyasal tüketen işlemlere alternatif olarak kullanılabilmesi önerildi.

Elde edilen tüm sonuçlar ve yapılan değerlendirmeler ile önerilen mekanokimyasal modifikasyon yöntemleri düşük maliyetli, çevreci ve gelecek vaat eden bir teknoloji olarak önemli avantajlar sunmaktadır. Bu nedenle, bu modifikasyon yöntemlerinin benzer materyallerle yapılacak çalışmalara yeni bir bakış açısı sağlayacağı ve yeni araştırma ve uygulama alanlarının ortaya çıkacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Gawad S. A., Abdel-Aziz H. M., Removal of Ethinylestradiol by Adsorption Process from Aqueous Solutions Using Entrapped Activated Carbon in Alginate Biopolymer: Isotherm and Statistical Studies, *Applied Water Science*, 2019, **9**(75), 1-8.

Abdullah S. R. S., Rahman R. A., Mohamad A. B., Mustafa M. M, Khadum A. A. A. H., Removal of Mixed Heavy Metals by Hydroxide Precipitation, *Jurnal Kejunneraan*, 1999, **11**(2), 85-101.

Afroze S., Kanti Sen T., A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, **229**(225), 1-50.

Akbas Y. A., Yusan S., Development and Characterization of Non-treated and Chemically Modified Olive Pomace Biosorbents to Remove Ce^{3+} Ions from Aqueous Solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, **323**, 763-772.

Aljeboree A. M., Alshirifi A. N., Alkaim A. F., Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10**, 3381–3393.

Allahdin O., Wartel M. J., Mabingui J., Boughriet A., Kinetics of Divalent Metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) Adsorption onto a Modified Brick, *American Chemical Science Journal*, 2014, **4**(5), 687-705.

Al-Mobarak T., Material Properties Of Acetylated Jute-Mat Composites, M. Phil Thesis, Faculty of Engineering Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Department of Physics, Bangladesh, 2010.

Amarasinghe B. M. W. P. K., Williams R. A., Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu and Pb from Wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 2007, **132**(1-3), 299-309.

Anastopoulos I., Karamesouti M., Mitropoulos A. C., Kyzas G. Z., A Review for Coffee Adsorbents, *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **229**, 555-565.

Arslan H., Yerfistığı Kabuğunun Lindan ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2009, 258995. Asghar A., Raman A. A. A, Daud W. M. A. W., A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for optimizing Fenton Process, *The Scientific World Journal*, 2014, Article ID 869120, 1-14.

Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D., Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017, Article ID 3039817, 1-11.

Babak F., A Study of Mechanochemical Activation in Solid-state Synthesis of Advanced Ceramic Composites, Master Thesis, University of Birmingham, United Kingdom, 2010.

Bahjat N. S., Polianilin/Hindistan Cevizi Kabuğu Bazlı Adsorbanların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2018, 499509.

Bakatula E.N., Richard D., Neculita C.M., Zagury G.J., Determination of Point of Zero Charge of Natural Organic Materials, *Environmental Science and Pollution Research* **25**, 7823–7833.

Balarak D., Mahdavi Y., Survey of Efficiency Agricultural Waste as Adsorbent for Removal of P-cresol from Aqueous Solution, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2016, **10**(2), 1-11.

Baláz M., Ficeriová J., Briančin J., Influence of Milling on the Adsorption Ability of Eggshell Waste, *Chemosphere*, 2016, **146**, 458-471.

Baláz P., Achimovičová M., Baláz M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J. M., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., Gotor F. J., Kumar R. K., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskiikl A., Wiczorek-Ciurova K., Hallmarks of Mechanochemistry: from Nanoparticles to Technology, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 7571-7637.

Baláz P., Choi W. S., Fabián M., Godočíková E., Mechanochemistry in the Preparation of Advanced Materials, *Acta Montanistica Slovaca*, 2006, **11**(2), 122-129.

Balcıoğlu G., Kabak Çekirdeğinden Enzimatik Sulu Ekstraksiyon ile Yağ Eldesi ve Yanıt Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015, 392978.

Banerjee S., Chattopadhyaya M. C., Adsorption Characteristics for the Removal of a Toxic Dye, Tartrazine from Aqueous Solutions by a Low Cost Agricultural By Product, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10** (2), 1629-1638.

Banerjee D., Bhowmick P., Pahari D., Santra S., Sarkar S., Das B., Chattopadhyay K. K., Pseudo First Ordered Adsorption of Noxious Textile Dyes by Low-temperature Synthesized Amorphous Carbon Nanotubes, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructure*, 2017, **87**, 68-76.

Bas D., Boyacı I. H., Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology, *Journal of Food Engineering*, 2007, **78**(3), 836-845.

Baytar O., İğde Çekirdeği ve Kayın Ağacından Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2015, 409813.

