

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN BİYOSENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KADMIYUM GİDERİM
POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ**

ABDULLAH TEKÇE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Prof. Dr. OLCAY KAPLAN İNCE

TUNCELİ-2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN BİYOSENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KADMİYUM GİDERİM
POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

ABDULLAH TEKÇE
(210160003)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Prof. Dr. OLCAY KAPLAN İNCE

TUNCELİ-2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİT NANOPARTİKÜLLERİN BİYOSENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KADMIYUM GİDERİM
POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

Abdullah TEKÇE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Bu tez 16/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Melek YILGIN	Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE	Prof. Dr. Muharrem İNCE
Fırat Üniversitesi	Munzur Üniversitesi	Munzur Üniversitesi
BAŞKAN	DANIŞMAN	ÜYE

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

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü

16/01/2023

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

İmza
Abdullah TEKÇE

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın konusu, hazırlanması ve sunması süresince yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE ile saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Muharrem İNCE hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Burak Nail TAŞKIN arkadaşşıma da çok teşekkür ederim. Hayatım boyunca hep yanımda olan annem ve babama minettarım. Ayrıca bu süreçte her zaman yanımda olan değerli eşim Songül TEKÇE ve hayatta bana hep güç veren çocuklarım Mir Zeyd TEKÇE ile Fer Yasin TEKÇE'ye ayrıca teşekkür ederim.

Abdullah TEKÇE
TUNCELİ-2023



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLOLAR LİSTESİ	VII
RESİMLER LİSTESİ	IIIX
SEMBOLLER LİSTESİ	X
KISALTMALAR LİSTESİ	XI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanopartikül.....	2
1.2. Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri.....	3
1.2.1. Fiziksel yöntemler	4
1.2.2. Kimyasal yöntemler.....	4
1.2.3. Yeşil yöntem (Biyosentez)	5
1.3. Çinko Oksit Nanopartiküller	6
1.4. Aljinat	7
1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	8
1.5.1. Langmuir izoterm modeli	8
1.5.2. Freundlich izoterm modeli	9
1.5.3. Temkin izoterm modeli	10
1.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	10
1.6.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model	10
1.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	11
1.6.3. Parçacık içi difüzyon kinetik model	11
1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	12
1.8. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Yöntemleri	13
1.8.1. UV-GB absorpsiyon spektroskopisi	13
1.8.2. FTIR spektroskopisi	14
1.8.3. X ışını kırınımı (XRD)	15
1.8.4. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS).....	15
1.8.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	16
1.9. Yanıt Yüzey Metodu	17
2. MATERYAL VE METOT	19
2.1. Kullanılan Kimyasallar.....	19
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	19
2.3. Metot.....	19
2.3.1. Reyhan bitkisinin ekstrakte edilmesi ve ZnO-NP sentezi	19
2.3.2. ZnO-NP takviyeli kompozit malzemenin (ZnO-NP@ALJ) sentezi.....	21
2.3.3. ZnO-NP takviyeli kompozit malzemenin EDTA ve tannik asit ile fonksiyonelleştirilmesi.....	22
2.3.4. Sulu çözeltilerden Cd ²⁺ iyonlarının giderimi.....	23
2.3.5. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
3.1. ZnO-NP'nin Karakterizasyon Analizleri.....	26
3.1.1. SEM-EDS analizi	26

3.1.2. XRD analizi	27
3.1.3. FTIR spektrometre analizi	28
3.1.4. UV-GB spektrofotometre analizi.....	29
3.2.1. ZnO-NP katkılı polimerik kompozit malzeme ile (ZnO-NP@ALJ) ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi	30
3.2.2. Tannik asit ile fonksiyonelleştirilmiş ZnO-NP katkılı kompozit malzeme ((ZnO-NP@ALJ)-TA) ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi..	42
3.2.3. EDTA ile fonksiyonelleştirilmiş ZnO-NP katkılı kompozit malzeme ((ZnO-NP@ALJ)-EDTA) ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi	52
3.2.4. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları	61
3.2.4.1. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları	61
3.2.4.2. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları	63
3.2.4.3. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları	65
3.2.5. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları	66
3.2.5.1. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları	66
3.2.5.2. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları	68
3.2.5.3. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları	70
3.2.6. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları.....	71
3.2.6.1. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları	71
3.2.6.2. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları	73
3.2.6.3. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları	75
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
5. KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemlerinin şematik gösterimi	3
Şekil 1.2. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri	4
Şekil 1.3. Sodyum aljinatın yapısı.....	8
Şekil 1.4. MKT'ye ait akış şeması	18
Şekil 3.1. ZnO-NP'ye ait SEM görüntüsü.....	27
Şekil 3.2. ZnO-NP'ye ait EDS görüntüsü	27
Şekil 3.3. ZnO-NP'ye ait XRD diyagramı	28
Şekil 3.4. FTIR spektrumları (a) Reyhan ekstraktı ve (b) ZnO-NP	29
Şekil 3.5. ZnO-NP'ye ait UV-GB spektrumu	30
Şekil 3.6. (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	34
Şekil 3.7. (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	35
Şekil 3.8. (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	35
Şekil 3.9. (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	36
Şekil 3.10. Optimum koşullarda Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği	37
Şekil 3.11. (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi	38
Şekil 3.12. MKT'nin (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminin kübik gösterimi	39
Şekil 3.13. Optimum koşullarda (ZnO-NP@ALJ) ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği	39
Şekil 3.14. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	45
Şekil 3.15. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	46
Şekil 3.16. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	46
Şekil 3.17. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	47
Şekil 3.18. Optimum koşullarda Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği.....	48
Şekil 3.19. Teşhis grafiği: Optimum koşullarda (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için güç dönüşümü grafiği.....	49
Şekil 3.20. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa grafiği	50
Şekil 3.21. MKT'nin (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kübik gösterimi	51
Şekil 3.22. Optimum koşullarda ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği	51
Şekil 3.23. ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	55
Şekil 3.24. ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği.....	56

Şekil 3.25. ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarının etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği	57
Şekil 3.26. ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının gideriminde adsorban miktarı-sıcaklık etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği.....	57
Şekil 3.27. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği	58
Şekil 3.28. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimi için güç dönüşümü grafiği	58
Şekil 3.29. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının giderilmesi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi.....	60
Şekil 3.30. MKT'nin (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimi için kübik gösterimi	60
Şekil 3.31. Optimum koşullarda (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd ²⁺ iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği	60
Şekil 3.32. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm grafikleri (a) Temkin, (b) Freundlich, (c) Langmuir.....	62
Şekil 3.33. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik grafikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik model, (b) Yalancı ikinci dereceden kinetik model, (c) Parçacık içi difüzyon kinetik model.....	64
Şekil 3.34. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik grafiği.....	66
Şekil 3.35. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm grafikleri (a) Temkin, (b) Freundlich, (c) Langmuir	67
Şekil 3.36. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik grafikleri (a) Yalancı birinci dereceden (b) Yalancı ikinci dereceden (c) Parçacık içi difüzyon	69
Şekil 3.37. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik grafiği.....	71
Şekil 3.38. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm grafikleri (a) Temkin, (b) Freundlich, (c) Langmuir	72
Şekil 3.39. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik grafikleri (a) Yalancı birinci dereceden (b) Yalancı ikinci dereceden (c) Parçacık içi difüzyon.....	74
Şekil 3.40. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik grafiği	75

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Kullanılan cihazlar.....	19
Tablo 2.2. Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan MKT	24
Tablo 2.3. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon izotermi çalışma şartları	25
Tablo 2.4. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışma şartları	25
Tablo 2.5. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon termodinamiği çalışma şartları	25
Tablo 3.1. Belirlenen bağımsız değişkenler ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri	31
Tablo 3.2. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi	31
Tablo 3.3. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri.....	32
Tablo 3.4. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM’de kuadratik modelin ANOVA değerleri.....	32
Tablo 3.5. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti	33
Tablo 3.6. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi	37
Tablo 3.7. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonları giderimi için olası çözüm önerileri.....	38
Tablo 3.8. Kuadratik modelin ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu	39
Tablo 3.9. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kuadratik modelden elde edilen katsayılar.....	40
Tablo 3.10. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için ideal model seçimi...	42
Tablo 3.11. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri.....	42
Tablo 3.12. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM’nin kuadratik modelinin ANOVA değerleri	44
Tablo 3.13. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti	44
Tablo 3.14. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi	49
Tablo 3.15. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri	50
Tablo 3.16. Kuadratik modelin ZnO-NP@ALJ -TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu	52
Tablo 3.17. ZnO-NP@ALJ -TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar	52
Tablo 3.18. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi.....	52
Tablo 3.19. Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile giderimde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri.....	53
Tablo 3.20. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM kuadratik modelin ANOVA değerleri.....	54
Tablo 3.21. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti	54
Tablo 3.22. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi	58

Tablo 3.23. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri	59
Tablo 3.24. Kuadratik modelin (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu	61
Tablo 3.25. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar	61
Tablo 3.26. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm modellerinin katsayıları	63
Tablo 3.27. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik modellerinin katsayıları.....	65
Tablo 3.28. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik katsayıları.....	65
Tablo 3.29. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm modellerinin katsayıları	68
Tablo 3.30. ZnO-NP@ALJ-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik modellerinin katsayıları	70
Tablo 3.31. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik katsayıları.....	71
Tablo 3.32. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm modellerinin katsayıları	73
Tablo 3.33. ZnO-NP@ALJ-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik modellerinin katsayıları	75
Tablo 3.34. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik katsayıları.....	76

RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Reyhan bitkisi ve su karışımı.....	20
Resim 2.2. Reyhan ekstraktı	20
Resim 2.3. Elde edilen ZnO-NP.....	21
Resim 2.4. ZnO-NP/ aljinat karışımı	21
Resim 2.5. (a) ZnO nanopartikülleri/aljinat karışımının %1'lik CaCl_2 çözeltisine damlatılması (b) ZnO-NP@ALJ	22
Resim 2.6. (a) (ZnO-NP@ALJ)-EDTA (b) (ZnO-NP@ALJ)-TA.....	23

SEMBOLLER LİSTESİ

b_t	: Temkin sabiti
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
C_o	: Başlangıç derişimi
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu
CaCl_2	: Kalsiyum klorür
Cd	: Kadmiyum
ΔG°	: Gibbs enerji değışimi
ΔH°	: Entalpi değışimi
ΔS°	: Entropi değışimi
H_2O	: Su
HCl	: Hidroklorik asit
K	: Kelvin sıcaklık birimi
K_1	: Yalancı birinci dereceden kinetik hız sabiti
K_2	: Yalancı ikinci dereceden kinetik hız sabiti
K_c	: Langmuir denge sabiti
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
K_i	: Partikül içi difüzyon katsayısı hız sabiti
K_t	: Temkin maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge sabiti
NaOH	: Sodyum hidroksit
n_f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
Q_e	: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
Q_t	: t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi
R	: İdeal gaz sabiti
R_L	: Langmuir düzeltme faktörü
V	: Çözelti hacmi
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit

KISALTMALAR LİSTESİ

dk	: Dakika
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared
g	: Gram
L	: Litre
M	: Molar
mg	: Miligram
MKT	: Merkezi kompozit tasarımı
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
NP	: Nanopartikül
pH	: Asitlik derecesi
rpm	: Karıştırma hızı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
t	: Zaman
XPS	: X ışını fotoelektronu
XRD	: X ışını kırımını
YYM	: Yüzey yanıt metodolojisi

ÖZET

Bu tez çalışmasında yeni bir biyopolimer boncuk üretildi ve sentezlenen biyopolimer boncuklar fonksiyonelleştirilerek çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden biri olan kadmiyumun (Cd^{2+}) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla kullanıldı. Bu amaçla ilk olarak reyhan bitki ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri (ZnO-NP) elde edildi. Üretilen nanopartiküller ultraviyole görünür bölge (UV-GB) spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi, X ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS) ile karakterize edildi. Daha sonra nanopartiküller sodyum aljinat ile kaplanarak yeni bir biyopolimer boncuk (ZnO-NP@ALJ) geliştirildi ve böylece ZnO nanopartiküllerin ve sodyum aljinatın performansı ve kararlılığı artırıldı. Biyosentezlenen boncuklar ayrıca etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ve tannik asit ile fonksiyonelleştirildi. Bu şekilde elde edilen üç farklı boncuğun adsorpsiyon yetenekleri karşılaştırıldı. Adsorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu için yüzey yanıt metodu (YYM) ile kombine edilmiş merkezi kompozit tasarımı (MKT) yöntemi kullanıldı. Bu yöntem ile adsorpsiyon prosesine etki eden pH, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi bağımsız değişkenlerin optimum seviyeleri belirlendi. Varyans analizleri yapıldı ve elde edilen regresyon katsayıların yüksek olduğu tespit edildi. Fisher ve t-testleriyle, kullanılan metotların validasyonları gerçekleştirildi. ZnO katkılı polimerik kompozit malzemenin Cd^{2+} iyonlarının gideriminde adsorpsiyon doğasını aydınlatmak için izoterm denge çalışmalarından Langmuir, Temkin ve Freundlich modelleri kullanıldı. Kinetik verileri değerlendirmede yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanıldı. Cd^{2+} iyonlarının gideriminde en uygun modelin yalancı ikinci dereceden model olduğu tespit edildi. Termodinamik çalışmaları sonucunda ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varıldı. Üretilen üç kompozit malzeme için optimum şartlar pH için 5, sıcaklık için $32.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve adsorban miktarı için 5 mg olarak belirlendi. Bu optimum koşullarda (ZnO-NP@ALJ)-TA'nın 35.9 mg g^{-1} ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip malzeme olduğu bulundu.

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, çinko oksit, karakterizasyon, adsorpsiyon, polimerik kompozit malzeme

ABSTRACT

Biosynthesis, Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles and Investigation of Cadmium Removal Potential

In this thesis, new biopolymer beads were produced and the synthesized biopolymeric beads were functionalized and used to remove cadmium (Cd^{2+}) from aqueous solutions, which is one of the important causes of environmental pollution. For this purpose, firstly, zinc oxide (ZnO) nanoparticles (ZnO-NP) were obtained by the green synthesis method using basil plant extract. The produced nanoparticles were characterized by ultraviolet visible region (UV-GB) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). Then, a new biopolymer bead was developed by coating the nanoparticles with sodium alginate (ZnO-NP@ALJ), thus improving the performance and stability of ZnO nanoparticles and sodium alginate. The biosynthesized beads were further functionalized by using ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) and tannic acid. The adsorption abilities of three different beads obtained in this way were compared. The central composite design (CCD) method combined with the surface response methodology (RSM) was used to optimize the adsorption parameters. This method determined optimum levels for independent variables such as pH, temperature, and amount of adsorbent affecting the adsorption process. Analyses were performed and determined that the obtained regression coefficients were high. The validation of the methods used was carried out with Fisher and t-tests. Langmuir, Temkin, and Freundlich models from isotherm equilibrium studies were used to elucidate the adsorption nature of the ZnO doped polymeric composite material in the removal of Cd^{2+} ions. Pseudo-first order, pseudo-second order, and intraparticle diffusion models were used to evaluate the kinetic data. It was determined that the most suitable model for the removal of Cd^{2+} ions was the pseudo-second order model. Because of thermodynamic studies, it was concluded that adsorption occurs spontaneously. The optimum conditions for the three composite materials produced were determined as 5 for pH, 32.5 °C for temperature and 5 mg for adsorbent amount. In these optimum conditions, (ZnO-NP@ALJ)-TA was found to be the material with the highest adsorption capacity with 35.9 mg g⁻¹.

Keywords: Nanotechnology, zinc oxide, characterization, adsorption, polymeric composite material

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşme ve yaşam tarzının modernleşmesi nedeniyle yer altı ve yer üstü su kaynakları kirlenmektedir. Bu kirliliğinin en büyük kaynağı da ağır metallerdir (Das ve Dhar, 2020). Kurşun, civa, krom, arsenik, nikel ve kadmiyum gibi toksik metallerin çok az miktarlarda bile çevreye salınması önemli sağlık risklerine neden olabilir. Ağır metaller canlı organizmaların farklı dokularında birikerek çeşitli bedensel problemlere ve hastalıklara neden olurlar. Son yıllarda çevreye ağır metal salımının ana nedeni hızlı sanayileşmedir. Yeraltı su tabakasında kadmiyum bulunması insan sağlığı ve su ekosistemi için bir risktir (Abbasi ve ark., 2020). Kadmiyum, çok düşük konsantrasyonlarda bile canlılara zararlı olan ağır metal grubunda ve yüksek derecede toksik bir element olarak sınıflandırılmıştır. Cd^{2+} iyonları plasenta bariyerini geçebildikleri için, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından insanlar için kategori 1 kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Kaplan Ince ve ark., 2022). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından içme suyunda izin verilen maksimum Cd konsantrasyonu $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir (Alhan ve ark., 2019). Kadmiyum iyonları biyolojik sistemlerde birikir ve çeşitli rahatsızlıklara neden olur. Örneğin, kardiyovasküler hastalıklara ve çocuklarda gelişimsel rahatsızlıklara sebep olduğu, merkezi sinir sistemi, beyin, karaciğer, akciğerler ve böbrekler gibi birçok organ üzerinde olumsuz etkileri olduğu rapor edilmiştir (Sarkar ve ark., 2016; Kaplan Ince ve ark., 2022). Bu nedenle Cd gibi çevre kirliliğine neden olan toksik ve kanserojen metallerin su gibi çevresel örneklerden uzaklaştırılması önem taşımaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal teknolojiler, iyon değişimi, membran filtrasyon ve diğer birçok teknik kirli sudan ağır metal giderimi için kullanılan yöntemlerdendir. Ancak bu tekniklerden adsorpsiyon yöntemi ekonomik olması, tasarım ve çalışma esnekliği, etkinliği, verimliliği ve yüksek kaliteli saflaştırılmış ürün elde edilebilmesi açısından diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Ayrıca adsorpsiyon tekniğinde kullanılan adsorbanların uygulanan bazı işlemlerden sonra tekrar tekrar kullanılabilmesi de önemlidir (Ince ve Kaplan Ince, 2017). Gelişen teknoloji ile birlikte adsorpsiyon yönteminde titanyum oksitler, demir oksitler, magnezyum oksitler, seryum oksitler ve çinko oksitler gibi çok çeşitli nano boyutlu metal oksitler kullanılmaktadır (Bozorgi ve ark., 2018).

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Cd^{2+} 'nin uzaklaştırılması amacıyla reyhan bitkisi kullanılarak ZnO-NP üretildi. Fakat ZnO-NP'nin çok küçük olması ve aglomerasyon nedeniyle sulu çözeltilerden ayırmak zor ve toz formunun uygulanmasında sınırlamalara olduğundan, kahverengi deniz yosunlarından elde edilen doğal bir polisakkarit olan aljinat kullanılarak ZnO-NP'den biyopolimer boncuk elde edildi ve sulu çözeltilerden ayrılma ve agregasyon problemleri giderildi (Abdel Moniem ve ark., 2022). Ayrıca aljinatta bulunan karboksil fonksiyonel grupları, nötr ve alkali ortamda negatif yüklü oldukları için katyonlara karşı daha fazla afiniteye sahiptir bu nedenle de çevre alanında ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla da sıklıkla kullanılmaktadır. Aljinatın ucuz olması, toksik olmaması ve verimli olması da diğer avantajlarındandır (Rocher ve ark., 2008).