- Belessi V., Romanos G., Boukos N., Lambropoulou D., Trapalis C., Removal of Reactive Red 195 from Aqueous Solutions by Adsorption on the Surface of TiO₂ Nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3), 836-844.
- Bezerra A. B., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escaleir L. E., Response Surface Methodology (RSM) as a Tool for Optimization in Analytical Chemistry, *Talanta*, 2008, **76**(5), 965-977.
- Bingöl İ. S., Kitosan Partikül İle Atık Sulardan Sülfat Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 346121.
- Boldyrev V. V. Mechanochemistry and Mechanical Activation of Solids, *Russian Chemical Reviews*, 2006, **75**(3), 177-189.
- Bouaziz N., Ben Mana M., Ben Lamin A., Theoretical Study of Hydrogen Absorption-Desorption on LaNi_{3.8}Al_{1.2-x}Mn_x using Statistical Physics Treatment, *Physica B: Condensed Matter*, 2017, **525**, 46-59.
- Brosegghini M., Gelisio L., D’Incau M., Azanza Ricardo C. L., Pugno N. M., Scardi P., Modeling of the Planetary Ball-Milling Process: The Case Study of Ceramic Powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(9), 2205-2212.
- Burakov A. E., Galunin E. V., Burakova I. V., Kucherova A. E., Agarwal S., Tkachev A. G., Gupta V. K., Adsorption of Heavy Metals on Conventional and Nanostructured Materials for Wastewater Treatment Purposes: A Review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **148**, 702-712.
- Canche-Escamilla G., Colli-Acevedo P., Borges-Argaez R., Quintana-Owen P., May-Crespo J. F., Cáceres-Farfan M., Yam Puc J. A., Sansores-Peraza P., Vera-Kua B. M., Extraction of Phenolic Components from an Aloe Vera (*Aloe barbadensis* Miller) Crop and Their Potential as Antimicrobials and Textile Dyes, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2019, **14**, 100168.
- Candiotti L.V., De Zan M. M., Cámara M. S., Goicoechea H. C., Experimental Design and Multiple Response Optimization. Using the Desirability Function in Analytical Methods Development, *Talanta*, 2014, **124**, 123-138.
- Carolin C. F., Kumara P. S., Saravanan A., Joshiba G. J., Naushad M., Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **5**(3), 2782-2799.
- Čerović Lj. S., Milonjić S. K., Todorović M. B., Pogozhev Y. S., Blagoveschenskii Y., Levashov E. A., Point of Zero Charge of Different Carbides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **29**, 1-6.
- Ceylan Ş. M., Bir Üretim İşletmesinde Tel Erozyon Kesim Parametrelerinin Yanıt Yüzey Yöntemi İle Eniyilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2018, 513459.

Cheng T. W., Lee M. L., Ko M. S., Ueng T. H., Yang S. F., The Heavy Metal Adsorption Characteristics on Metakaolin-based Geopolymer, *Applied Clay Science*, 2012, **56**, 90-96.

Chieng H. I., Zehra T., Lim L. B. L., Priyantha N., Tennakoon D. T. B., Sorption Characteristics of Peat of Brunei Darussalam IV: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Methylene Blue and Malachite Green Dyes From Aqueous Solution, *Environmental Earth Sciences*, 2014, **72**, 2263–2277.

Chowdhury S., Saha P., Sea Shell Powder as a New Adsorbent to Remove Basic Green 4 (Malachite Green) From Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **164**, 168–177.

Contescu A., Contescu C., Putyera K., Schwarz J. A., Surface Acidity of Carbons Characterized by Their Continuous pK Distribution and Boehm Titration, *Carbon*, 1997, **35**(1), 83-94.

Cychosz K. A., Thommes M., Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials, *Engineering*, 2018, **4**(4), 559-566.

Daneshvar E., Vazirzadeha A., Niazi A., Kousha M., Naushad M., Bhatnagar A., Desorption of Methylene Blue Dye from Brown Macroalga: Effects of Operating Parameters, Isotherm Study and Kinetic Modeling, *Journal of Cleaner Production*, 2017, **152**, 443-453.

De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M., Characteristics and Adsorption Capacities of Low-cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review, *Sustainable Materials and Technologies*, 2016, **9**, 10-40.

Dehghani M. H., Sarmadi M., Alipour M. R., Sanaei D., Abdolmaleki H., Agarwal S., Gupta V. K., Investigating the Equilibrium and Adsorption Kinetics for the Removal of Ni (II) Ions from Aqueous Solutions Using Adsorbents Prepared from the Modified Waste Newspapers: A Low-cost and Available Adsorbent, *Microchemical Journal*, 2019, **146**, 1043-1053.

Demir E., Yalçın, H., Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2014, **7**(2), 70-79.

Dinç E., Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 2007, **27**(1), 61-92.

Doğan İ., Aydın R., Gıdalarda Hızlandırılmış Raf Ömrü Testleri, *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi - C Yaşam Bilimleri Ve Biyoteknoloji*, 2020, **9**(1), 109-124.

Doğan M., Abak H., Alkan M., Adsorption of Methylene Blue onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(1), 172-181.

Donohue M. D., Aranovich G. L., Classification of Gibbs Adsorption Isotherms, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, **76-77**, 137-152.