1.1. Nanopartikül

Boyut olarak 1 nm ile 100 nm arasındaki değerlere sahip olan parçacıklara nanopartikül (NP) denir. Büyük yüzey alanına sahip nanomateryallerin yüzey enerjileri de büyük olmaktadır (Sangeetha ve ark., 2011).

Nanopartiküller küçük boyutlarından, sıra dışı ve dikkat çekici özelliklerinden dolayı son yıllarda önemli derecede ilgi görmüş ve çok geniş çalışma alanlarında kullanılmıştır (Salam ve ark., 2012; Yavuz ve Yılmaz, 2021).

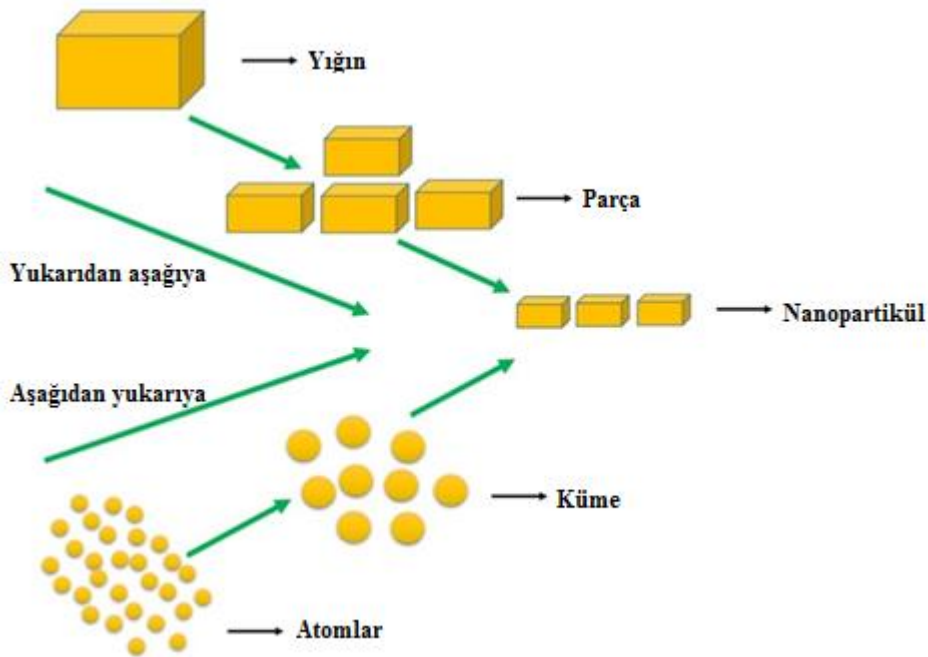
Nanopartiküllerin kullanım yerlerine bakıldığında hemen hemen hayatımızın tüm alanlarında rastlamak mümkündür. Kullandığımız bilgisayar malzemeleri ve hafıza kartlarında, hidrojen üretimi ve bataryalarda, televizyon, telefon gibi elektronik cihazlarda görülmektedir. Ayrıca tekstil, otomotiv sektörü, biyoteknoloji ve farmosötik ürünlerde de kullanılmaktadır (Shah ve ark., 2015).

Nanopartiküllerin sentezinde geleneksel yöntemler, fiziksel, kimyasal ve yeşil sentez metotları gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel metotlarda amorf ve kristal NP'lerin sentezinde makine ve cihaz kurulumu için geniş alanlara ihtiyaç duyulur. Ayrıca bu ekipmanların kullanımının maliyeti yüksektir ve NP sentez işlemi için yüksek basınç ve sıcaklık gerekir. Kimyasal NP sentezinde ise çinko asetat dihidrat ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) ve gümüş nitrat ($AgNO_3$) gibi öncü moleküllerin çevre dostu olmayan zararlı kimyasallar kullanılarak indirgenmesini içerir. Bu yöntemlere alternatif olarak ise az maliyetli, çevreye duyarlı, iyi verim alınabilen yeşil yöntemlerin kullanılması bilimsel

alışmalar için çok önemlidir. evre dostu NP sentezi için bitkilerin gövde ve yaprakları, bakteri, yosun, mantar ve organik maddeler kullanılır (Agarwal ve ark., 2018).

1.2. Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri

Nanopartiküllerin sentezinde aşağıdan yukarıya (bottom up) ile yukarıdan aşağıya (top down) olarak bilinen iki üretim yöntemi kullanılır. Yukarıdan aşağıya yönteminde gerçekleştirilen sentezlerde mevcut malzemeye kimyasal ve/veya fiziksel yöntemlerle enerji verilerek malzeme nano boyuta getirilir. Aşağıdan yukarıya yönteminde ise atomik veya moleküler boyuttaki yapılar, uygun tepkimelerle sentezlenip büyütülerek nano ölçüde partikül oluşumu sağılanır. Bu iki yöntem için tümevarım ve tümdengelim şeklinde de değıerlendirmek mümkündür. Nanopartiküller hedef maddelerin durumuna göre fiziksel, kimyasal veya biyosentez yöntemleriyle elde edilebilirler.



şekil 1.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemlerinin şematik gösterimi (Madhumitha ve Roopan, 2013)



Şekil 1.2. Nanopartiküllerin sentez yöntemleri (Yılmaz, 2020)

1.2.1. Fiziksel yöntemler

Hedeflenen NP'in sentezinde maddenin yapısı, şekli ve karakteristik özelliklerine göre seçilen yöntem de farklı olmaktadır.

Metalik nanoparçacıkların sentezindeki fiziksel yöntemler arasında buharlaşma-yoğunlaşma, lazer ablasyonu, elektroliz difüzyon, plazma arkı, püskürtme biriktirme, piroliz ve yüksek enerjili bilyalı öğütme bulunmaktadır (Iravani ve ark., 2014; Çiftçi ve ark., 2021).

1.2.2. Kimyasal yöntemler

Nanopartiküllerin sentezlenmesinde sıkça kullanılan yöntemlerden biri de kimyasal yöntemlerdir. Mikro emülsiyon, elektrokimyasal, kimyasal indirgeme ve termal ayrışma yöntemlerinden istenilen ürünü istenilen sürede elde etmek için genel olarak potasyum bitartarat ($KC_4H_5O_6$) ve askorbat gibi indirgeyici ajanlar kullanılmaktadır (Çiftçi ve ark., 2021).

1.2.3. Yeşil yöntem (Biyosentez)

Günümüz teknolojisinde gelinen nokta itibari ile yeşil kimya dikkat çekmeye başlamıştır. Çalışmalar yapılırken maksimum verim ve minimum zarar mantığıyla hızlı sentez, kontrollü toksisite, boyut ve çevre dostu yaklaşımlar göz önünde bulundurulmaktadır. Nanopartikül sentezinde de daha çevreci ve toksisiteyi minimuma indirme amaçlanmaktadır. Çünkü her geçen gün kimyasalların doğaya verdiği zarar artmaktadır. Bu nedenle yapılacak çalışmalarda yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin barındırması gereken temel özellikler arasında az maliyet, az zarar ve çok verim yer almaktadır (Çiftçi ve ark., 2021). Literatüre bakıldığında NP sentezinde yeşil yöntemlerin ilgi odağı olduğu görülmektedir.

Biyosentez yönteminde kullanılan bitkilerin metal iyonları, flavanoidler, terpenoitler ve polisakkaritler ile indirgeme yoluyla NP üretebilirler. Ayrıca, bazı bitkiler ağır metalleri toplamasıyla ve böyle maddeleri zehirlerinden arındırma yetenekleriyle bilinirler. Bitkilerde hücre duvarı bağlanması, metallerin şelatlaşması ve metal iyonlarının kofula aktif aktarımı gibi metal dayanımının birçok mekanizması vardır. Bu nedenle bitkiler, metal ve metal oksit nanopartiküllerin biyosentezinde (Król ve ark., 2017).

Bitki metabolitlerinin kendisi hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak hareket ettiğinden, herhangi bir ayrı stabilize edici ajan eklenmesine gerek yoktur. Fitokimyasallar, nanoparçacıklara özel tıbbi uygulamalar sağlamaya yardımcı olabilir ve laboratuvar ölçeğinde kullanılmaları kolaydır. Örneğin, yeşil yolla sentezlenen nanoparçacıklar, yüzeylerinde çeşitli farmakolojik olarak aktif biyomoleküllerin kaplanması nedeniyle fiziksel veya kimyasal yöntemle türetilen nanoparçacıklardan daha iyi antibakteriyel aktiviteye sahiptirler. Bu biyomoleküller başlıca organik asitler, flavonlar, aldehit, keton, amidler, polisakkaritler ve kinonlardır ve çok çeşitli insan patojenlerine karşı önemli terapötik etkiye sahip oldukları bilinmektedir (Agarwal ve ark., 2018).

Yeşil sentez yöntemiyle farklı biyomateriyallerin olması bu alandaki çalışmaları artırmaktadır. Genel olarak bitki ekstraktları, virüs, mantar, maya, mikroalg ve bakterilerden yeşil sentezle nanopartiküller elde edilmektedir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde birçok doğal reaktifler kullanılarak çinko (Zn), altın (Au), gümüş (Ag), demir (Fe), nikel (Ni), paladyum (Pd) ve bakır (Cu) gibi metal

nanopartiküllerin sentezlendiği görülür. Çevre ve insan sağlığı gözetilerek de metal nanopartiküllerin sentezlenebileceği görülmektedir (Çiftçi ve ark., 2021).

1.3. Çinko Oksit Nanopartiküller

Çinko, insan vücudunda görünen bir antioksidan olarak kabul edilir. Çinko cilt için önemli bir element olup cildi rüzgâra ve güneşe karşı korur. Çinko oksit nanoparçacıkları nano boyutta geniş alanda ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko oksit NP'leri yansıtıcı özelliğinden dolayı yüksek UV adsorbanı olmuştur. Bundan dolayı kozmetik ve güneş kremlerinde uygulama alanı bulmuştur (Miri ve ark., 2019).

Çinko oksit (ZnO), oda koşullarında yaklaşık 3.4 eV bant aralığında bir yarı iletkenidir. ZnO, maliyetinin düşük olması fotokimyasal reaktivitesinin yüksek olması çevreyle dost olması nedeniyle önemli bir çalışma alanı oluşturur (Nava ve ark., 2017).

Gelecekte metalik nano malzemelerden dikkat çekici olanlardan biri çinko (Zn) ve çinko oksittir (ZnO). Oldukça aktif bir element olan çinko aynı zamanda güçlü bir indirgen ajandır (Król ve ark., 2017). İnsan vücudu için çok önemli ve çok miktarda bulunan bir mikro elementtir. Tüm vücut dokularında kemik ile kaslarda bulunur. Yani büyük sistemlerin iyi çalışması için önemlidir (Król ve ark., 2017).

Çinko oksit nanopartikülleri biyouyumlu, çevre dostu, düşük maliyetli olması, toksik olmaması gibi kendine özgü fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan önemli bir metal oksit malzemedir. Çinko oksit altıgen kuvarsit, kübik çinko sülfür ve kübik kaya tuzu gibi fazlarda bulunabilir. Wurtzite, her çinko atomunun dört oksijen atomu ile dört yüzlü olarak koordineli olduğu yapıdır ve ortam koşullarında stabil olması nedeniyle en yaygın olanıdır. Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) çinko oksiti gıda endüstrisinde kullanılabilecek en saf metal oksitler içine dahil etmiştir (Shaba ve ark., 2021).

Çinko oksit nanopartikülleri, UV-GB'de önemli optik şeffaflık ve lüminesans özellikleri sergileyen çok yönlü yarı iletkenlerdir. Ayrıca son yıllarda ZnO-NP mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları nedeniyle ilgi odağı haline gelmiştir (Fakhari ve ark., 2019).

Antibakteriyel aktivite özellik gösteren çinko oksit nanopartikülleri, sol-gel yöntemi (Chandrasekaran ve ark., 2012; Meena ve ark., 2016; Dodero ve ark., 2020), çöktürme (Sun ve ark., 2014; Rahman ve ark., 2020; Yadav ve ark., 2022), mikrodalga

yöntemi (Trandafilović ve ark., 2012; Kaur ve ark., 2017), solvotermal (Bai ve ark., 2015; Zare ve ark., 2018) ve spreyl piroliz (Reza ve ark., 2011; Lee ve ark., 2012) gibi birçok yöntemle elde edilebilmektedir.

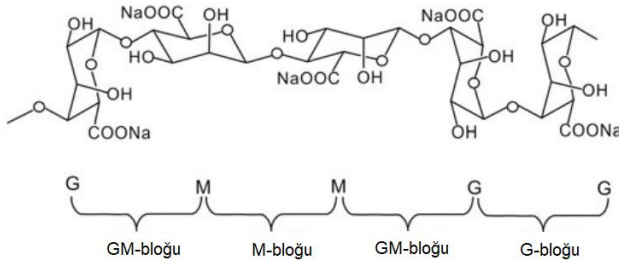
Bu yöntemler, nanopartiküllerin mikro emülsiyonlardan ayrılması ve saflaştırılması gibi prosesinin zor olması, yüksek enerji ve ayrıca biyolojik risklere yol açabilecek toksik, tehlikeli kimyasal gereksiniminden dolayı tercih edilmemektedir (Fakhari ve ark., 2019; Awwad ve ark., 2020). Bu nedenle çinko oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi için birçok avantajlara sahip yeşil yöntemlerin geliştirilmesi önem taşımaktadır.

Yeşil yöntem ile ZnO-NP elde edilen bazı çalışmalar: Kokarağaç (*Ailanthus altissima*) meyvesi (Awwad ve ark., 2020), enginar yaprağı (Erdoğan ve ark., 2019), akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) yaprağı (Fakhari ve ark., 2019), *Mangifera indica* yaprağı (Rajeshkumar ve ark., 2018), *Sesbania grandiflora* yaprağı (Mahalakshmi ve ark., 2020), *Agathosma betulina* (Thema ve ark., 2015), *Calotropis gigantea* (Vidya ve ark., 2013), *Moringa oleifera* (Matinise ve ark., 2017), limon suyu (Davar ve ark., 2015), *Ocimum tenuiflorum* (fesleğen) (Raut ve ark., 2015), *Hibiscus sabdariffa* (kerkede) (Soto-Robles ve ark., 2019).

1.4. Aljinat

Kahverengi deniz yosunlarından elde edilen bir heteropolisakkarittir. Doğrusal bir polimer olan aljinat, β -1.4-D-mannuronik Asit (M) ve α -1.4-L-gluronik Asit (G) gibi fonksiyonel bileşenlerine ayrılabilir (Gökbulut ve Öztürk, 2018). Stanford tarafından 12 Ocak 1881 tarihinde patenti alınarak tanımı yapılmıştır. 1926 yılında, aljinik asitin bir bileşeni şeklinde keşfedilmiş, daha sonra α -L-guluronik ve β -D-mannuronik bileşenlerinden bir araya gelen ikili kopolimer olarak kabul görmüştür (Draget ve ark., 2005).

Aljinat, kokusu olmayan, tatsız, biyoyumlu ve biyoparçalanabilir özellikte olan bir polimerdir. Su içindeki çözünürlükleri ortamın pH ve iyon durumuna bağlıdır. Aljinik asit ve kalsiyum aljinatın suda çözünürlüğü sınırlı iken amonyum aljinat, sodyum ve potasyum aljinat suda çözünmektedir (Gökbulut ve Öztürk, 2018).



Şekil 1.3. Sodyum aljinatın yapısı (Wang ve ark., 2018)

1.5. Adsorpsiyon İzotermeleri

Bir yüzey ve denge olayı olan adsorpsiyon, katı yüzeye tutunan maddenin konsantrasyonu ile çözelti ortamında bulunan adsorplanacak olan maddenin konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu dengeyi belirlemek için belli bir sıcaklıkta denge noktasına gelmiş olan çözelti ortamındaki madde konsantrasyonuna karşı adsorbentin madde miktarı (birim ağırlığı başına) grafiğe geçirilir. Böylece izoterm eğrileri elde edilir. Bu izoterm eğrilerini açıklamak için sıkça kullanılan modeller; Langmuir, Temkin ve Freundlich izoterm modelleridir (Canbaz, 2020). Adsorpsiyon durumu, oluşum mekanizmalarına ve moleküler etkileşimlerine göre üç kısımda incelenir. Bunlar kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyondur.

1.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli adsorban tarafından tek katmanlı soğurma için güvenilir bir modeldir (Piri ve ark., 2021). Langmuir denklemi aşağıda (Eşitlik 1.1) verilmiştir.

$$Q_e = \frac{(K_L C_e Q_{max})}{(1 + K_L C_e)} \quad (1.1)$$

Langmuir denklemi lineerleştirildiğinde aşağıda verilen Eşitlik 1.2 elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \quad (1.2)$$

Burada;

Q_e : Denge anındaki adsorban tarafından adsorplanan adsorbent miktarı (mg g^{-1})

C_e : Denge halinde çözeltideki adsorbent konsantrasyonu (mg L^{-1})

K_L : Langmuir denge sabiti

Q_{max} : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

Langmuir denklemiyle yapılan hesaplamalar ve R_L düzeltme faktörü sonucunda;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değil

$R_L = 1$ ise adsorpsiyon lineer

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmez

$0 < R_L < 1$ adsorpsiyon uygundur.

1.5.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeline göre adsorbentin yüzeyindeki adsorpsiyon alanları farklı türden adsorpsiyon yerlerinden gelerek heterojen bir yapı oluşturmaktadır. Adsorpsiyon prosesi adsorban yüzeyinde gerçekleşir (Canbaz, 2020). Freundlich izoterm denklemi Eşitlik 1.3'te verilmiştir.

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n_f} \quad (1.3)$$

Freundlich denklemiyle aşağıda verilen Eşitlik 1.4 elde edilir.

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad (1.4)$$

$\log Q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilmesi sonucu eğimi n_f , kesim noktası ise K_f değerini vermektedir. $n_f > 1$ durumunda fiziksel adsorpsiyon olduğu, $n_f = 1$ durumunda doğrusal olduğu $n_f < 1$ olduğu durumda ise kimyasal adsorpsiyon olduğu ifade edilir (Abedpour ve ark., 2022).

1.5.3. Temkin izoterm modeli

Adsorban ile adsorbat etkileşimlerini göz önünde bulunduran Temkin izotermi adsorbanda bulunan bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının lineer olarak azalacağını varsayar (Canbaz, 2020). Temkin izotermi Eşitlik 1.5'te verilmiştir.

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (1.5)$$

Burada;

R : İdeal gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Q_e : Denge anındaki adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1})

K_T : Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge sabiti

b_T : Adsorpsiyon ısısı

Q_e e karşı $\ln C_e$ grafiği oluşturulduğunda grafiğin eğim kesim noktalarından sırasıyla b_T ve K_T değerleri elde edilir.

1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Zamana bağlı kinetik bir süreç olan adsorpsiyon prosesi, adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana kadar geçen süredir. Yani denge aşamasında adsorban ile adsorplananın temas süresi, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklük olarak ifade edilir. Adsorplama hızı, çözeltiden safsızlıkların giderilmesinde etkili adsorplayıcı seçilirken önemli bir parametredir. Adsorpsiyon sürecini karakterize eden, adsorban yüzeyine adsorplanan materyalin adsorpsiyonu sırasında ne tür bir mekanizmanın etkin olduğunu tespit etmek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller mevcuttur. Bunlardan bazıları yalancı birinci derecen ve yalancı ikinci derecen kinetik model modelleridir (Turan, 2017).