Duman O., Doğal Nano Killer ile Atık Sulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} Ağır Metallerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2012, 327069.

Duru C. E., Duru I. A., Ogbonna C. E., Eneboh M. C., Emele P., Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solution onto Natural and Pretreated Maize Husk: Adsorption Efficiency and Kinetic Studies, *Journal of Chemical Society of Nigeria*, 2019, **44**(5), 798-803.

Eren E., Cubuk O., Ciftci Ç., Eren B., Çağlar B., Adsorption of Basic Dye from Aqueous Solutions by Modified Sepiolite: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study, *Desalination*, 2010, **252**(1-3), 88-96 .

Ergün G. E., Film Fabrication Using Corncob as Lignocellulosic Biomass, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 385042.

Erim Ü. C., Altın (III), Gümüş (I) Ve Rodyum (III) İyonlarının Poli(2-Aminotiyofenol) Polimeri ile Adsorpsiyonu ve Seçiciliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 488434.

Ferreira S. L. C., Bruns R. E., Ferreira H. S., Matos G. D, David J. M., Brandão G. C., da Silva E. G. P., Portugal L. A., dos Reis P. S., Souza A. S., dos Santos W. N. L., Box-Behnken Design: an Alternative for the Optimization of Analytical Methods, *Analytica Chimica Acta*, 2007, **597**(2), 179-186.

Filiz E., Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 223357.

Gautam R. K., Mudhoo A., Lofrano G., Chattopadhyay M. C., Biomass-derived Biosorbents for Metal Ions Sequestration: Adsorbent Modification and Activation Methods and Adsorbent Regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1), 239-259.

Gomes C. S. B., Gomes P. T., Duarte M. T., a-diimine Transition-metal Complexes: Mechanochemistry a New, Synthetic Approach, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, **760**, 101-107.

González-García P., Activated Carbon from Lignocellulosic Precursors: A review of the Synthesis Methods, Characterization Techniques and Applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**(1), 1393-1414.

Gorrasi G., Sorrentino A., Mechanical Milling as a Technology to Produce Structural and Functional Bio-nanocomposites, *Green Chemistry*, 2015, **17**(5), 2610-2625.

Goswami M., Phukan P., Enhanced Adsorption of Cationic Dyes Using Sulfonic Acid Modified Activated Carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(4), 3508-3517.

Gündüz Z., Bentonit ve Organobentonit ile Sulardan İzoniazid'in Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017, 484819.

Güneren E., Sulu Çözeltilerdeki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

Guo X., Xiang D., Duan G., Mou P., A Review of Mechanochemistry Applications in Waste Management, *Waste Management*, 2010, **30**(1), 4-10.

Hadi P., Barford J., McKay G., Selective Toxic Metal Uptake Using an E-Waste-Based Novel Sorbent–Single, Binary and Ternary Systems, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1), 332-339.

Hamutoğlu R., Dinçsoy A. B., Cansaran Duman D., Aras S., Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 2012, **69**(4), 235-253.

Hannora A. E., Ataya S., Structure and Compression Strength of Hydroxyapatite/Titania Nanocomposites Formed by High Energy Ball Milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **658**, 222-233.

Hazzaa R., Hussein M., Adsorption of Cationic Dye from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Olive Stones, *Environmental Technology & Innovation*, 2015, **4**, 36-51.

Hokkanen A., Bhatnagar A., Sillanpää M., A Review on Modification Methods to Cellulose-based Adsorbents to Improve Adsorption Capacity, *Water Research*, 2016, **91**, 156-173.

Hossain M. A., Ngo H. N., Guo W. S., Nguyen T. V., Biosorption of Cu (II) from Water by Banana Peel Based Biosorbents: Experiments and Models of Adsorption and Desorption, *Journal of Water Sustainability*, 2012, **2**(1), 87-104.

Hu H., Zhang Y., Liu X., Huang Z., Chen Y., Yang M., Qin X., Feng Z., Structural Changes and Enhanced Accessibility of Natural Cellulose Pretreated by Mechanical Activation, *Polymer Bulletin*, 2014, **71**, 453-464.

Hu Q., Zhang Z., Application of Dubinin–Radushkevich Isotherm Model at the Solid/Solution Interface: A Theoretical Analysis, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **277**, 646-648.

Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q., Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211–212**, 317-331.

Hwee N. G., Tiong R. L. K., Model on Cash Flow Forecasting and Risk Analysis for Contracting Firms, *International Journal of Project Management*, 2002, **20**(5), 351-363.

Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A. M., Laoui T., Al-Marri M. J., Nasser M. S., Khraisheh M., Atieh M. A.A., Heavy Metal Removal from Aqueous Solution by Advanced Carbon Nanotubes: Critical Review of Adsorption Applications, *Separation and Purification Technology*, 2016, 157(8),141-161.

Imamoglu M., Ozturk A., Aydın Ş., Manzak M., Gündoğdu A., Duran C., Adsorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Hazelnut Husk Activated Carbon Prepared with Potassium Acetate, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(8), 1144-1148.

Isikgor F. H., Becer C. R., Lignocellulosic Biomass: a Sustainable Platform for the Production of Bio-based Chemicals and Polymers, *Polymer Chemistry*, 2015, 6(25), 4497-4559.

Jalali M., Aboulghazi F., Sunflower Stalk, an Agricultural Waste, as an Adsorbent for the Removal of Lead and Cadmium from Aqueous Solution, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2013, 15(4), 548-555.

Kar D., Yılgin M., Duranay N., Aktifleştirilmiş Zeolit ve Polivinilprolidon Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Giderilmesinde Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2019, 7(1), 1-14.

Karaboyacı M., Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2010, 259605.

Karacanlı S., Haşhaş Sapı ile Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2011, 283792.

Kargi F., Cıkla S., Biosorption of Zinc (II) Ions onto Powdered Waste Sludge (PWS): Kinetics and Isotherms, *Journal of Residuals Science and Technology*, 2006, 38, 705-710.

Kasap A. G., Ayvacık Suat Uğurlu Baraj Gölü'nün Su Kirliliği Açısından Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2018, 520279.

Kasting J. F., Schultz P., Arrow K. J., Cropper M. L., Eads G. C., Hahn R. W., Lave L. B., Noll R. G., Portney P. R., Russell M., Schmalensee R., Smith V. H., Stavins R. N., Benefit-cost Analysis and the Environment, *Science*, 1996, 272(5269), 1571-1573.

Kayacan S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213801.

Khalameida S., Sydoruk V., Skubiszewska-Ziğba J., Charnas B. , Skwarek E., Janusz W., Hydrothermal, Microwave and Mechanochemical Modification of Amorphous Zirconium Phosphate Structure, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128, 795-806.

Kılıç D., Faktöriyel Denemeler için Yanıt Yüzeyi Metodunun Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018, 509990.

Konicki W., Aleksandrak M., Moszyński D., Mijowska E., Adsorption of Anionic Azo-Dyes From Aqueous Solutions Onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **496**, 188-200.

Korkmaz K., Yeni Bir Gıda Atığı Kullanarak Sulu Çözümlerden Biyosorpsiyon Metoduyla Bazı Kirliliklerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman, 2019, 546120.

Kratochvil D., Volesky B., Advances in the Biosorption of Heavy Metals, *TIBTECH*, 1998, **16**, 291-300.

Kurtuluş M., Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşleme Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010, 270595.

Kushwaha A. K., Gupta N., Chattopadhyaya M. C., Dynamics of Adsorption of Ni (II), Co (II) and Cu (II) from Aqueous Solution Onto Newly Synthesized poly[N-(4-[4-(aminophenyl)methylphenylmethacrylamide])], *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10**, 1645–1653.

Kyzas G. Z., Bikiaris D. N., Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Application: A Critical and Systematic Review, *Marine Drugs*, 2015, **13**(1), 312-337.

Lan G., Zhang Y., Liu Y., Qiu H., Liu P., Yan J., Zhang T., Modified Peach Stones by Ethylenediamine as a New Adsorbent for Removal of Cr⁶⁺ from Wastewater, *Journal Separation Science and Technology*, 2019, **54**(13), 2126-2137.

Lasheen M. R., Ammar N. S., Ibrahim H. S., Adsorption/Desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) Using Chemically Modified Orange Peel: Equilibrium and Kinetic Studies, *Solid State Sciences*, 2012, **14**(2), 202-210.

Leyva-Ramos R., Bernal-Jacome L. A., Acosta-Rodriguez I., Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Solution on Natural and Oxidized Corncob, *Separation and Purification Technology*, 2005, **45**(1), 41-49.

Li J., Hitch M., Mechanical Activation of Magnesium Silicates for Mineral Carbonation, A Review, *Minerals Engineering*, 2018, **128**, 69-83.

Liang S., Guo X., Tian Q., Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solutions by Novel Garlic Peel Adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 2013, **51**(37-39), 7166-7171.

Liu G., Zhang W., Luo R., Synthesis, Characterization of Amino-modified Walnut Shell and Adsorption for Pb (II) Ions from Aqueous Solution, *Polymer Bulletin*, 2019, **76**, 1099-1114.

Liu S., Ding Y., Li P., Diao K., Ta, X., Lei F., Zhan Y., Li Q., Huang B., Huang Z., Adsorption of the Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution onto Natural Zeolites Modified with N,N-Dimethyl Dehydroabietylamine Oxide, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **248**, 135-144.

Lopičić Z. R., Stojanović M. D., Marković S. B, Milojković J. V., Mihajlović M.L., Kaluđerović Radoičić T. S., Kijevčanin M. L. J., Effects of Different Mechanical Treatments on Structural Changes of Lignocellulosic Waste Biomass and Subsequent Cu (II) Removal Kinetics, *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, **12**(8), 4091-4103.

Maczulak A. E., Pollution: Treating Environmental Toxins, 3th ed., New York: Facts on File, America, 2010.

Mahamadi C., Nharingo T., Competitive Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ Ions onto Eichhornia Crassipes in Binary and Ternary Systems, *Bioresource Technology*, 2010, **101**(3), 859-864.