1.6.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Katı-sıvı sistemindeki adsorpsiyonu anlama ve açıklamada yalancı birinci dereceden model kullanılmaktadır (Hokkanen, 2020). Yalancı birinci dereceden kinetik model denklemi (Eşitlik 1.6) aşağıda verilmiştir.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (1.6)$$

Bu denklemde;

Q_t : t zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

t : Temas süresi (dk)

Q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

k_1 : Yalancı birinci dereceden kinetik model hız sabiti (dk^{-1})

$\log(Q_e - Q_t)$ karşı t grafiği oluşturulduğunda doğrunun kesin noktası Q_e 'yi, doğrunun eğimi k_1 'i göstermektedir.

1.6.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, zamana ve adsorpsiyon kapasitesine bağlı olduğunu göstermektedir (Canbaz, 2020).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (1.7)$$

Bu denklemde;

Q_t : t zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

t : Temas süresi (dk)

k_2 : Kinetik hız sabiti (g mg dk^{-1})

Q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

t/Q_t ' e karşılık t grafiği oluşturulduğunda grafiğin eğimi k_2 sabitini, grafikteki doğrunun kesim noktası Q_e^{-1} değerini vermektedir.

1.6.3. Parçacık içi difüzyon kinetik model

Bu model, gözenek difüzyonu olup olmadığını anlamak için kullanılır. Aslında adsorpsiyonda bir kontrol adımıdır. Parçacık içi kinetik model denklemi (Eşitlik 1.8) aşağıda verilmektedir.

$$Q_t = K_i t^{0.5} + I \quad (1.8)$$

Q_t e karşı $t^{1/2}$ grafiği oluşturulduğunda doğrunun eğimi K_i 'i, doğrunun kesim noktası I ı vermektedir (Taşkın, 2022).

1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi adsorbent ile adsorplanacak madde birbiriyle temas ettiği anda başlar. İlk anda adsorpsiyon hızı yüksekken daha sonra sabit kalır yani sistemde bir denge oluşur. Denge anında adsorpsiyon ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde konsantrasyonu ile çözelti ortamındaki madde konsantrasyonu dengededir. Bu da sistemin dengedeiyken tersinir olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda adsorpsiyon siteminde meydana gelen Gibbs serbest enerji değişimi, entalpi ve entropi değişimleri belirlenmektedir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağını tespit etmek için Gibbs serbest enerji değişiminin değerlerine bakılır. Sonuç negatif ise sistem kendiliğinden gerçekleşir. Termodinamik hesaplamaları ile ilgili denklemler Eşitlik 1.9-Eşitlik 1.12'de verilmiştir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.9)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (1.10)$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.12)$$

Yukarıda verilen;

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

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ mol⁻¹)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ mol⁻¹ K⁻¹)

R : İdeal gaz sabiti (J mol K⁻¹)

T : Mutlak sıcaklık (K)

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

Q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)

C_e : Dengedeki adsorbe edilmeyen madde miktarı (mg L^{-1})

$\ln K_d$ değerine karşı $1/T$ grafiği oluşturulduğunda grafiğin eğiminden ΔH° , kesim noktasından ΔS° değeri elde edilmektedir (Gündüz, 2019).

1.8. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Yöntemleri

Nanopartiküllerin kimyasal, biyokimyasal ve fiziksel bileşenleri, performansları, uygulamaları ve canlı sistemlerle etkileşimleri oldukça önemlidir. Ayrıca, nanomalzemelerin temel özellikleri olan yapısı, morfolojisi, yüzey enerjisi, yüzey bileşimi, yüzey yükü ve morfolojisi hayati öneme sahiptir. Çünkü bu malzemelerin in vivo davranışlarının detaylıca anlaşılması için iyi bir şekilde incelenmeye ihtiyaç duyar. Bu nedenle, nanomalzemelerin özelliklerinin sınıflandırılması ve belirlenmesi için yaygın olarak bir dizi karmaşık analitik teknik kullanılır. Üretilen nanopartiküllerin özelliklerinin belirlenmesi için sıklıkla kullanılan mikroskopi ve spektroskopi tekniklerinden bazıları ultraviyole ve görünür bölge spektroskopi (UV-GB), fourier transform infrared (FTIR) spektroskopi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirgen elektron mikroskopisi (TEM), enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi, dinamik ışık saçılımı (DLS), toz X-ışını kırınımı (XRD) ve Raman Spektroskopisi.

Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlarının değerlendirilmesi için kullanılan çeşitli teknikler aşağıda sunulmuştur.

1.8.1. UV-GB absorpsiyon spektroskopisi

UV-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, 190 ile 380 nm arasında ve 380 nm ile 800 nm arasındaki görünür bölge aralığını kapsar. Bu iki radyasyon kategorisinin her ikisi de temel durumundan daha yüksek bir enerji durumuna geçişebilen elektronik geçişlerin madde ile etkileşimi esasına dayanır. Karakterizasyon için minimum 2 nm boyut aralığından maksimum 100 nm boyut aralığına kadar metalik nanoparçacıklar genel olarak 300 ile 800 nm arasındaki dalga boyları kullanılarak izlenebilir (Sapsford ve ark., 2011). UV-GB spektroskopisi, nanopartiküllerin yapısı, boyutu, stabilitesi ve konsantrasyonu hakkında bilgi verir. Öte yandan, Plazmon rezonansının ölçülmesi sürecinde, metalik nanoparçacıkların oluşumunu kanıtlamak için UV-GB spektroskopisi sıklıkla kullanılır.

Çünkü metal nanopartiküller genellikle karakteristik spektrumlarda spesifik absorban bantlarına sahiptir. Kimyasal maddelerin daha çok 200-380 nm dalga boyu aralığındaki spektrum analizleri için kullanılmaktadır.

1.8.2. FTIR spektroskopisi

Hemen hemen bütün moleküller kızılötesi ışığı soğurma yeteneğine sahip olduğundan, absorpsiyon spatraları, numunenin her dalga boyunda ışığı nasıl emdiğini gösteren numunenin moleküler parmak izleri olarak kullanılmaktadırlar (Chauhan ve ark., 2012). Bir gazın, sıvının veya katının kızılötesi emisyon spektrumu, fotoiletkenliği, absorpsiyonu veya Raman saçılması olabilir. Maddelerin kızılötesi aralıkta farklı karakteristik titreşim frekanslarına sahip olmasından dolayı FTIR analizi sıklıkla tercih edilir. Bir FTIR ile spektroskopisi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgede, kimyasal bilgileri, yani nanoparçacıkların fonksiyonel gruplarını, yan zincirlerini ve çapraz bağlarını tanımlayabilir ve böylece nanopartiküllerin stabilizasyonundan sorumlu olabilecek olası moleküllerin aydınlatılmasına yardımcı olur. Bir numune ile temas ettiğinde, yansıyan IR ışınının yoğunluğu değişir. Bu yöntem numunenin kimyasal fonksiyonel gruplarını temsil eden tepe noktalarını sağlar ve bir ATR-FTIR sisteminde, bir IR ışınları, belirli bir açıda yüksek bir kırılma indisine sahip optik olarak yoğun bir iç yansıma elemanı kristaline odaklanır. Bu iç yansıma, numunelerin kristalle temasını sağlayan, kristalin dış katmanından genişleyen geçici bir dalga oluşturur. ATR, yalnızca güçlü bir şekilde emen veya katı numuneler, yani doğal tozlar için değil, aynı zamanda sıvı analizi, yani sulu çözeltiler için de idealdir (Johal, 2011). Katı, sıvı veya gaz halindeki bir örneğin absorpsiyon (soğurma) ve emisyon (yayılma) kızılötesi spektrumuna ulaşılmasını sağlayan bir yöntem olan ATR-FTIR, analiz edilmesi istenilen numunenin ya da istenilen tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediğine dair başvuruları fonksiyonel gruplarının tepkime etkisiyle değişimleri sonucu farklı bağlanmalarla yapısal ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir karakterizasyon tekniğidir. FTIR, numunede hasar oluşturmadan, çok az bir örnek ile çok kısa sürede sonuç verebilen doğrudan ve geri dönüşümü olan bir tekniktir (Gómez-Ordóñez ve Rupérez, 2010, Büyüksırt ve Kuleşan, 2014).

1.8.3. X ışını kırınımı (XRD)

Nanoyapıların karakterizasyonu için kullanışlı olan çok çeşitli X-ışını tabanlı yaklaşımlar ve teknikler keşfedilmiştir. Fakat metotlar arasında, XRD spektroskopisi, sentezlenmiş nanopartiküllerin kristalliliğini ve boyutunu ölçmeye yönelik kullanışlılığı nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir (Chauhan ve ark., 2012). X-ışını kırınımı tekniği, moleküler düzeyde parçacıkların kristal boyutlarının tespiti ile üçüncül yapıları oluşturmak ve değerlendirmek için çok önemli bir rol üstlenmiştir (Sapsford ve ark., 2011). X ışınlarına ait kristalografi, bir kristalin moleküler ya da atomik yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı esasına dayalı bir metottur. Kırınıma uğrayan bu demetlerin açıları ve genlikleri ölçülerek kristaldeki elektronların yoğunluğunun üç boyutlu görüntüsü elde edilir. Bu sayede atomların kristal yapıdaki kimyasal bağları, düzensizlikleri ve ortalama konumları tespit edilmektedir. Bragg yasasına göre, XRD analizinden elde edilen moleküllerin kırınım tepe noktaları, yalnızca incelenen bir numunenin kristalin düzlemlerine ışın yansımaları gösterirken, parçacık boyutu, Scherrer formülü kullanılarak hesaplanır. Bu formül, ortalama parçacık boyutunu hesaplamak için düzlemler arası boşluk değerlerini ve XRD yansıma tepe noktalarını sayar (Gupta ve ark., 2013). Ayrıca parçacıkların boyut dağılımları ve kristalliliği, yansıma tepe noktalarının genişliğine bağlıdır. Numunelerin kimliğini ve kimyasal bileşimini doğrulayan incelenen XRD modelini karşılaştırmak için uluslararası standart bir veri tabanı kullanılmaktadır. Bu veriler, incelenen numunelerin yapısal bilgilerini çözmek için kullanılabilecek kristalografik veriler olarak da kabul görmektedirler (Jahan, 2019).

Son yıllarda kristallerde kırınım, kristal yapıların birçoğunun yapılarının bilinmesi nedeniyle kristallerin mükemmelliği ve doğrultularının belirlenmesinde tercih edilmektedir. Bunun yanında önem arz eden polimerler, zeolitler gibi yapıların ve kristal örgü sabit değerlerinin belirlenmesi çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır.

1.8.4. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS)

Enerji dağıtıcı X-ışını mikroanalizi (EDXMA) olarak da bilinen enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX veya EDS) çok küçük ölçeklerde çalışmak için XRF'nin alternatiflerinden biri olarak kabul edilen, örneklerin moleküler düzeyde kimyasal

karakterizasyonu için tasarlanmış, uygulanabilir ve tasarlanmış sistematik bir metodik uygulamadır. Yani atomik veya mikro ve hatta nano seviyelerde analizler gerçekleştirilmektedir. Malzeme bilimi ve mikroelektronik alanlarında bu metot X-ışını uyarma özelliklerinin bazı kaynaklarını etkileşime sokan uyumlu bir analitik cihaz olan bu yöntem özellikle yeşil nanoteknoloji ile inşa edilen nanopartiküllerin karakterizasyonu için biyoteknolojide oldukça kullanışlı bir tekniktir. Her element kendine özgü, ayırt edici ve karakteristik bir atomik yapıya sahiptir. Elemanların bu benzersizliği, x-ışınlarının atomik yapıyı belirgin bir şekilde tanımlamasına ve tanınmasına izin veren bu uygulamanın karakterizasyon fonksiyonunun can alıcı temel ilkesi olduğu tartışmasızdır (Prasad ve ark., 2011). Moleküllerin EDS şemaları ile karakterizasyonu oldukça kolaydır ve bu cihazlardan yeniden üretilen veriler yüksek derecede tekrarlanabilirlik göstermektedir. Malzemelerin elementel analizinde veya kimyasal karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Alkan, 2015).

1.8.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, numunelerin morfolojisi ve atomik bileşimi ile malzemelerin dış tabakasının topografik detaylarının nano düzeyde ortaya çıkarılmasını ve değerlendirilmesini destekleyen bir başka bir karakterizasyon tekniğidir. Doğrudan görselleştirme yoluyla, ışık kaynaklarının ve cam lenslerin moleküler numuneleri aydınlatmak ve görselleştirmek ve büyütülmüş görüntüler üretmek için birlikte çalıştığı bir yüzey görüntüleme tekniğidir (Hall ve ark., 2007). Taramalı elektron mikroskobu sisteminin içinde, elektron ışınları numune yüzeyi ile etkileşime girer. Bu etkileşim, ışınların numune yüzeyini çapraz olarak taramasına ve incelemesine yardımcı olur ve kolaylaştırır. Moleküllerin bu genel taraması, çok daha yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturmak içindir (Ianoul ve Johnston, 2007). Bu cihaz, vakum sistemi ve elektron tabancası gibi diğer bazı işlevsel özelliklerin yanı sıra özel yoğunlaştırıcı lenslere sahiptir. Bu teknik, malzemenin nano düzeyde morfolojik analizi için şekil, boyut ve boyut dağılımı aydınlatılması gibi çeşitli avantajlar sağlar. Bu karakterizasyon uygulaması çok pratiktir ve nanomalzemelerin nano ölçekli gerçeklerini ortaya çıkarmak için doğrudan uygulanabilir ve üç boyutlu bir görünüm sunar (Ranjbar ve Gill, 2009). Bu avantajlara rağmen, bu teknik maliyetli ve zaman alıcıdır. Taramalı elektron mikroskobu uygulamasının performansı ayrıca birkaç dezavantaja sahiptir. Üç boyutlu görüntülerin, popülasyon sayısının ortalama

boyut dağılımı ve doğru yoğunluğu ile ilgili olarak sınırlı ve az bilgi sunması bu yöntemin en kritik dezavantajıdır (Rao ve Biswas, 2009).

1.9. Yanıt Yüzey Metodu

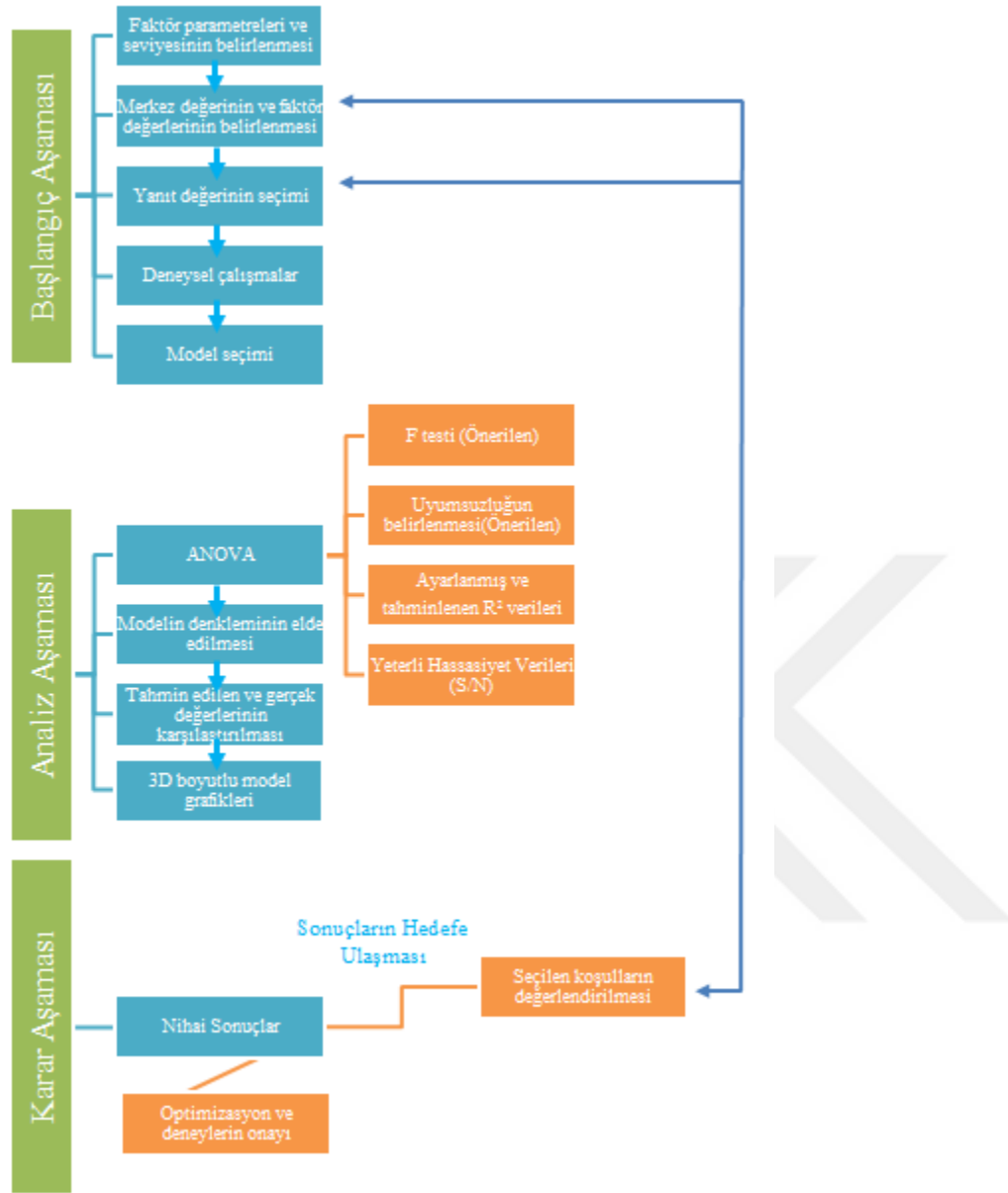
Yanıt yüzey metodu bazı değişkenlerin sabit tutularak her defasında bir değişkenin değiştirilmesi ile süreci inceleme yöntemidir. Matematiksel ve istatistiksel tekniklerin iç içe olduğu bir optimizasyon işlemidir. Bu işlemlerde ardı ardına deneyler yapılmaktadır. Yanıt yüzey metodu, değişkeni fazla olan bir sistemde en uygun koşulları belirlemek için kullanılan deneysel bir yaklaşımdır. Yanıt yüzey metodunun tasarımında aşağıda sıralanan prosedürler yer alır.

- Amaçlanan cevabın (yanıtın) güvenilir ve yeterli ölçülmesi için deneyler dizisi tasarlanmalı,
- Uygunluk derecesine göre en uygun olana ikinci dereceden yanıt yüzey modeli geliştirme,
- Minimum ya da maksimum cevap değeri üreten optimum deneysel parametrelerin bulunması,
- Proses değişkenlerine ait üç boyutlu grafikler ile etkilerinin gösterilmesi.

Yanıt yüzey metodu denklemi Eşitlik 1.13'te verilmiştir (Gündüz, 2019).

$$y = f(A_1, A_2, A_3, A_4, \dots, A_k) \quad (1.13)$$

Burada y , sistemin cevabıdır. A_i , eylem değişkenlerine ait faktördür. Yanıt yüzey metodolojisinde genel olarak ikinci dereceden bir model kullanılır.