Mahmood Z., Yameen M., Jahangeer M., Riaz M., Ghaffar A., Javid I., Lignin as Natural Antioxidant Capacity, *Lignin - Trends and Applications*, 2018, DOI: 10.5772/intechopen.73284.

Major G. H., Chatterjee S., Linford M. L., Resolving a Mathematical Inconsistency in the Ho and McKay Adsorption Equation, *Applied Surface Science*, 2020, **504**, 144157, 1-7.

Malkoc E., Nuhoglu Y., Potential of Tea Factory Waste for Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions: Thermodynamic and Kinetic Studies, *Separation and Purification Technology*, 2007, **54**(3), 291-297.

Manaia E. B., Abuçafy M. P., Andréo B. G. C., Silva B. L., Oshiro Junior J. A., Chiavacci L. A., Physicochemical Characterization Of Drug Nanocarriers, *International Journal of Nanomedicine*, 2017, **12**, 4991-5011.

Maneechakr M., Karnjanakom S., Adsorption Behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on Activated Carbon: Surface Chemistry, Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2017, 106, 104-112.

Mangwandi C., Kurniawan T.A., Albadarin A.B., Comparative Biosorption of Chromium (VI) Using Chemically Modified Date Pits (CM-DP) and Olive Stone (CM-OS): Kinetics, Isotherms and Influence of Co-existing Ions, *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, **156**, 251-262.

Maravas A., Pantouvakis J-P., Project Cash Flow Analysis in the Presence of Uncertainty in Activity Duration and Cost, *International Journal of Project Management*, 2012, **30**(3), 374-384.

McNaught A. D., Wilkinson A., IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997, 0-9678550-9-8.

Miretzky P., Cirelli A. F., Cr (VI) and Cr (III) Removal from Aqueous Solution by Raw and Modified Lignocellulosic Materials: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**(1-3), 1-19.

Mohan D., Chander S., Single Component and multi-Component Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **177**(2-3), 183-196.

Molinos-Senante M., Hernández-Sancho F., Sala-Garrido R., Economic Feasibility Study for Wastewater Treatment: A Cost-benefit Analysis, *Science of The Total Environment*, 2010, **408**(20), 4396-4402.

Mousavi S. J., Parvini M., Ghorbani M., Adsorption of Heavy Metals (Cu^{2+} and Zn^{2+}) on Novel Bifunctional Ordered Mesoporous Silica: Optimization by Response Surface Methodology, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, **84**, 123-141.

Moyo C. M., Mutare E., Chigondo F., Nyamunda B. C., Removal of Phenol from Aqueous Solution by Adsorption on Yeast, *Sacchromyces Cerevisiae*, *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, 2012, **11**(3), 486-494.

Mpatani F. M., Aryee A. A., Kani A. N., Wen K., Dovi E., Qu L., Li Z., Han R., Removal of Methylene Blue from Aqueous Medium by Citrate Modified Bagasse: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study, *Bioresource Technology Reports*, 2020, **11**, 100463.

Nagarajan S., Ranade, V. V., Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Using Vortex Based Devices for Cavitation: Influence on Biomethane Potential, *Industrial & Engineering Chemistry*, 2019, **58**(35), 15975-15988.

Nasser A., Mingelgrin U., Mechanochemistry: a Review of Surface Reactions and Environmental Applications, *Applied Clay Science*, 2012, **67-68**, 141-150.

Navarro A. E., Hernandez-Vega A., Masud M. E., Roberson L. M., Diaz-Vazquez L. M., Bioremoval of Phenol from Aqueous Solutions Using Native Caribbean Seaweed, *Environment*, 2017, **4**(1), 1-14.

Nazir H., Salman M., Athar M., Farooq U., Wahab A., Akram M., Citric Acid Functionalized *Bougainvillea Spectabilis*: a Novel, Sustainable, and Cost-effective Biosorbent for Removal of Heavy Metal (Pb^{2+}) from Waste Water, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019, **230**(303), 1-16.

Neris J. B., Luzardo F. H. M., da Silva E. G. P., Velasco F. G., Evaluation of Adsorption Processes of Metal Ions in Multi-element Aqueous Systems by Lignocellulosic Adsorbents Applying Different Isotherms: A Critical Review, *Chemical Engineering Journal*, 2019a, 357, 404-420.

Neris J. B., Luzardo F. H. M., Santos P. F., de Almeida O. N., Velasco F. G., Evaluation of Single and Tri-element Adsorption of Pb^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} Ions in Aqueous Solution on Modified Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) Fibers, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019b, **7**(1), 102885, 1-18.

Nguyen M. K., Hoang M. T., Pham T. T., Bart V. B., Performance Comparison of Chemically Modified Sugarcane Bagasse for Removing Cd (II) in Water Environment, *Journal of Renewable Materials*, 2019, **7**(5), 415-428.

Nikolić, N., Srećković, T., Ristić, M. M., The Influence of Mechanical Activation on Zinc Stannate Spinel Formation, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(10-11), 2071–2074.