Şekil 1.4. MKT'ye ait akış şeması (Taşkın, 2022)

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasallar maddeler ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Sigma-Aldrich), Cd^{2+} standart çözeltisi (Merck), sodyum aljinat (Sigma-Aldrich), NaOH (Merck), HCl (Merck), CaCl_2 (Merck), EDTA (Merck), tannik asit (Merck) analitik saflıktadır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar Tablo 2.1.'de gösterildi.

Tablo 2.1. Kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka
Taramalı elektron mikroskobu- Enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS)	Hitachi SU3500, Japonya
Fourier dönüşümlü infrared (FTI-R) spektrometresi	JASCO 67000, Japonya
X ışını difraktometresi (XRD)	Rigaku MiniFlex-600, Japonya
Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS)	PerkinElmer AA800, ABD
Ultraviyole görünür bölge (UV-GB) spektrometresi	Shimadzu UV-1800, Japonya
Su banyosu	Daihan Scientific, Wids-Çin
pH metre	Ezdo, PL-700PV, Tayvan
Santrifüj	Nüve NF200, Türkiye
Manyetik karıştırıcı	Mtops, Güney Kore
Peristaltik pompa	Shenchen, Almanya
Vorteks	Dragon Lab, Çin
Hassas terazi	Radwag AS220/R/2, Polonya

2.3. Metot

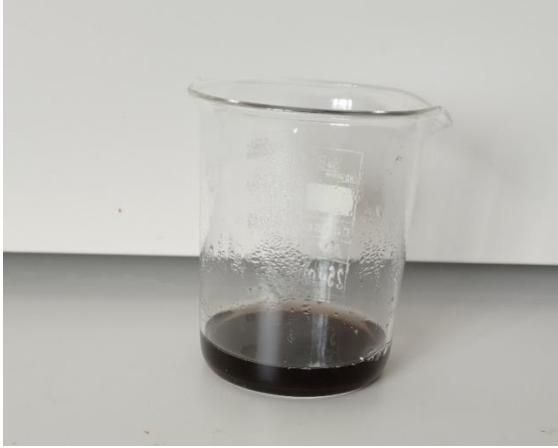
2.3.1. Reyhan bitkisinin ekstrakte edilmesi ve ZnO-NP sentezi

5 g kuru reyhan bitkisinden alındı ve erlenmeyere koyuldu. Üzerine 250 mL saf su eklenerek ağzı kapatılarak su banyosunda 40 °C'de 24 saat ekstrakte edildi (Resim 2.1), daha sonra süzüldü. Süzülen ekstrakt 10 dk 4500 rpm'de santrifüjlendi.



Resim 2.1. Reyhan bitkisi ve su karışımı (orijinal)

ZnO-NP sentezi için elde edilen süzüntüden 42.5 mL behere konuldu. İçerisine 3.14 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilip ağzı kapatıldıktan sonra 60 dk karıştırıldı daha sonra da 60 °C'e ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi (Resim 2.2). Su banyosundan çıkarıldıktan sonra 150 °C'de manyetik karıştırıcıda kurutuldu. Kurutulan örnek 400 °C'de 1 saat kül fırınında kalsinasyon işlemine tabii tutuldu. Elde edilen ZnO-NP (Resim 2.3) analiz için uygun koşullarda saklandı.



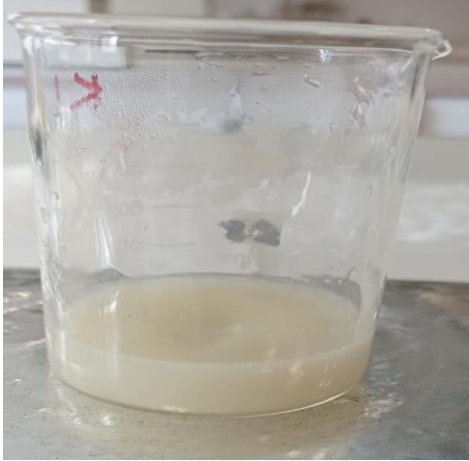
Resim 2.2. Reyhan ekstraktı (orijinal)



Resim 2.3. Elde edilen ZnO-NP (orijinal)

2.3.2. ZnO-NP takviyeli kompozit malzemenin (ZnO-NP@ALJ) sentezi

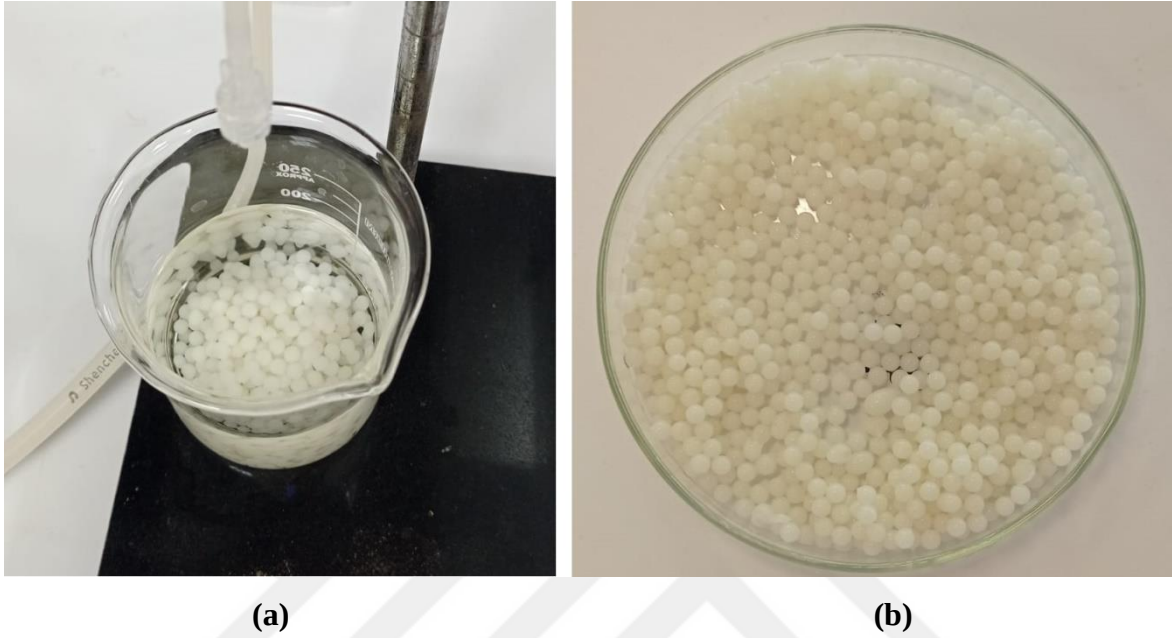
Çinko oksit nanopartikül takviyeli kompozit malzeme için aljinik asit sodyum tuzundan 2 g tartılıp 250 mL'lik behere konuldu. 100 mL ultra saf su eklendikten sonra 90 °C'de 200 rpm hızda 4.5 saat homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Homojen hale gelen aljinatın içine ZnO-NP'in 1 g'ı yavaş yavaş eklendi ve 200 rpm'de 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı (Resim 2.4).



Resim 2.4. ZnO-NP ve aljinat karışımı (orijinal)

ZnO-NP/aljinat karışımından boncuk elde etmek için %1'lik CaCl_2 çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan homojen ZnO-NP/aljinat karışımı peristaltik pompa yardımıyla dakikada 1 mL hızında %1'lik CaCl_2 çözeltisine damlatılarak boncuklar (Resim 2.5(a))

elde edildi. Boncuklar %1'lik CaCl_2 çözeltisi içerisinde 45 dk kadar bekletildi. Daha sonra süzldü ve boncuklar birkaç defa ultra saf su ile yıkandı. Elde edilen ZnO-NP@ALJ (Resim 2.5(b)) Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanıldı.



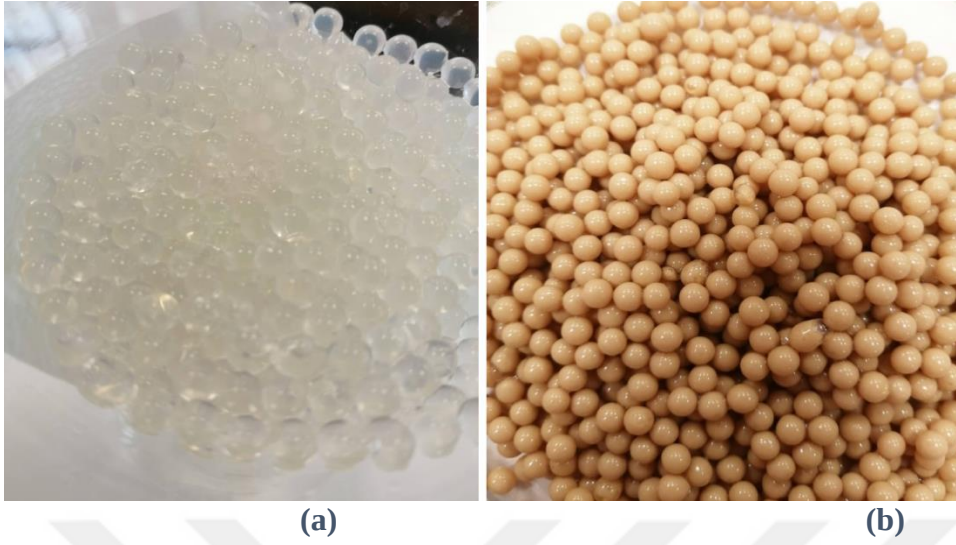
Resim 2.5. (a) ZnO-NP/aljinat karışımının %1'lik CaCl_2 çözeltisine damlatılması **(b)** ZnO-NP@ALJ (orijinal)

2.3.3. ZnO-NP takviyeli kompozit malzemenin EDTA ve tannik asit ile fonksiyonelleştirilmesi

Çinko oksit nanopartikül takviyeli kompozit malzemenin Cd^{2+} iyonlarını uzaklaştırma verimini arttırmak amacıyla EDTA ve tannik asit ile fonksiyonelleştirildi.

EDTA ile fonksiyonelleştirmek için 0.1 M 100 mL'lik EDTA çözeltisi hazırlandı ve elde edilen kompozit boncuklar bu çözeltiliye eklenerek 2 saat 100 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Üretilen fonksiyonelleştirilmiş kompozit malzeme de ((ZnO-NP@ALJ)-EDTA) (Resim 2.6 (a)) Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanıldı.

Tannik asit ile fonksiyonelleştirmek için 0,1 M 100 mL'lik tannik asit çözeltisi hazırlandı ve 2 saat 100 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tannik asit ile fonksiyonelleştirilen kompozit malzeme ((ZnO-NP@ALJ)-TA) Resim 2.6 (b)'de verildi. (ZnO-NP@ALJ)-TA da Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanıldı.



Resim 2.6. (a) (ZnO-NP@ALJ)-EDTA (b) (ZnO-NP@ALJ)-TA (orijinal)

2.3.4. Sulu çözeltilerden Cd^{2+} iyonlarının giderimi

Yanıt yüzey metodunda (YYM) bulunan merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemi kullanılarak, pH, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi üç değişkenin, Cd^{2+} iyonunun sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine ayrı ayrı ve ikili etkileşimli etkileri araştırıldı. Yanıt yüzey metodunun tekli yöntemlere göre daha güvenilir olması, deneylere ait gerçek veriler elde edilmesi, çok sayıda değişkenin etkisinin az sayıda deney yapılarak belirlenebilmesi gibi birçok avantajı vardır (Taşdemir, 2020).

Cd^{2+} iyonunun sulu çözeltilerden, adsorban olarak ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA kompozit materyalleri kullanılarak uzaklaştırılmasında belirlenen bağımsız değişkenler için deney şartları Tablo 2.2’de gösterildi. Tablo 2.2’de verilen şartlarda 20 mg mL^{-1} ’lik Cd^{2+} çözeltisi kullanıldı ve son hacim ise 15 mL olarak çalışıldı.

Tablo 2.2. Cd²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan MKT

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
Sıra	pH	Sıcaklık (°C)	Kompozit materyal miktarı (mg)
1	3	25	20
2	9	32,5	15
3	5	32,5	15
4	5	32,5	15
5	5	32,5	15
6	5	32,5	15
7	7	25	10
8	7	25	20
9	1	32,5	15
10	5	32,5	15
11	3	40	20
12	5	32,5	25
13	3	40	10
14	7	40	20
15	7	40	10
16	5	32,5	5
17	5	47,5	15
18	3	25	10
19	5	17,5	15
20	5	32,5	15

2.3.5. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği

Sulu çözeltilerden Cd²⁺ iyonlarının giderimi için optimum şartlar belirlendikten sonra adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden faydalanıldı.

Adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği çalışmaları için 7 tane ayrı beher alınıp her birinin içine 20 mg mL⁻¹ Cd stok çözeltisinden 15'er mL konuldu. Beherlerin içine sırasıyla 5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg, 25 mg, 30 mg ve 35 mg ZnO-NP@ALJ eklendi. Beherlerin ağzıları kapatılarak 150 rpm ve 32,5 °C koşullarında 20 dk su banyosunda karıştırıldı. ZnO-NP katkılı enkapsüle boncuklar süzülerek çözeltiden ayrıldı ve süzüntüdeki Cd²⁺ iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edildi. Kalibrasyon çözeltisi olarak 0,5 mg L⁻¹-2,0 mg L⁻¹ aralığındaki Cd'nin standart çözeltileri kullanılarak 228.8 nm'de kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. R² = 0,9977, eğri denklemi y = 0,0958x + 0,0551 olarak elde edildi. Eklenen miktardan, kalibrasyon eğrisi kullanılarak bulunan süzüntüdeki

miktar çıkarılarak adsorplanan miktar hesaplandı. Aynı deneyler (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA için de yapıldı.

Tablo 2.3. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon izotermi çalışma şartları

ZnO-NP@ALJ (ZnO-NP @ALJ)-EDTA (ZnO-NP@ALJ)-TA miktarı (mg)	Hacim (mL)	pH	Karıştırma hızı (rpm)	Derişim (mg L ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
5-35	15	5,5	150	20	32,5	10

Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucu elde edilen verilerden optimum adsorban miktarı belirlendi.

Adsorpsiyon kinetiği çalışması için Tablo 2.4'teki şartlar uygulandı ve en uygun karıştırma süresi belirlendi.

Tablo 2.4. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kinetiği çalışma şartları

ZnO-NP@ALJ (ZnO-NP @ALJ)-EDTA (ZnO-NP@ALJ)-TA miktarı (mg)	Hacim (mL)	pH	Karıştırma hızı (rpm)	Derişim (mg L ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
10	15	5,5	150	20	32,5	2-12

Adsorpsiyon termodinamiği çalışmalarında Tablo 2.5'te verilen şartlar uygulanarak en uygun sıcaklık tespit edildi.

Tablo 2.5. Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon termodinamiği çalışma şartları

ZnO-NP@ALJ (ZnO-NP @ALJ)-EDTA (ZnO-NP@ALJ)-TA miktarı (mg)	Hacim (mL)	pH	Karıştırma hızı (rpm)	Derişim (mg L ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
15	15	5,5	150	20	20-45	10

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. ZnO-NP'nin Karakterizasyon Analizleri

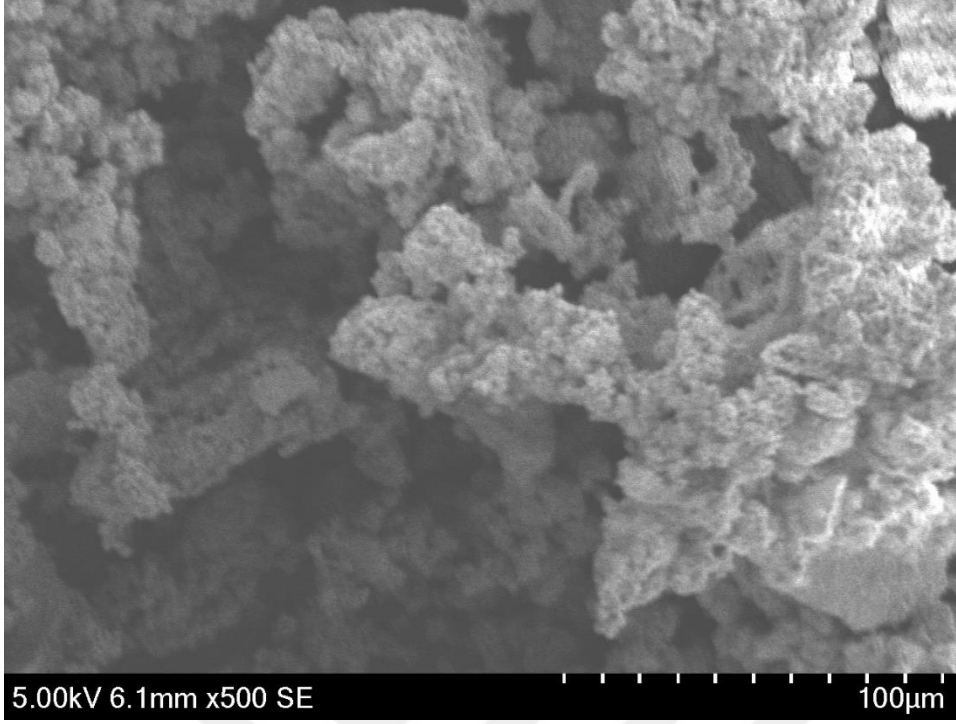
3.1.1. SEM-EDS analizi

Reyhan bitkisi ekstraktından biyosentez olarak üretilen ZnO nanopartiküllerine SEM görüntüsü Şekil 3.1'de ve EDS görüntüsü Şekil 3.2'de verildi.

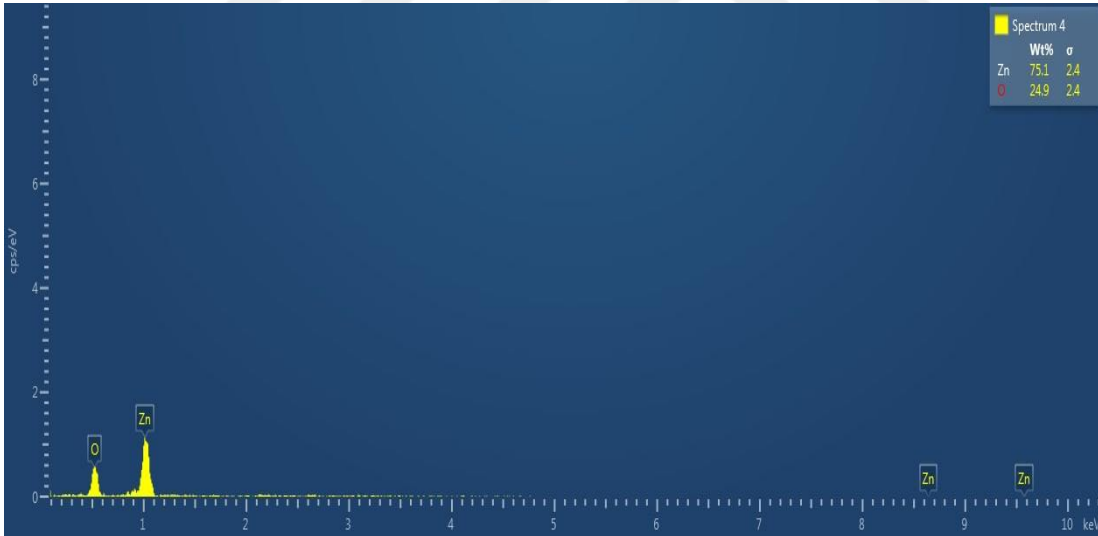
Reyhan bitkisi ekstraktından biyosentez yöntemi kullanılarak üretilen ZnO-NP'nin yüzey morfolojisi Hitachi SU3500 marka SEM cihazı kullanılarak incelendi. EDS sonuçları ile örneklerde istenilen Zn ve O fazı olduğunu ve sentezlenen nanopartiküllerin saflığının yüksek olduğunu kanıtlandı. Teorik olarak da beklenen stokiyometrik kütle oranı Zn için %80,3 ve O için %19,7'dir. Yapılan çalışmada EDS analiz sonucunda da benzer veriler (Zn için %75,1 ve O için %24,9) elde edildi.

Fakhari ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada ZnO nanopartiküllerinin eldesi için Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis* L.) yaprağı ve $Zn(NO_3)_2$ kullanılmış ve EDX analizi sonucunda benzer şekilde Zn içeriği %76,9 ve O içeriği %23,1 olarak elde etmişlerdir. İndirgeyici ajan olarak *Euphorbia jatropha* bitkisinin kullanıldığı çalışmada da elde edilen nanopartiküldeki Zn ve O'nin oranları sırasıyla %77,47 ve %22,53 olarak bulunmuştur (Geetha ve ark., 2016). Birlikte çöktürme metoduyla ZnO-NP'nin elde edildiği çalışmada da Zn oranının %77,27 ve O'nin ise %22,73 olduğu bildirilmiştir (Raj ve ark., 2016).

Hindistan'dan toplanan *Cochlospermum religiosum* yaprağının iki saat steril ultra saf su ile ekstrakte edilmesinden sonra 60 °C-80 °C'de ısıtıldıktan sonra $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ilave edilmiş ve kül fırında 2 saat bekletildikten sonra ZnO nanopartikülleri elde edilmiştir. EDS spektrumunda dört adet pik görülmüş ve Zn oranı %53,88 ve O oranı %32,30 olarak elde edilmiştir. Diğer piklerin ise eser miktardaki karbon ve potasyuma ait olduğu rapor edilmiştir (Mahendra ve ark., 2017). Mahendra ve arkadaşlarının (2017) elde ettiği ZnO-NP'nin saflığının ise bu çalışma kapsamında elde edilenden daha düşük olduğu tespit edildi.



Şekil 3.1. ZnO-NP'ye ait SEM görüntüsü

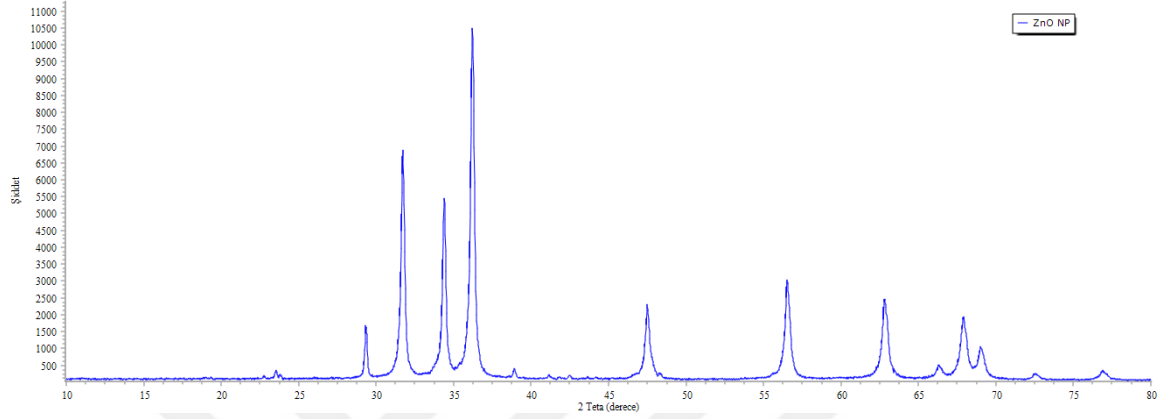


Şekil 3.2. ZnO-NP'ye ait EDS görüntüsü

3.1.2. XRD analizi

Reyhan bitkisi ekstraktından biyosentez yöntemiyle üretilen ZnO-NP'nin XRD spektrumu Şekil 3.3'te verilmiştir. Elde edilen XRD kırınım deseninden ZnO-NP'nin hekzagonal wurtzite kristal yapısında olduğu tespit edildi. 2 θ değerinde keskin kırınım pikleri 31,76°, 34,43°, 36,25°, 47,54°, 56,58°, 62,87°, 66,36°, 67,94°, 69,07°, 72,59° ve

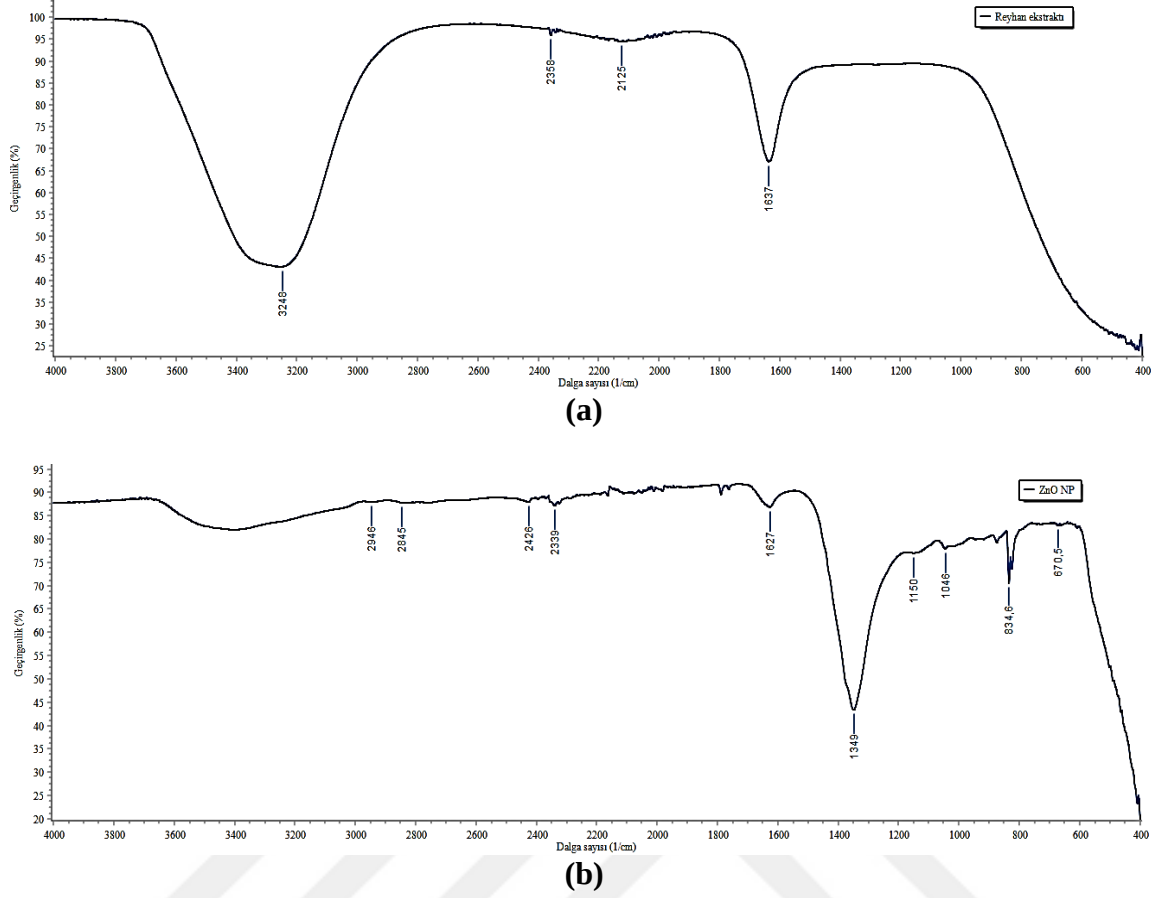
76,95°'te tespit edildi. Bunların sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) ve (202) Bragg yansımalarına karşılık geldiği bulundu. Debye-Scherrer denklemi kullanılarak (101) düzlemine karşılık gelen maksimum pik kullanılarak ZnO-NP'nin kristal boyutu 36,35 nm olarak hesaplandı.



Şekil 3.3. ZnO-NP'ye ait XRD diyagramı

3.1.3. FTIR spektrometre analizleri

Elde edilen ZnO-NP'nin FTIR spektrumu sırasıyla Şekil 3.4 (a) ve (b)'de verildi. Analiz 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Şekil 3.4 (a) ve (b)'de 3248 cm^{-1} civarında görülen pikler -OH gerilme titreşimidir. Şekil 3.4 (b)'de 2946 cm^{-1} ve 2845 cm^{-1} görülen pikler ise sırasıyla asimetrik ve simetrik -CH₂ gerilme titreşimlerine aittir. Şekil 3.4 (a)'da 1637 cm^{-1} ve Şekil 3.4 (b)'de 1627 cm^{-1} 'de ise C=O fonksiyonel grubuna ait gerilme bantlarıdır. 1349 cm^{-1} 'de görülen pik (Şekil 3.4 (b)) C-O-H bükülme titreşiminin varlığını göstermektedir. 1150 cm^{-1} ve 1046 cm^{-1} 'de görülen pikler C-O gerilmesine aittir. ZnO-NP'ye ait pik ise 400 cm^{-1} civarında görüldü.



Şekil 3.4. FTIR spektrumları (a) Reyhan ekstraktı ve (b) ZnO-NP

3.1.4. UV-GB spektrofotometre spektrofotometresi

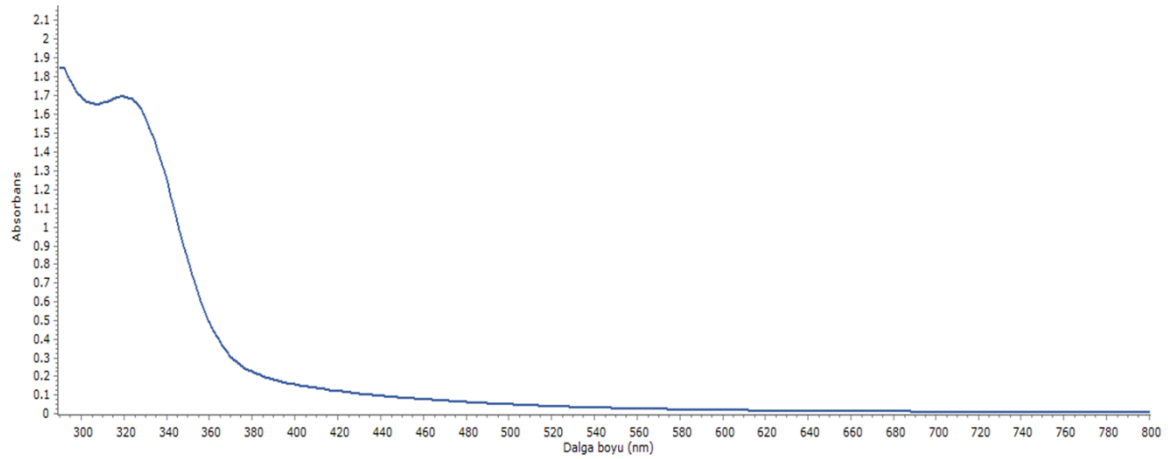
Şekil 3.5’te, reyhan ekstraktan biyosentezlenen ZnO-NP’nin UV-GB spektrumu verildi. UV-GB spektrometresi ile ekstraktın absorbanısı 280 nm-800 nm aralığında ölçüldü. Belirgin bir tepe noktası yaklaşık 320 nm civarında elde edildi.

Benzer olarak, Erdoğan ve ark. (2019), enginar yaprağından elde ettikleri ZnO-NP’nin UV-GB spektrometresi ile analizi sonucunda 320-335 nm aralığında absorbansta bir artış tespit etmişlerdir.

Kimyasal metotlardan sol-jel yöntemi kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen ZnO-NP’nin UV-GB spektrumlarında 0 °C için 376 nm, 50 °C 376 nm, 376 nm ve 0 °C-25 °C sıcaklığı için 374 nm’de absorpsiyon piki verdiği rapor edilmiştir (Samy ve ark., 2019).

Santhoshkumar ve ark. (2017), ZnO-NP elde etmek için çarkıfelek (*P. caerulea* L.) bitkisinin yapraklarını kullanmışlardır. Elde edilen nanopartiküllerin UV-GB spektrofotometre analizi sonucunda 380 nm’de pik verdiği belirlenmiştir.

Ixora coccinea çiçek yaprağının kullanıldığı çalışmada ise maksimum absorpsiyon dalgaboyu 340 nm olarak tespit edilmiştir (Yedurkar ve ark., 2016).



Şekil 3.5. ZnO-NP’ye ait UV-GB spektrumu

3.2.1. ZnO-NP katkılı polimerik kompozit malzeme (ZnO-NP@ALJ) ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi

Kullanılan merkezi kompozit tasarıma göre 20 deneysel çalışma gerçekleştirildi. Farklı deneysel koşullar altında Cd²⁺ iyonlarının giderimi için elde edilen sonuçlar Tablo 3.1’de gösterildi.

Adsorpsiyon prosesine etki eden bağımsız değişkenlerin Cd²⁺ iyonları için seviye ve aralıkları optimize etmede elde edilen yanıtlarla adsorpsiyonun yapısını anlamak için YYM ile birleştirilmiş MKT’deki tüm önemli etkileşimler dikkate alınarak seçilip geliştirildi. Doğal polimer olan aljinat ile enkapsüle edilen ZnO-NP katkılı kompozit malzemenin (ZnO-NP@ALJ) kullanıldığı çalışmalarla MKT modelinin kuadratik olduğu Tablo 3.2’deki verilerden anlaşılmaktadır.

Model tarafından önerilen uyumsuzluk (Lack of fit) testi sonuçları Tablo 3.3’te verildi.

ZnO-NP@ALJ kullanılarak Cd^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.1. Belirlenen bağımsız değişkenler ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri

Sıra	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap		
	pH	Sıcaklık (°C)	Adsorban miktarı (mg)	mg Cd^{2+} / g ZnO-NP@ALJ	mg Cd^{2+} / g (ZnO-NP@ALJ)-EDTA	mg Cd^{2+} / g (ZnO-NP@ALJ)-TA
1	3	25	20	9,2	0,78	9,8
2	9	32,5	15	14,5	3,2	15,6
3	5	32,5	15	14	2,1	14,6
4	5	32,5	15	14,3	2,1	14
5	5	32,5	15	14,7	2,5	13,3
6	5	32,5	15	14,3	2,4	14,5
7	7	25	10	20,9	5,5	19,8
8	7	25	20	10,5	1,7	11,8
9	1	32,5	15	9,6	4,1	10,9
10	5	32,5	15	14	2,5	14,8
11	3	40	20	11,3	0,78	11,8
12	5	32,5	25	9,7	1,1	9,3
13	3	40	10	18,8	3,5	15,9
14	7	40	20	11,8	1,7	11,9
15	7	40	10	21	3,8	21,9
16	5	32,5	5	33,8	6,2	35,9
17	5	47,5	15	16	3,3	14,8
18	3	25	10	15,5	2,6	15,5
19	5	17,5	15	13	2,9	13,9
20	5	32,5	15	14,7	1,8	14,9

Tablo 3.2. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM'de ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	
Doğrusal	<0,0001	0,0005	0,8611	0,7667	
2FI	0,7617	0,0003	0,8432	0,7695	
Kuadratik	<0,0001	0,0948	0,9874	0,9562	ÖNERİLEN
Kübik	0,1658	0,1069	0,9919	0,7686	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Tablo 3.3. ZnO-NP@ALJ ile Cd²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	0,21	11	0,019	36,23	0,0005	
2FI	0,19	8	0,024	45,65	0,0003	
Kuadratik	9,450E-003	5	1,890E-003	3,56	0,0948	ÖNERİLEN
Kübik	2,045E-003	1	2,045E-003	3,85	0,1069	
Saf hata	2,653E-003	5	5,307E-004			

Tablo 3.4. ZnO-NP@ALJ ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de kuadratik modelin ANOVA değerleri

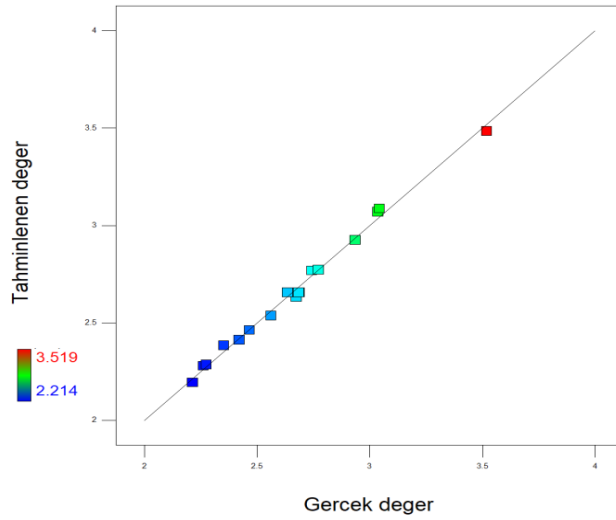
	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri Olasılık>F	
Model	1,82	9	0,20	167,00	<0,0001	ÖNEMLİ
<i>X₁ (pH)</i>	0,12	1	0,12	102,68	<0,0001	
<i>X₂ (Sıcaklık)</i>	0,056	1	0,056	45,87	<0,0001	
<i>X₃(Adsorban miktarı)</i>	1,44	1	1,44	1187,48	<0,0001	
<i>X₁X₂</i>	9,779E-003	1	9,779E-003	8,08	0,0175	
<i>X₁X₃</i>	6,025E-003	1	6,025E-003	4,98	0,0497	
<i>X₂X₃</i>	1,905E-003	1	1,905E-003	1,57	0,2382	
<i>X₁²</i>	0,063	1	0,063	51,70	<0,0001	
<i>X₂²</i>	1,517E-007	1	1,517E-007	1,253E-004	0,9913	
<i>X₃²</i>	0,082	1	0,082	68,13	<0,0001	
Atıklar	0,012	10	1,210E-003			
Uyumsuzluk	9,450E-003	5	1,890E-003	3,56	0,0948	ÖNEMSİZ
<i>Saf hata</i>	<i>2,653E-003</i>	<i>5</i>	<i>5,307E-004</i>			
Cor Total	1,83	19				
R ²	0,9934					
Ayarlanmış R ²	0,9874					
Tahminlenen R ²	0,9562					
Hassasiyet	52,475					

Tablo 3.4’te sunulan veriler incelendiğinde Cd²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin (p<0,0001) önemli olduğu görüldü. Ayrıca model uyumsuzluğunun da önemsiz olduğu tespit edildi. Tabloda yer alan değerler sonucunda önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak kontrol ve test edildi. Modelin istatistik değerleri Tablo 3.5’te sunuldu.