Noli F., Kapashi E., Kapnisti M, Biosorption of Uranium and Cadmium Using Sorbents Based on Aloe Vera Wastes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**(2), 102985, 1-10.

Noll K. E., Gounaris V., Hou, W. S., Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, 1st ed., CRC Press, Florida, 1991.

Okutan A., Boru İçerisine Yerleştirilen Türbülatorlerin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Erzurum, 2014, 361161.

Olguin M. T., Lopez-Gonzalez H., Serrano-Gomez J., Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Fe-modified Peanut Husk, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, **224**, 1654-1656.

Onenc S., Kilincli O., Kantarli C., Yilmaz O., Yanik J., Use of Solid Wastes from the Leather Industry as an Adsorbent, *Journal of Residuals Science and Technology*, 2011, **8**(3), 131-139.

Orbak İ., Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 252372.

Ozdemir S., Kilinc E., Poli A., Nicolaus B., Guven K., Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from Aqueous Solutions by Thermophilic Bacteria, *Geobacillus Toebii* sub. sp. *Decanicus* and *Geobacillus Thermoleovorans* sub. sp. *Stromboliensis*: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **152**, 195-206.

Ozdemir U., Ozbay I., Ozbay B., Veli S., Application of Economical Models for Dye Removal from Aqueous Solutions: Cash Flow, Cost–benefit, and Alternative Selection Methods, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013, **16**, 423-429.

Öztürk A., Nar Çekirdeği ile Sulu Çözeltilerden Anyonik Boyar Maddelerin Giderim Potansiyeli: Optimizasyon, Kinetik, İzoterm ve Termodinamik Çalışmalar, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2019, 575521.

Padmavathy V., Biosorption of Nickel (II) Ions by Baker's yeast: Kinetic, Thermodynamic and Desorption Studies, *Bioresource Technology*, 2008, **99**(8), 3100-3109.

Parlayıcı Ş., Modified Peach Stone Shell Powder for the Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution: Synthesis, Kinetic, Thermodynamic, and Modeling Study, *International Journal of Phytoremediation*, 2019, **21**(6), 590-599.

Pongener C., Kibami D., Rao K. S., Goswamee R. L., Sinha D., Synthesis and Characterization of Activated Carbon from the Biowaste of the Plant *Manihot Esculenta*, *Chemical Science Transactions*, 2015, **4**(1), 59-68.

Prabhu P. P., Prabhu B., A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water Using Natural/Modified Bentonite, *MATEC Web of Conferences*, 2018, **144**, 02021. DOI:10.1051/mateconf/201814402021.

Qi L., Teng F., Deng X., Zhang Y., Zhong X., Experimental Study on Adsorption of Hg (II) with Microwave-assisted Alkali-modified Fly Ash, *Powder Technology*, 2019, **351**, 153-158.

Qu W., He D., Guo Y., Tang Y., Song R.-J., Characterization of Modified *Alternanthera Philoxeroides* by Diethylenetriamine and Its Application in the Adsorption of Copper (II) Ions in Aqueous Solution, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(21), 21189–21200.

Raghubanshi H., Ngobeni S.M., Osikoya A.O., Shooto N.D., Dikio C.W., Naidoo E.B., Dikio E.D., Pandey R.K., Prakash R., Synthesis of Graphene Oxide and Its Application for the Adsorption of Pb from Aqueous Solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, **47**, 169-178.

Ranasinghe S. H., Navaratne A. N., Priyantha N., Enhancement of Adsorption Characteristics of Cr (III) and Ni (II) by Surface Modification of Jackfruit Peel Biosorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**(5), 5670-5682.

Razak M. R., Yusof N. A., Aris A. Z., Nasir H. M., Haron Md. J., Ibrahim N. A., Johari I. S., Kamaruzaman S., Phosphoric Acid Modified Kenaf Fiber (K-PA) as Green Adsorbent for the Removal of Copper (II) Ions Towards Industrial Waste Water Effluents, *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **147**, 104466, 1-9.

Reddy D. H. K., Yun Y. S., Spinel Ferrite Magnetic Adsorbents: Alternative Future Materials for Water Purification, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **315**, 90-111.

Ren H., Cunha E., Sun Q., Li Z., Kinloch I. A., Young R. J., Faz Z., Surface Functionality Analysis by Boehm Titration of Graphene Nanoplatelets Functionalized via a Solvent-Free Cycloaddition Reaction, *Nanoscale Advances*, 2019, **1**, 1432-1441.

Sahoo S., Uma, Banerjee S., Sharma Y. C., Application of Natural Clay as a Potential Adsorbent for the Removal Of a Toxic Dye From Aqueous Solutions, *Desalination and Water Treatment*, 2014, **52**(34-36), 6703-6711.

Şamdan C., Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2019, 561821.

Santos P. F., Neris J. B., Luzardo H. F. M., Velasco F.G., Tokumoto M. S., Rosenira Serpada Cruz, Chemical Modification of Four Lignocellulosic Materials to Improve the Pb²⁺ and Ni²⁺ Ions Adsorption in Aqueous Solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**(5), 103363, 1-9.