Tablo 3.5. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti

	Standart sapma	R^2	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	PRESS	
Doğrusal	0,12	0,8831	0,8611	0,7667	0,43	
2FI	0,12	0,8927	0,8432	0,7695	0,42	
Kuadratik	0,035	0,9934	0,9874	0,9562	0,080	ÖNERİLEN
Kübik	0,028	0,9974	0,9919	0,7686	0,42	

ANOVA analizinde “F değerleri” ile “p değerleri” seviyeleri incelendiğinde F değerlerinin daha büyük, p değerlerinin ise küçük olması modelde kullanılan faktörlerin anlamlı olduğunu ifade eder. Bundan dolayı “Fisher testi”nin kullanımı oldukça önemlidir. Tablo 3.4’te verilen F değeri 167,00 olduğundan modelin önemli olduğunu göstermekle beraber; p değeri 0,05’ten küçükse %95 güven aralığında olduğunu gösterir. Tabloda gösterilen “p değeri” de 0,05’ten küçüktür. Benzer şekilde “prob>F” değeri 0,05’ten küçükse, modeldeki faktörlerin istatistiksel yönde anlamsız olduğunu ifade eder. Cd^{2+} iyonunun giderim işleminde X_1 , X_2 , X_3 , X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 , X_1^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatistiki olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Modelin uyum eksikliği (LOF), deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonudur. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçerek LOF’nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını belirtir. Tablo 3.4’te görüldüğü üzere uyumsuzluğun değeri 0,0948 olarak elde edildi. Uyumsuzluk “p değeri” Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırma çalışmalarındaki uygulanabilirliği teyit etmektedir. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için kullanılan deney sayısının yeterli olduğu sonucuna varıldı. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri, elde edilen yanıtlardaki değişkenlik yüzdesini ifade ettiğinden bu değerler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Polinom modelleri gözden geçirildi. Kullanılan kuadratik modelin R^2 değeri 0,9934 olduğundan model tarafından tahmin edilen değerlerin %99,34’ünün deneysel olarak ZnO-NP@ALJ üzerine adsorbe olan Cd^{2+} iyonları için edilen verilerle örtüştüğü görülmektedir. Değerlerin örtüştüğünü gösteren grafik Şekil 3.6’da verildi.



Şekil 3.6. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

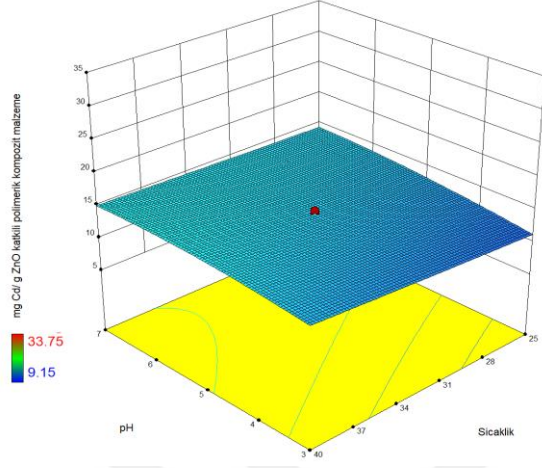
Sinyal/gürültü (S/N) oranını hassasiyet terimi ölçer ve bu değerin 4'ten büyük olması istenir. Bu çalışmada elde edilen değer 52,475 olarak ölçülmüştür. Bu da kullanılan modelin sinyal verdiğinin bir göstergesidir. Bağımsız değişkenler ile elde edilen yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, modeldeki verilerden ikinci dereceden polinom matematiksel denklem türetildi. Bu denklem Eşitlik 3.1'de gösterildi.

$$\begin{aligned}
 Y \text{ (mg Cd/g ZnO – NP@ALJ)} &= 2.89 + 0.29X_1 + 0.01X_2 - 0.13X_3 - 2.33X_1X_2 - 2.77X_1X_3 \\
 &+ 4.11X_2X_3 - 0.01X_1^2 - 1.38X_2^2 + 2.29X_3^2
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Adsorpsiyon sürecinde bağımsız değişken olarak seçilen parametrelerin en yüksek giderim performansını ve optimum etki gösterdikleri noktayı belirlemek için 3D yanıt yüzey grafikleri düzenlendi. Bu grafikler cevapların minimum, orta ve maksimum noktalarını tespit etmemize olanak tanır.

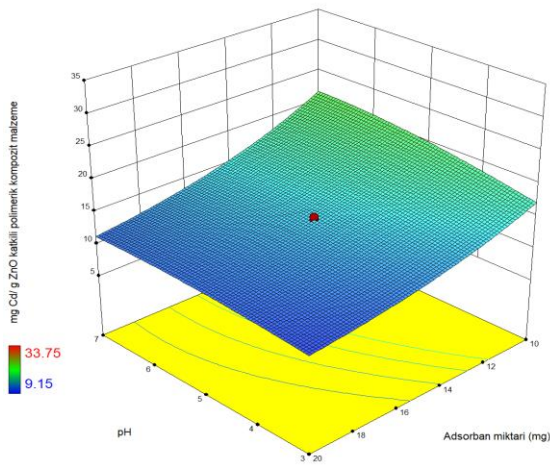
Şekil 3.7'de Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerindeki adsorpsiyonuna pH-sıcaklık etkisi gösterildi. pH 3'ten pH 7'ye yükseldiğinde çok az bir artış gözlemlendi. Bu durum, parametrenin istatistiksel anlamda önemli ($p < 0,0001$) bir etkiye sahip olduğunu gösterdi. Diğer taraftan sıcaklığın 25 °C'den 40 °C'ye kadar artırılmasıyla bir miktar değişim görüldü. Sıcaklık parametresinin de önemli ($p < 0,0001$) bir etkiye sahip olduğu ANOVA tablosuna dayanarak söylenebilir. İki faktörün etkileşimli etkilerine bakıldığında

Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerinde adsorpsiyonuna etkisinin önemli olduğu gözlemlendi.



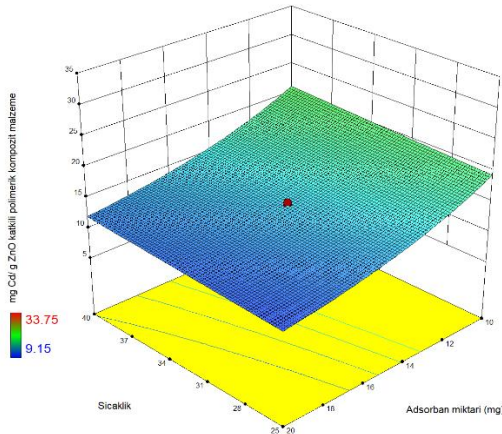
Şekil 3.7. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.8’de Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarına ait etkileşim gösterildi. pH değerinin 3’ten 7’ye çıkmasıyla adsorpsiyonun arttığı ve adsorban miktar artışının ise tam tersi bir etkiye sahip olduğu tespit edildi. Bu iki faktörün etkileşiminin de Cd^{2+} iyonlarının giderilmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlendi ($p < 0,05$).



Şekil 3.8. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.9’da Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-adsorban miktarı etkileşimi verilmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyonu artırırken, adsorban miktarının artışı Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu azaltıcı yönde etkilediği gözlemlendi ($p < 0,0001$). Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerindeki adsorpsiyonuna etkisinin istatistiki olarak önemli olmadığı tespit edildi.

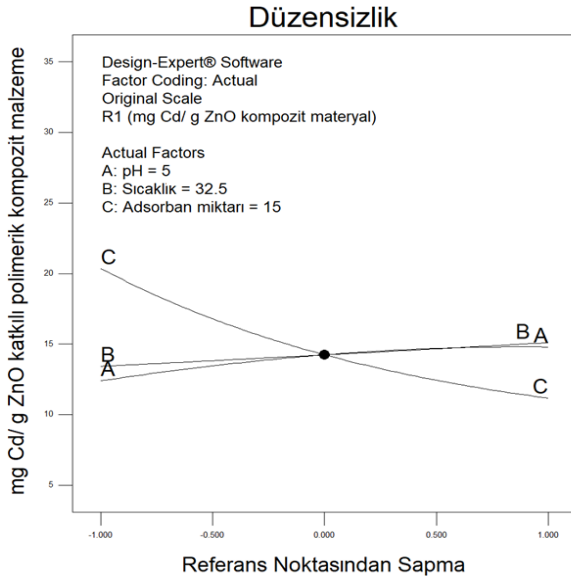


Şekil 3.9. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.10’deki düzensizlik grafiğinde adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren faktör ve değerleri verildi. İdeal bir grafik özelliği olan düzensizlik grafiği, adsorpsiyon üzerindeki etkileri bir arada inceleme fırsatı sunmaktadır.

Tablo 3.6’da deneysel çalışmalarda Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları sunuldu. Tabloda görüldüğü gibi önem derecesi 3 olarak tespit edildi.

Deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerin optimum değerlerini desteklemek için doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar Cd^{2+} iyonlarının giderim sonuçları için ikinci dereceden denklemin önerdiği sonuçlarla karşılaştırıldı. Doğrulama değerlerinin %99,34 oranında örtüştüğü gözlemlendi.

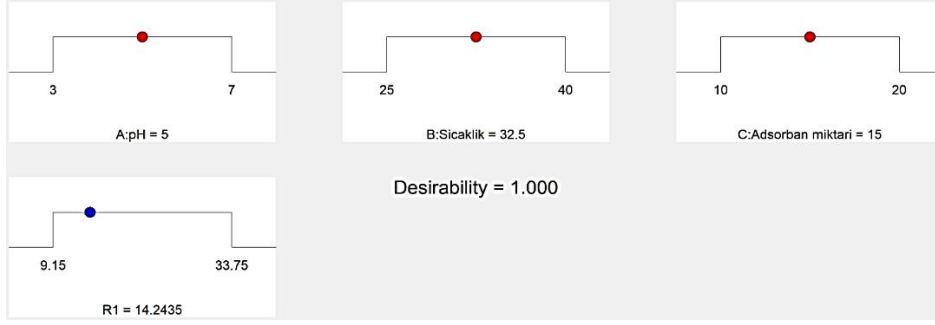


Şekil 3.10. Optimum koşullarda Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği

Tablo 3.6. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi

Bağımsız Değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	7	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	40	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	10	20	1	1	3
ZnO-NP@ALJ	Aralık	9,15	33,75	1	1	3

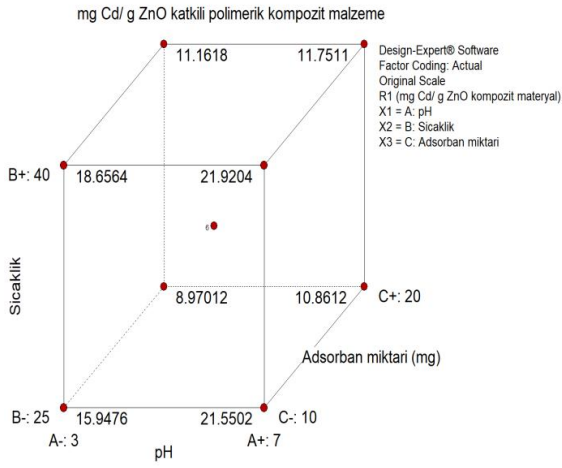
Deneysel tasarım sonucu elde edilen verilerin MKT sistemine yüklenmesi ile elde edilen ZnO-NP@ALJ'nin Cd^{2+} iyonlarını giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.11'de gösterildi. Değişkenler ve aralıklar ile ilgili MKT modelinin kübik tasarımı Şekil 3.12'de, Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan değişkenlerin optimizasyon değerleri ile bu değerlerin istenirliği ise Şekil 3.13'te sunuldu.



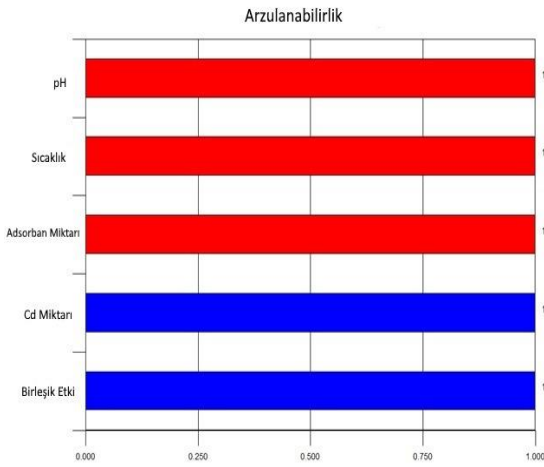
Şekil 3.11. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi

Tablo 3.7. ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonları giderimi için olası çözüm önerileri

Çözüm Sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	Cd^{2+} miktarı	İstenirlik
1	5,000	32,50	15,000	14,243	1,000 önerilen
2	3,267	26,000	19,333	9,558	1,000
3	3,000	40,000	10,000	18,656	1,000
4	3,000	40,000	20,000	11,162	1,000
5	7,000	25,000	20,000	10,861	1,000
6	7,000	25,000	10,000	21,550	1,000
7	7,000	40,000	10,000	21,920	1,000
8	7,000	40,000	20,000	11,751	1,000
9	3,000	25,000	10,000	15,948	1,000
10	3,978	39,589	11,459	18,020	1,000
11	4,884	34,052	14,625	14,674	1,000
12	6,405	39,704	13,258	17,106	1,000
13	4,355	27,632	18,304	11,059	1,000
14	4,444	25,276	14,048	13,767	1,000
15	5,845	34,526	12,049	18,133	1,000
16	6,657	38,381	19,725	11,898	1,000
17	6,271	28,248	12,618	17,109	1,000
18	6,896	28,392	19,952	11,090	1,000
19	6,248	39,750	18,985	12,471	1,000
20	4,108	26,074	18,264	10,711	1,000
21	4,710	26,842	12,644	15,670	1,000
22	3,553	39,494	11,832	17,050	1,000
23	6,155	25,171	14,591	14,586	1,000
24	4,297	37,207	15,658	13,844	1,000
25	3,264	28,935	14,175	12,782	1,000



Şekil 3.12. MKT'nin ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminin kübik gösterimi



Şekil 3.13. Optimum koşullarda ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

Tablo 3.8'de kullanılan kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu verildi. Ayrıca kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri Tablo 3.9'da gösterildi.

Tablo 3.8. Kuadratik modelin ZnO-NP@ALJ ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu

Çift yönlü faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Standart sapma	Kodlama
A	pH	4,37	3,00	7,00	0,000	Gerçek
B	Sıcaklık	26,31	25,00	40,00	0,000	Gerçek
C	Adsorban miktarı	12,51	10,00	20,00	0,000	Gerçek

Tablo 3.9. ZnO-NP@ALJ ile Cd²⁺ iyonlarının gideriminde kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²
ZnO-NP@ALJ	0.0881326	0.0589066	-0.299719	-0.0349621	-0.0274441	0.0154294	-0.0498866	-7.76641E-005	0.0572702
p=	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.0175	0.0497	0.2382	< 0.0001	0.9913	< 0.0001
Gösterge	p < .01	.01 <= p < .05	.05 <= p < .10	p >= .10					

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

Hidroksiapatit ile enkapsüle edilen çinko ferrit nanokompozit materyalinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla kullanılan çalışmada optimum şartlarda Cd²⁺'nin %89,6 oranında uzaklaştırıldığı bulunmuştur. Ayrıca denge sorpsiyon çalışmalarının Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu ve maksimum sorpsiyon kapasitesinin ise 120,33 mg g⁻¹ olduğu bulunmuştur. Kinetik sonuçlarının ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ve üretilen bu manyetik nanokompozitin atık sulardan Cd²⁺ uzaklaştırılması için uygun olduğu rapor edilmiştir (Das ve Dhar, 2020).

Irshad ve ark. (2019), yeni geliştirdikleri sol-gel yöntemiyle elde ettikleri TiO₂ nanopartikülleri Cd²⁺'nin seçici olarak ayrılması amacıyla kullanmışlardır. Temas süresi, adsorban miktarı ve Cd²⁺'nin başlangıç konsantrasyonu gibi sorpsiyonu etkileyen parametreler araştırılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri Cd²⁺'nin sorpsiyon denge sonuçlarına uygulanmıştır. Deneysel verilere Langmuir izoterm ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerin uyduğu bulunmuştur.

Sol-gel yöntemi ile *Bambusa vulgaris* (bambu) yapraklarından silika nanopartikülleri elde edilerek Cd²⁺ uzaklaştırılmıştır. pH, adsorban miktarı ve temas süresi gibi parametreler beç yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum değerler için pH 7, adsorban miktarı 100 mg ve temas süresi ise 30 dk olarak tespit edilmiştir. Desorpsiyon için saf su 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH üç farklı çözelti kullanılmıştır. Desorpsiyon için en iyi çözeltinin de 0,1 N NaOH olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu ve adsorpsiyon kapasitesi 133 mg g⁻¹ bulunmuştur. Kinetik verilerin ise yalancı ikinci dereceden modele uyduğu belirtilmiştir (Durairaj ve ark., 2019).

Sharaf El-Deen ve Zhang (2016), sulu çözeltilerden Cd²⁺'nin uzaklaştırılması amacıyla TiO₂-nanopartiküllerini arıtma çamuru üzerinde immobilize ederek kullanmışlardır. Sol-gel yöntemi ile elde edilen TiO₂-nanopartiküller ve TiO₂-

nanopartiküllerin arıtma çamuru üzerinde immobilize edilen biyokütlenin karakterizasyonu XRD, TEM ve FTIR ile yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışması için beç yöntemi uygulanmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine, Freundlich izoterminden daha iyi uyum gösterdiği ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 29,28 mg g⁻¹ olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca kinetik modelin de yalancı ikinci dereceden modele uyduğu tespit edilmiştir.

Tekrar kullanılabilen bir demir oksit nanopartikülü *Excoecaria cochinchinensis* Lour yaprakları kullanılarak düşük sıcaklıkta kalsinasyonla elde edilmiştir. Demir oksit nanopartiküller geçirimli elektron mikroskobu (TEM), SEM-EDS, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), XRD ve FTIR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Cevap yüzey yöntemi Cd²⁺'nin demir oksit nanopartiküller üzerinde adsorpsiyonun optimizasyonu amacıyla kullanılmıştır. Kuadratik modele göre adsorpsiyona parametrelerden pH'nın en fazla, sıcaklığın ise en az etki ettiği bulunmuştur. Cd²⁺'nin demir oksit nanopartiküller üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci derece kinetik model ve Langmuir izoterm modeline yani tek tabakalı adsorpsiyona uyduğu belirtilmiştir (Lin ve ark., 2018).

Ramana ve ark. (2013), çok duvarlı bir karbon nanotüp üzerine çapraz bağladıkları gümüş nitrati adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanın karakterizasyon analizleri yapılmış ve adsorpsiyona pH, karıştırma süresi, adsorban miktarı, metalin başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri araştırılarak optimum değerleri tespit edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline diğerlerinden daha fazla uyduğu rapor edilmiştir.

Polietilenimin ile fonksiyonelleştirilmiş kâğıdın adsorpsiyon için kullanıldığı çalışmada birçok element sulu çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. Bu elementlerden Cd²⁺ için pH 7'deki adsorpsiyon kapasitesinin 370 mg g⁻¹ olduğu bulunmuştur ve desorpsiyon için 1 M'lık HCl çözeltisi kullanılmıştır. Bu çalışmada da verilerin kinetik modellerden yalancı ikinci derece kinetik modele ve Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir (Setyono ve Valiyaveetil, 2016)

3.2.2. Tannik asit ile fonksiyonelleştirilmiş ZnO-NP katkılı kompozit malzeme ((ZnO-NP@ALJ)-TA) Cd²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi

Cd²⁺ iyonlarının adsorpsiyon prosesinde etkili olan bağımsız değişkenlerin seviyelerini ve aralıklarını optimal hale getirmek ve elde edilen yanıtlarla adsorpsiyonun doğasını anlamak için YYM ile birleştirilmiş bir MKT yaklaşımı seçildi. Bütün önemli etkileşimler dikkate alınıp deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. (ZnO-NP@ALJ)-TA’nın kullanıldığı bu çalışmada MKT modelinin kuadratik olduğu tespit edildi ve tasarımdan elde edilen veriler Tablo 3.10’da özetlenerek sunuldu. Ayrıca model tarafından önerilen uyumsuzluk testi sonuçları Tablo 3.11’de verildi.

Tablo 3.10. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	
Doğrusal	<0,0001	0,0009	0,6981	0,5084	
2FI	0,7852	0,0005	0,6567	0,5346	
Kuadratik	<0,0001	0,7497	0,9882	0,9770	ÖNERİLEN
Kübik	0,7339	0,4375	0,9853	0,8758	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Tablo 3.11. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd²⁺ iyonlarının gideriminde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	2,09	11	0,19	28,05	0,0009	
2FI	1,93	8	0,24	35,58	0,0005	
Kuadratik	0,018	5	3,585E-003	0,53	0,7497	ÖNERİLEN
Kübik	4,827E-003	1	4,827E-003	0,71	0,4375	
Saf hata	0,034	5	6,787E-003			

Tablo 3.9 ve Tablo 3.10’dan açıkça anlaşıldığı gibi modelin kuadratik olduğu ve uyumsuzluğun uyumunun da önemsiz olduğu tespit edildi. Bu amaçla uygulanan model sulu ortamdan Cd²⁺ iyonlarının giderimine uygulanabilme niteliğine sahiptir.

(ZnO-NP@ALJ)-TA kullanılarak Cd^{2+} iyonlarının sulu çözelti ortamlarından giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.12’de sunuldu.

Tablo 3.12’de sunulan veriler incelendiğinde; Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0,0001$) önemli, model uyumsuzluğunun ise önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak kontrol ve test edildi ve model istatistik değerleri Tablo 3.13’te sunuldu.

ANOVA analizinde “F” değerlerinin daha büyük, “p” değerlerinin ise küçük olmasının arzu edilmesinin yanı sıra “Fisher testi”nin kullanımı da oldukça önemlidir. ANOVA tablosunda sunulan “F değeri” 178,24 olduğundan modelin önemli olduğu; p değerinin ise 0.05’ten küçük olması kullanılan metodun %95 güven aralığında olduğunu teyit etmektedir. Tablo 3.12’de gösterilen p değeri de 0,05’ten küçüktür. Benzer şekilde “prob>F” değeri 0,05’ten küçükse, modeldeki faktörlerin istatistiksel yönde anlamlı olduğunu gösterir. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderim işleminde X_1 , X_3 , X_1 , X_3 , X_2 , X_3 , X_1^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatistiki olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi. Modelin uyum eksikliği (LOF), deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonudur. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçerek LOF’nın saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını belirtir.

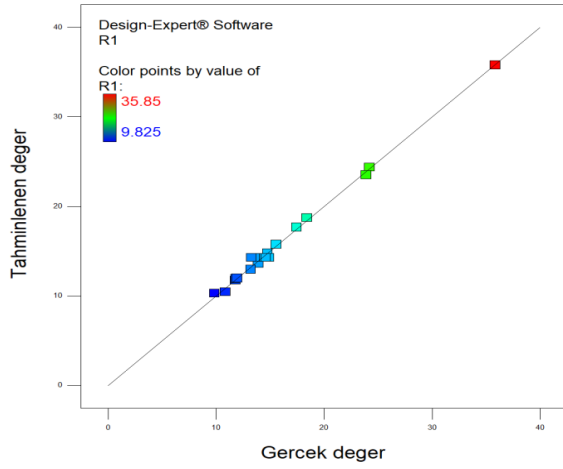
Tablo 3.12. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM'nin kuadratik modelinin ANOVA değerleri

	Kareler toplamı	Df	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri Olasılık>F	
Model	8,32	9	0,92	178,24	<0,0001	ÖNEMLİ
X_1 (pH)	0,55	1	0,55	105,12	<0,0001	
X_2 (Sıcaklık)	0,025	1	0,025	4,79	0,0535	
X_3 (Adsorban miktarı)	5,67	1	5,67	1093,94	<0,0001	
$X_1 X_2$	0,022	1	0,022	4,32	0,0643	
$X_1 X_3$	0,13	1	0,13	25,47	0,0005	
$X_2 X_3$	7,358E-003	1	7,358E-003	1,42	0,2611	
X_1^2	0,050	1	0,050	9,67	0,0111	
X_2^2	2,601E-004	1	2,601E-004	0,050	0,8273	
X_3^2	1,61	1	1,61	310,97	<0,0001	
Atıklar	0,052	10	5,186E-003			
Uyumsuzluk	0,018	5	3,585E-003	0,53	0,7497	ÖNEMSİZ
Saf hata	0,034	5	6,787E-003			
Cor Total	8,37	19				
R^2	0,9938					
Ayarlanmış R^2	0,9882					
Tahminlenen R^2	0,9770					
Hassasiyet	54,452					

Tablo 3.13. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti

	Standart sapma	R^2	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	PRESS	
Doğrusal	0,36	0,7458	0,6981	0,5084	4,12	
2FI	0,39	0,7651	0,6567	0,5346	3,90	
Kuadratik	0,072	0,9938	0,9882	0,9770	0,19	ÖNERİLEN
Kübik	0,080	0,9954	0,9853	0,8758	1,04	

Tablo 3.12’de görüldüğü üzere uyumsuzluğun değeri 0,7497 olarak elde edildi. Uyumsuzluk p değeri (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderme çalışmalarındaki uygulanabilirliğini teyit etmektedir. Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine adsorpsiyonunda kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonunda kullanılan deney sayısının yeterli olduğunu teyit etmektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri, elde edilen yanıtlardaki değişkenlik yüzdesini ifade ettiğinden bu değerler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Kullanılan kuadratik modelin R^2 değeri 0,9938 olduğundan model tarafından tahmin edilen değerlerin %99,38’nin (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerinde Cd^{2+} iyonları için adsorbe edilen değerlerin deneysel verilerle örtüştüğünü (Şekil 3.14) kanıtlamaktadır.



Şekil 3.14. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

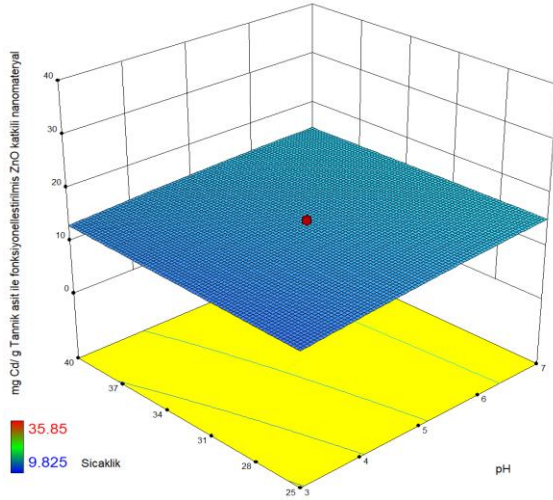
Bu çalışmada S/N değeri 54,45'tir. Bu da kullanılan modelin sinyal verdiğinin bir göstergesidir. Bağımsız değişkenler ile elde edilen yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, modeldeki verilerden ikinci dereceden polinom (Eşitlik 3.2) türetilmiştir.

$$\begin{aligned}
 Y \text{ (mg Cd/g(ZnO - NP@ALJ) - TA)} \\
 = 5.73 + 0.51X_1 + 0.01X_2 - 0.139X_3 - 3.53X_1X_2 - 0.01X_1X_3 + 8.09X_2X_3 - 0.01X_1^2 \\
 - 5.71X_2^2 - 0.01X_3^2
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

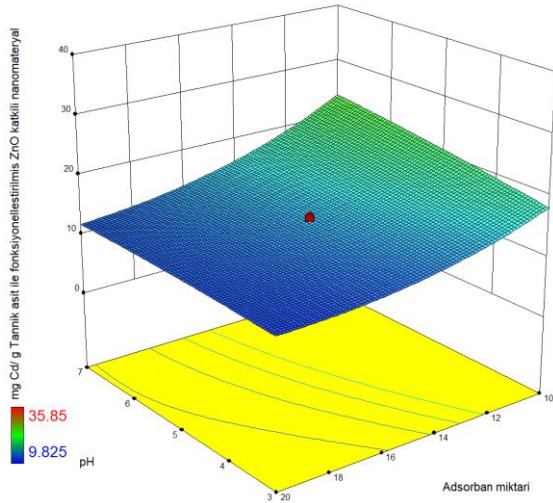
(ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden bağımsız değişken olarak seçilen parametrelerin en yüksek giderim performansını ve optimum etki gösterdikleri noktayı belirlemek için YYM'den elde edilen 3D yanıt yüzey grafikleri düzenlendi. Bu grafikler cevapların minimum, orta ve maksimum noktalarını belirlememizde kolaylık sağlamaktadırlar. Bu 3D grafikleri hem her bir bağımsız değişkenin etkisini hem de ikili değişken etkileşimlerinin etkisinin gözlenmesinde faydalı grafiklerdir.

Şekil 3.15'te Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine adsorpsiyonuna pH-sıcaklık etkileşiminin etkisi sunulmuştur. pH 3'ten 7'e yükseldiğinde çok az bir artış gözlemlendi. Bu durum, parametrenin istatistiksel anlamda önemli ($p < 0,0001$) bir etkiye sahip olduğunun işaretidir. Diğer taraftan sıcaklığın 25 °C'den 40 °C'e kadar artırılmasıyla desorpsiyonda ciddi bir değişimin olmadığı ve bu parametrenin istatistiki olarak etkili

olmadığı söylenebilir ($p>0,05$). Sıcaklık-pH etkileşimli etkilerinin de Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerinde adsorpsiyonundaki etkisinin önemli olmadığı tespit edildi ($p>0,05$).



Şekil 3.15. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

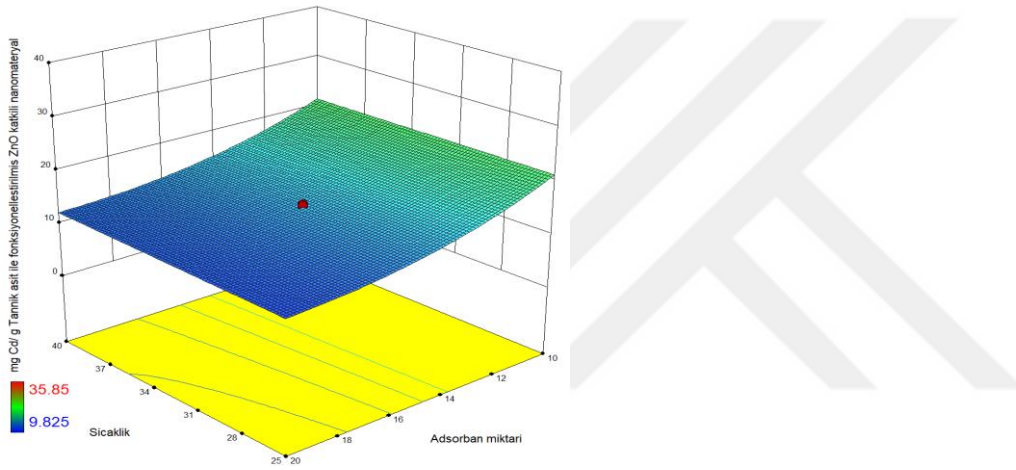


Şekil 3.16. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkileşimi Şekil 3.16’da sunuldu. Grafikteki değişimler incelendiğinde pH değerinin 3’ten 7’ye yükselmesiyle ve adsorban miktarının azalmasıyla Cd^{2+} iyonlarının

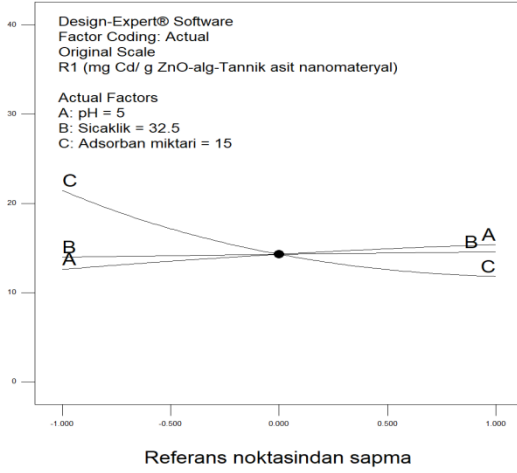
adsorpsiyonuna pozitif katkı sağladığı görüldü. pH-adsorban miktarı etkileşiminin Cd^{2+} iyonlarının giderilmesinde ciddi bir etkiye sahip olduğu tespit edildi ($p < 0,0005$).

Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisi Şekil 3.17’deki grafikte verildi. Sıcaklık artışının 3D grafiğinde anlamlı bir değişimi işaret etmesine rağmen istatistiki olarak etkili olmadığı ($p > 0,05$), adsorban miktarının azalışının ise Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna önemli bir katkı sağladığı tespit edildi ($p < 0,05$). Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir katkı sağlamadığı açıkça ifade edilebilir ($p > 0,05$).



Şekil 3.17. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.18’deki düzensizlik grafiğinde Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerindeki adsorpsiyona etki eden faktörlerin etkisi bir arada gösterildi. İdeal bir grafik özelliği olan düzensizlik grafiği, adsorpsiyon üzerindeki etkileri bir arada inceleme fırsatı sunmaktadır.

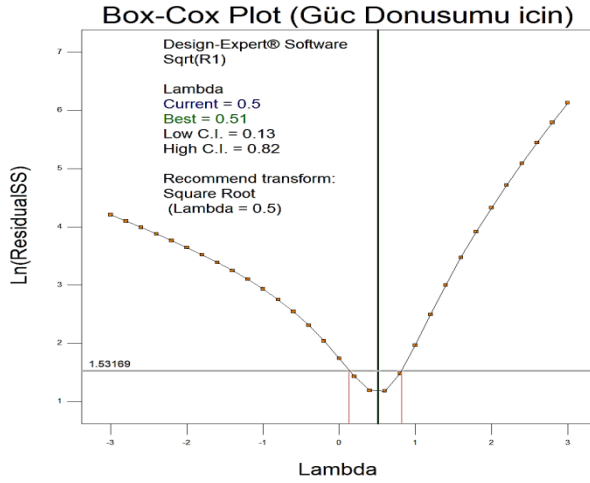


Şekil 3.18. Optimum koşullarda Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA ile giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği

Şekil 3.19’da Box-Cox (güç dönüşümü) grafiği yardımıyla lambda (λ) değeri değerlendirildi. Bu grafikte modelin önem derecesi belirlendi ve deneylerde çalışılan aralıkların herhangi bir dönüşüme ihtiyaç olup olmadığını anlamak için kullanıldı. Güç dönüşümü grafiğinde elde edilen 0,51 λ değerine ($\lambda=1$ en ideal değer) göre model tarafından önerilen dönüşüm “square root” (karekök) gerçekleştirildi.

Deneysel çalışmalarda (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerinde Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırlarının yanı sıra önem derecesini de ifade edilen veriler Tablo 3.13’te gösterilmiştir. Tablo 3.14’te görüldüğü gibi her bir parametrenin adsorpsiyona etkisinin öneminin 3 olduğu tespit edildi.

Deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerin tekrarlanabilirliğini ispatlamak ve optimize değerlerini desteklemek için doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Sistem tarafından önerilen ve Tablo 3.15’te sunulan olası çözüm önerilerinden bir kısmı tekrarlanarak hem olası çözümlerin kullanılabilirliği hem de elde edilen deneysel sonuçlar Cd^{2+} iyonlarının giderim sonuçları için ikinci dereceden denklemin önerdiği sonuçlarla uyumu karşılaştırıldı. Gerçekleştirilen tekrar deneylerinin doğrulama değerlerinin %98,38 oranında örtüştüğü gözlemlendi.



Şekil 3.19. Teşhis grafiği: Optimum koşullarda (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için güç dönüşümü grafiği

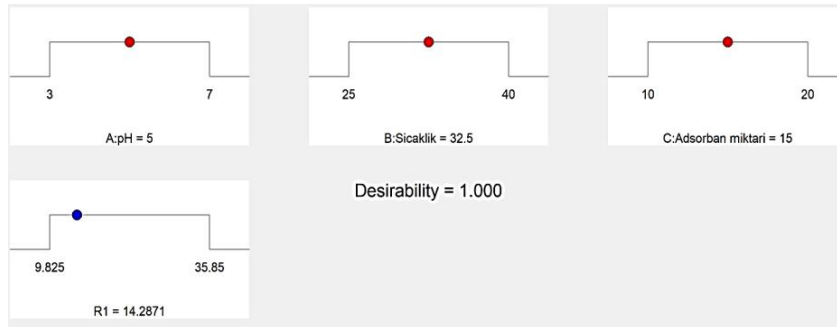
Tablo 3.14. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi

Bağımsız değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	7	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	40	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	10	20	1	1	3
(ZnO-NP@ALJ)-TA	Aralık	9,825	35,85	1	1	3

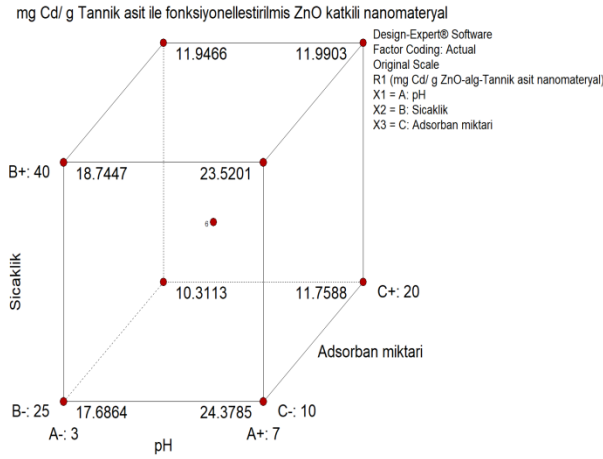
Deneysel tasarım sonucu elde edilen verilerin MKT sistemine yüklenmesi sonucu (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarını giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.20’de verildi. Değişkenler ve bu değişkenlerin çalışma aralıkları ile ilgili MKT modelinin kübik tasarımı Şekil 3.21’de sunuldu. Cd^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan değişkenlerin optimizasyon değerleri ile bu değerlerin arzu edilebilirliği (istenirlik=1,000) Şekil 3.22’de gösterildi.