Sarıkaya Y., Fizikokimya, 10. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.

Sarin V., Pant K.K., Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark, *Bioresource Technology*, 2006, **97**, 15-20.

Şeleci D., Zeytinyağından Konjuge Linoleik Asit ile Yapılandırılmış Yağ Üretimi ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 223785.

Seloğlu M., Sulu Çözeltilerden Fenol ve Metilen Mavisinin Gideriminin Fotokatalitik Degradasyon Yöntemi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2019, 593929.

Singh N. B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna, Water Purification by Using Adsorbents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 2018, **11**, 187-240.

Suryanarayana C., Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, 2001, **46**(1-2), 1-184.

Süzen Y., Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Fenton Oksidasyonu ile Sulu Ortamlardan Giderimi ve Yanıt Yüzey Yöntemiyle (YYY) Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2015, 421375.

Syafalni S., Singh S. R. B., Zawawi M. H., Sorption of Dye Wastewater by Using Natural Zeolite, Anionic-cationic Surfactant Modified Zeolite and Cationic Surfactant Modified Zeolite, *World Applied Sciences Journal*, 2014, **32**(5), 818-824.

Takacs L., Self-sustaining Reactions Induced by Ball Milling, *Progress in Materials Science*, 2002, **47**(4), 355-414.

Tan A., Atık Sularda Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2006, 183315.

Tangtubtima S., Saikrasun S., Effective Removals of Copper (II) and Lead (II) Cations from Aqueous Solutions by Polyethyleneimine-immobilized Pineapple Fiber, *Bioresource Technology Reports*, 2019, **7**, 100188, 1-10.

Tanzim K., Abedin M. Z., A Novel Bioadsorbent for the Removal of Methyl Red from Aqueous Solutions, *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 2015, **9**(12), 87-91.

Tao J., Rappe A. M., Physical Adsorption: Theory of van der Waals Interactions Between Particles and Clean Surfaces, *Physical Review Letters*, 2014, **112**, 106101, 1-5.

Taşkın M. B., Ticari Aktif Karbonun Modifikasyonu ve BSA Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 329605.

Tchoumou M., Mananga C. G., Bitalika Malongo C. P., Removal of Copper (II) and Nickel (II) from Aqueous Solution by Adsorption on Sugarcane Bagasse, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, **4**(5), 62-67.

Tejada-Tovar C., Herrera-Barros A., Villabona-Ortíz A., Assessment of Chemically Modified Lignocellulose Waste for the Adsorption of Cr (VI), *Revista Facultad de Ingeniería*, 2020, **29**(54), e10298.

Tezakıl F., Oluklu Mukavva Endüstrisi Boya-baskı İşlemlerinden Kaynaklanan Atıksuların Farklı Yöntemlerle Arıtılabilirliği, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013, 348593.

Thines R. K., Mubarak N. M., Sabzoi N., Sahu J. N., Abdullah E.C., Ganesan P., Application Potential of Carbon Nanomaterials in Water and Wastewater Treatment: A Review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **72**, 116-133.

Thommes M., Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, **82**, 1059-1073.

Tiwari D. K., Behari J., Sen P., Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment, *World Applied Sciences Journal*, 2008, **3**(3), 417-433.

Tor A., Cengeloglu Y., Aydın M. E., Ersoz M., Removal of Phenol from Aqueous Phase by Using Neutralized Red Mud, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **300**(2), 498-503.

Trutna L., Spagon P., del Castillo E., Moore T., Hartley S., Hurwitz A., Engineering Statistics Handbook, NIST/SEMATECH, U.S., 2012.

Tsechansky L., Graber E. R., Methodological Limitations to Determining Acidic Groups at Biochar Surfaces via the Boehm Titration, *Carbon*, 2014, **66**, 730-733.

Tunç Dede Ö., Atık Sulardan Metallerin Gideriminde Fındık Kabuğunun Adsorbent Olarak Kullanılması: Adsorpsiyon Mekanizması ve Kinetik Modelleme, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2018, **22**(2), 232-242.

Uzunoğlu D., Özer A., Özdemir Z., The Adsorption of Basic Red 46 on the Natural Mineral Limestone with Montmorillonite, *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 2015, **16**, 303-315.

URL - 1: <https://support.minitab.com/en-us/minitab-express/1/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/one-way-anova/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/> (Ziyaret Tarihi: 18 Mart 2020).

URL - 2: <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/ttae/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=89> (Ziyaret Tarihi: 18 Mart 2020).

Villen-Guzman M., Gutierrez-Pinilla D., Gomez-Lahoz C., Vereda-Alonso C., Rodriguez-Maroto J.M., Arhoun B., Optimization of Ni (II) Biosorption from Aqueous Solution on Modified Lemon Peel, *Environmental Research*, 2019, **179**, 108849.

Volesky B., Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Inc., 2003, Montreal, Canada.

Wan Ngah W. S., Hanafiah M. A. K. M., Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: A Review, *Bioresource Technology*, 2008, **99**(10), 3935-3948.