Tablo 3.15. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri

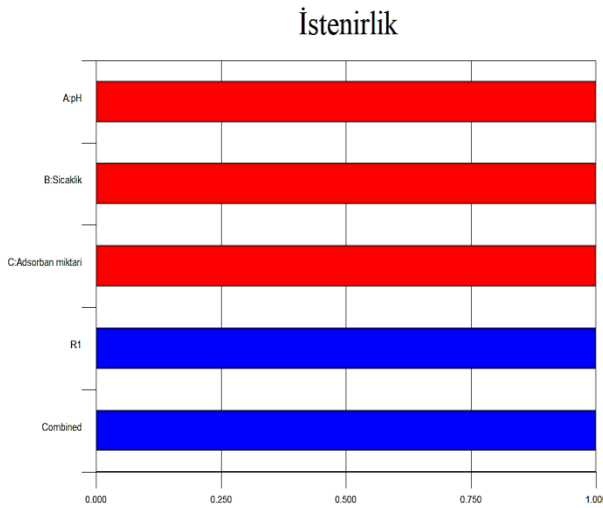
Çözüm Sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	Cd ²⁺ miktarı	İstenirlik
1	5,000	32,500	15,000	14,287	1,000
2	7,000	25,000	20,000	11,759	1,000
3	3,000	25,000	10,000	17,686	1,000
4	7,000	25,000	10,000	24,378	1,000
5	3,000	40,000	20,000	11,947	1,000
6	3,000	40,000	10,000	18,745	1,000
7	7,000	40,000	20,000	11,990	1,000
8	3,000	25,000	20,000	10,311	1,000
9	7,000	40,000	10,000	23,520	1,000
10	6,518	34,112	18,591	12,472	1,000
11	4,662	25,153	17,091	12,172	1,000
12	3,306	29,865	18,777	11,092	1,000
13	3,208	25,350	12,036	15,083	1,000
14	4,414	27,613	17,325	12,048	1,000
15	5,095	26,494	12,428	17,188	1,000
16	6,978	33,614	12,331	19,114	1,000
17	5,304	32,021	13,726	15,827	1,000
18	3,354	29,493	16,756	11,689	1,000
19	4,332	36,397	11,405	18,136	1,000
20	4,835	36,624	15,474	13,956	1,000



Şekil 3.20. (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa grafiği



Şekil 3.21. MKT'nin (ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kübik gösterimi



Şekil 3.22. Optimum koşullarda ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

Deneysel çalışmalar neticesinde kullanılan kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu Tablo 3.16'da gösterildi ve kuadratik modelden oluşan katsayılar ve önemleri Tablo 3.17'de verildi. Katsayılar incelendiğinde büyük bir kısmının kırmızı, mavi ve yeşil renkli olduğu ve bu durumda katsayıların büyük bir kısmının oldukça önemli olduğu sonucuna varılmaktadır.

Tablo 3.16. Kuadratik modelin ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu

Çift yönlü faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Standart sapma	Kodlama
A	pH	5,00	3,00	7,00	0,000	Gerçek
B	Sıcaklık	32,50	25,00	40,00	0,000	Gerçek
C	Adsorban miktarı	15,00	10,00	20,00	0,000	Gerçek

Tablo 3.17. ZnO-NP@ALJ)-TA ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²
ZnO-NP@ALJ)-TA	0.184588	0.0394034	-0.595464	-0.052931	-0.128495	0.0303273	-0.0446612	-0.00321613	0.253262
p=	<0.0001	0.0535	<0.0001	0.0643	0.0005	0.2611	0.0111	0.8273	<0.0001
Gösterge	p<.01	.01<= p <.05	.05<= p <.10	p>=.10					

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

3.2.3. EDTA ile fonksiyonelleştirilmiş ZnO-NP katkıli kompozit malzeme ((ZnO-NP@ALJ)-EDTA) ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de uygun model seçimi

Cd²⁺ iyonlarının giderimi için kullanılan ZnO-NP@ALJ etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) ile fonksiyonelleştirilerek yeni bir kompozit malzeme olan (ZnO-NP@ALJ)-EDTA elde edildi. Adsorpsiyon prosesine etki eden bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıklarını optimize etmek için YYM ile birleştirilmiş bir MKT yaklaşımı kullanıldı. Belirlenen şartlarda elde edilen adsorpsiyon kapasite değerleri Tablo 3.1’de verildi. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA’nın kullanıldığı çalışmada da MKT modelinin kuadratik olduğu Tablo 3.18’te gösterildi. Tablo 3.19’da ise model tarafından önerilen uyumsuzluk testi sonuçları verildi.

Tablo 3.18. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd²⁺ iyonlarının giderimi için YYM’de ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	
Doğrusal	<0,0001	0,0077	0,7071	0,5941	
2FI	0,1380	0,0107	0,7605	0,7094	
Kuadratik	0,0009	0,1681	0,9357	0,7910	ÖNERİLEN
Kübik	0,6249	0,0456	0,9266	-1,7903	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Ayrıca kuadratik modelin uyumsuzluk testinin verilerinin özetlendiği sonuçlar Tablo 3.19’da verildi. Tablodan da açıkça anlaşıldığı üzere kuadratik modelin LOF değerinin $p > 0,1681$ olduğu ve uyumsuzluğun önemli olmadığı belirlendi.

Tablo 3.19. Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile giderimde kullanılan modellerin uyumsuzluk testleri

	Kareler toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Doğrusal	8,29	11	0,75	11,17	0,0077	
2FI	5,39	8	0,67	9,99	0,0107	
Kuadratik	0,85	5	0,17	2,51	0,1681	ÖNERİLEN
Kübik	0,47	1	0,47	7,00	0,0456	
Saf hata	0,34	5	0,068			

(ZnO-NP@ALJ)-EDTA kullanılarak Cd^{2+} iyonlarının sulu çözelti ortamlarından giderilmesi çalışmalarından elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.20’de verildi.

Tablo 3.19’daki veriler incelendiğinde Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin ($p < 0,0001$) önemli olduğu, model uyumsuzluğunun ise önemsiz olduğu tespit edildi. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak kontrol ve test edildi. Model istatistik değerleri Tablo 3.21’de verildi.

ANOVA tablosundan anlaşıldığı üzere F değeri 31,73 olduğundan modelin önemli olduğunu göstermekle beraber; p değerinin 0,05’tür ve %95 güven aralığında kullanılan metodun geçerli olduğu tespit edildi. Benzer şekilde “Olasılık>F” değeri 0,05’ten küçük olması modeldeki faktörlerin istatistiksel yönde anlamlı olduğunu teyit etmektedir. Cd^{2+} iyonlarının giderim işleminde X_1 , X_3 , X_1X_2 , X_2X_3 , X_1^2 , X_2^2 ve X_3^2 faktörlerinin istatistiki olarak anlamlı faktör oldukları belirlendi.

Tablo 3.20. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için YYM kuadratik modelin ANOVA değerleri

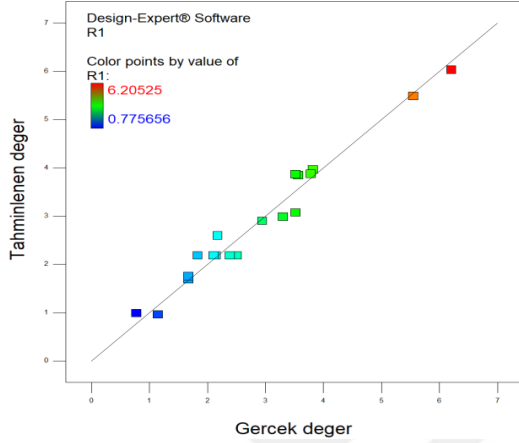
	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F değeri	p-değeri Olasılık> F	
Model	33,80	9	3,76	31,73	<0,0001	ÖNEMLİ
X_1 (pH)	0,64	1	0,64	5,39	0,0426	
X_2 (Sıcaklık)	7,239E-003	1	7,239E-003	0,061	0,8096	
X_3 (Adsorban miktarı)	25,71	1	25,71	217,23	<0,0001	
$X_1 X_2$	1,19	1	1,19	10,05	0,0100	
$X_1 X_3$	0,45	1	0,45	3,78	0,0805	
$X_2 X_3$	1,26	1	1,26	10,65	0,0085	
X_1^2	2,62	1	2,62	22,12	0,0008	
X_2^2	0,91	1	0,91	7,71	0,0196	
X_3^2	2,72	1	2,72	22,96	0,0007	
Atıklar	1,18	10	0,12			
Uyumsuzluk	0,85	5	0,17	2,51	0,1681	ÖNEMSİZ
Saf hata	0,34	5	0,068			
Cor Total	34,98	19				
R^2	0,9662					
Ayarlanmış R^2	0,9357					
Tahminlenen R^2	0,7910					
Hassasiyet	20,844					

Tablo 3.21. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan kuadratik modelin istatistiksel değerler özeti

	Standart sapma	R^2	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	PRESS	
Doğrusal		0,7533	0,7071	0,5941	14,20	
2FI	0,66	0,8361	0,7605	0,7094	10,16	
Kuadratik	0,34	0,9662	0,9357	0,7910	7,31	ÖNERİLEN
Kübik	0,37	0,9768	0,9266	-1,7903	97,61	

Modelin LOF değeri deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonudur. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçerek LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını belirtir. Tablo 3.20'de görüldüğü üzere uyumsuzluğun değeri 0,1681 olarak elde edildi. Uyumsuzluk p değeri Cd^{2+} iyonlarının giderme çalışmalarındaki uygulanabilirliği teyit etmektedir. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan bağımsız değişkenlerin optimizasyonu için kullanılan deney sayısının yeterli olduğunu da göstermektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri, elde edilen yanıtlardaki değişkenlik

yüzdesini ifade ettiğinden bu değerler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Kullanılan kuadratik modelin R^2 değeri 0,9662 olduğundan model tarafından tahmin edilen değerlerin %96,62'sinin (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerinde Cd^{2+} iyonlarının gideriminde elde edilen deneysel verilerle örtüştüğü ispatlamaktadır. Gerçek ve tahminlenen bu değerlerin örtüşmelerine ait görsel Şekil 3.23'te verildi.



Şekil 3.23. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

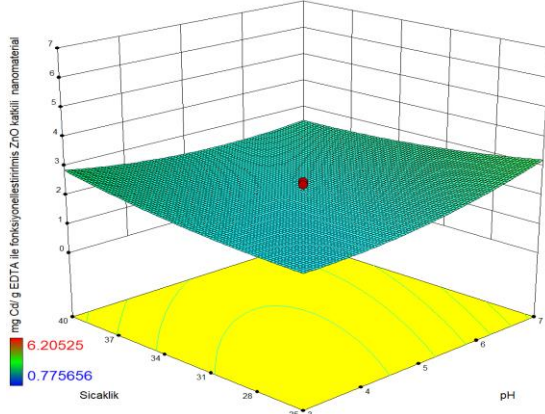
Bu çalışmada elde edilen S/N değeri 20,844 olarak elde edildi. Bağımsız değişkenler ile elde edilen yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, modeldeki verilerden ikinci dereceden bir denklem (Eşitlik 3.3) türetildi.

$$Y \text{ (mgCd / g(ZnO - NP@ALJ) - EDTA)} = 13.15 + 0.48X_1 - 0.25X_2 - 0.87X_3 - 0.03X_1X_2 - 0.02X_1X_3 + 0.01X_2X_3 + 0.08X_1^2 + 3.39X_2^2 + 0.01X_3^2 \quad (3.3)$$

YYM'de elde edilen cevapların minimum, orta ve maksimum noktalarını belirlememize kolaylık sağlayan 3D yanıt yüzey grafikleri oluşturuldu ve Şekil 3.24-Şekil 3.26'da verildi. Adsorpsiyon sürecine etki eden bağımsız değişkenlerin optimum etki gösterdikleri noktayı belirlemek için bu grafiklerden faydalanıldı.

Şekil 3.24'te Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklık-pH etkisi gösterilmektedir. pH 3'ten 7'ye yükseldiğinde adsorpsiyonda çok az bir artış olduğu, sıcaklığın 25 °C'den 40 °C'ye kadar arttırılmasıyla da bir miktar değişim olduğu tespit edildi. Her iki faktörün ayrı ayrı etkilerinin istatistiki olarak önemsiz ($p < 0,05$) olduğu ANOVA tablosundan anlaşılmaktadır. İki faktörün etkileşimli etkilerinin ise Cd^{2+}

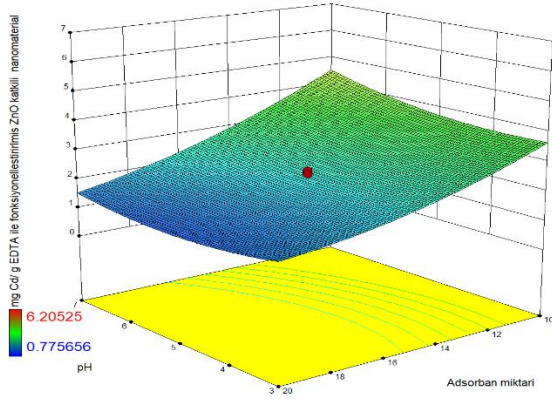
iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerinde adsorpsiyonuna etkisinin önemli ($p>0,05$) olduğu gözlemlendi.



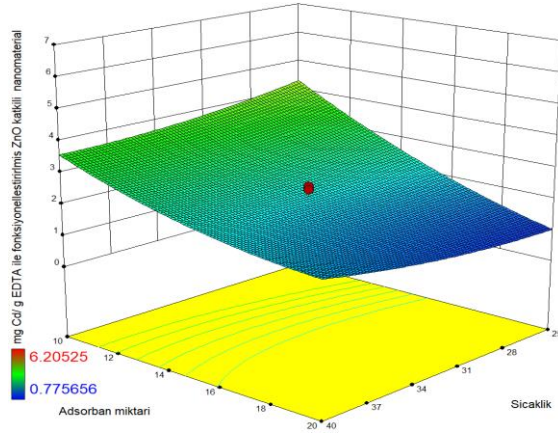
Şekil 3.24. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde sıcaklık-pH etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Şekil 3.25'te Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerindeki adsorpsiyonuna pH-adsorban miktarı etkileşimini göstermektedir. pH değerinin 3'ten 7'ye artmasıyla Cd^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonunu arttırırken, adsorban miktarını artması ise adsorpsiyonu azltmaktadır. Sıcaklık-pH etkileşiminin Cd^{2+} iyonlarının kompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyonunu istatistiki olarak pozitif yönde etkilediği ve bu etkileşimin önemli olmadığı tespit edildi ($p>0,05$).

Şekil 3.26'da Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarı-sıcaklık etkileşimini göstermektedir. Sıcaklığın 25 °C'den 40 °C'ye artmasıyla adsorpsiyonda bir artış gözlenmekle birlikte bu artış istatistiki olarak önemli olmamıştır ($p>0,05$). Adsorban miktarındaki artış 3D grafiğinde net olarak gözlenmekte ve istatistiki olarak önemlidir ($p<0,05$). Sıcaklık-adsorban miktarı etkileşiminin Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerindeki adsorpsiyonuna önemli bir katkı sağladığı da söylenebilir.



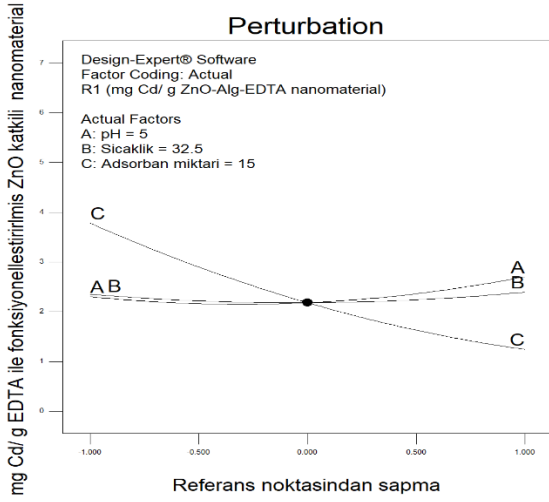
Şekil 3.25. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde pH-adsorban miktarı etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği



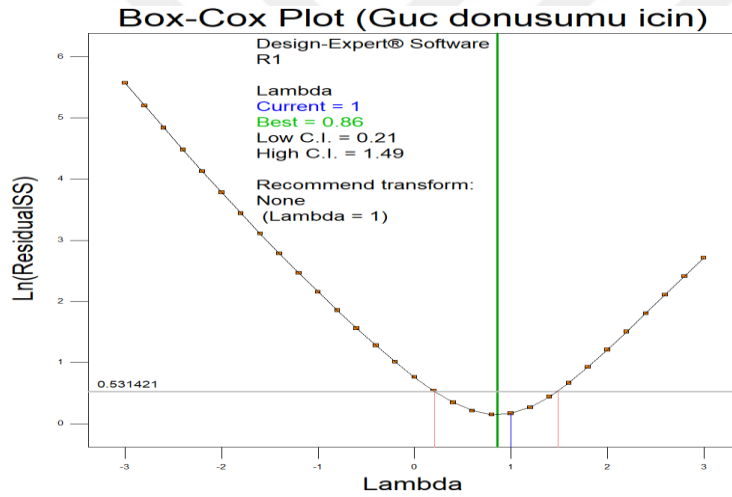
Şekil 3.26. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde adsorban miktarı-sıcaklık etkileşiminin etkisini gösteren 3D grafiği

Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerindeki adsorpsiyonuna etki eden faktörlerin etkisini bir arada gösteren düzensizlik grafiği Şekil 3.27’de verilmiştir. Adsorpsiyon sürecine etki eden değişkenlerin etkilerini bir arada inceleme fırsatı sunan düzensizlik grafiği kullanışlı ve ideal bir grafik özelliği niteliğindedir.

Box-Cox grafiği kullanılan modelin önem derecesini belirlemek ve elde edilen cevaplardan dolayı herhangi bir dönüşüme ihtiyaç olup olmadığını belirlemek için kullanılan bir grafiktir. Şekil 3.28’de Box-Cox grafiği yardımıyla lambda (λ) değeri elde edildi ve bu değer 0,86’dır. λ değerine ($\lambda=1$ en ideal değer) göre model tarafından bir dönüşüm önerilmediğinden herhangi bir dönüşüm yapılmadı.



Şekil 3.27. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimine etki eden parametrelerin düzensizlik grafiği



Şekil 3.28. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için güç dönüşümü grafiği

Kuadratik modelin alt-üst sınırları Tablo 3.22’de verildi. Tablo 3.22’den de görüldüğü gibi önem derecesi 3 olarak tespit edildi.

Tablo 3.22. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının gideriminde kullanılan kuadratik modelin alt-üst sınırları ve önem derecesi

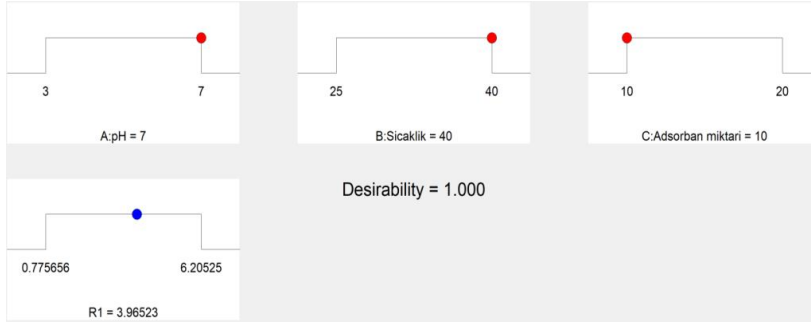
Bağımsız değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	7	1	1	3
Sıcaklık	Aralık	25	40	1	1	3
Adsorban miktarı	Aralık	10	20	1	1	3
(ZnO-NP@ALJ)-EDTA	Aralık	0,775656	6,20525	1	1	3

Deneysel çalışmalardan elde edilen değerlerin optimize değerleri desteklemek için doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile giderim sonuçları için ikinci dereceden denklemin önerdiği sonuçlarla karşılaştırıldı. Sistem tarafından olası çözümler Tablo 3.23'te verildi.