Wang S. B., Li L., Zhu Z. H., Solid-state Conversion of Fly Ash to Effective Adsorbents for Cu Removal From Wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**(2), 254-259.

Wang X., Li C., Yue H. H., Yuan S., Liu C., Tang S., Liang B., Effects of Mechanical Activation on the Digestion of Ilmenite in Dilute H₂SO₄, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, **27**(3), 575-586.

Worch E., Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling, 5th ed., Walter de Gruyter, Germany, 2012.

Xiyili H., Uçucu Kül ile Ağır Metallerin Giderimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 390429.

Yadav T. P., Yadav R. M., Singh D. P., Mechanical Milling: A Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, **2**(3), 22-48.

Yakout S. M., Removal of Hazardous, Volatile and Organic Compound Benzene from Aqueous Solution Using Phosphoric Acid Activated Carbon From Rice Husk, *Chemistry Central Journal*, 2014, **8**(52), 1-7.

Yang X., Wan Y., Zheng Y., He F., Yu Z., Huang J., Wang H., Ok Y. S., Jiang Y., Gao B., Surface Functional Groups of Carbon-Based Adsorbents and Their Roles in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: A Critical Review, *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366, 608-621.

Yenial, Ü., Atık Suların Temizlenmesinde Mineral Kökenli Atıklardan Adsorbent Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018, 519759.

Yeşilova E., Tetrasiklin Baskılanmış Nanopartikül Gömülü Kriyojel Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Parametrelerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2019, 543655.

Yuan Z., Zhang L., Bi J., Which is More Cost-effective? A Comparison of Two Wastewater Treatment Models in China-Singapore Suzhou Industrial Park, China, *Journal of Cleaner Production*, 2010, **18**(13), 1270-1275.

Yürüyen, S., Toplan, N., Yıldız, K., Toplan, H.Ö., Talk-Kaolen-alumina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2014, **14**, 37-40.

Zaini M. A. A., Zakaria M., Alias N., Zakaria Z. Y., Johari A., Setapar S. H. M., Kamaruddin M. J., Yunus M. A. C., Removal of Heavy Metals onto KOH-activated Ash-rich Sludge Adsorbent, *Energy Procedia*, 2014, **61**, 2572-2575.

Zeybek Z., Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar ile Giderimi, Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2019, 593060.

Zhang L., Zeng Y., Cheng Z., Removal of Heavy Metal Ions Using Chitosan and Modified Chitosan: A Review, *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **214**, 175-191.

Zhang Q., Saito F., A Review on Mechanochemical Syntheses of Functional Materials, *Advanced Powder Technology*, 2012, **23**(5), 523-531.

Zhang S., Yang H., Huang H., Gao H., Wang X., Cao R., Li J., Xu X., Wang X. Unexpected Ultrafast and High Adsorption Capacity of Oxygen Vacancy-Rich WO₃/C Nanowire Networks for Aqueous Pb²⁺ and Methylene Blue Removal, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(30), 15913-15922.

Zhang T., Sun H., Wang F., Zhang W., Tang S., Ma J., Gong H., Zhang J., Adsorption of Phosgene Molecule on the Transition Metal-doped Graphene: First Principles Calculations, *Applied Surface Science*, 2017, **425**, 340-350.

Zhao D., Qiu Q., Wang Y., Huang M., Wu Y., Liu X., Jiang T., Efficient Removal of Acid Dye from Aqueous Solutions via Adsorption Using Low-Cost Blast-furnace Slag, *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**(58), 28486-28495.

Zhou Y., Zhang L., Cheng Z., Removal of Organic Pollutants from Aqueous Solution Using Agricultural Wastes: A Review, *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **212**, 739-762.

Zhu B., Fan T., Zhang D., Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solution by Citric Acid Modified Soybean Straw, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(1-2), 300-308.

Zwain H. M., Vakili M., Dahlan I., Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review, *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, 347912, 1-13.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Cerrahoğlu Kaçakgil E., Bingöl D., Performance assessment and statistical modeling of modification and adsorptive properties of a lignocellulosic waste modified using reagent assisted mechanochemical process as a low-cost and high-performance method, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, **15**, 100226.

Cerrahoğlu Kaçakgil E., Bingöl D., Optimising the Influence of Novel Citric Acid Assisted Mechanochemical Modification of Corncob on Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ Removal, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019, DOI: 10.1080/03067319.2019.1678601.

Cerrahoğlu Kaçakgil E., Bingöl D., Optimization of Mechanochemical Modification Process of a Lignocellulosic Biomass Waste for Adsorption Applications, *6th International Conference and Exhibition on Materials Science and Chemistry*, Rome, Italy, 17-18 May 2018.

ÖZGEÇMİŞ

Elif CERRAHOĞLU KAÇAKGİL, ilköğretim ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde çift anadal programına başladı. 2010 yılında Kimya ve 2011 yılında Biyoloji Bölümü'nden mezun oldu. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve aynı yıl yüksek lisans eğitimini tamamlayarak Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı.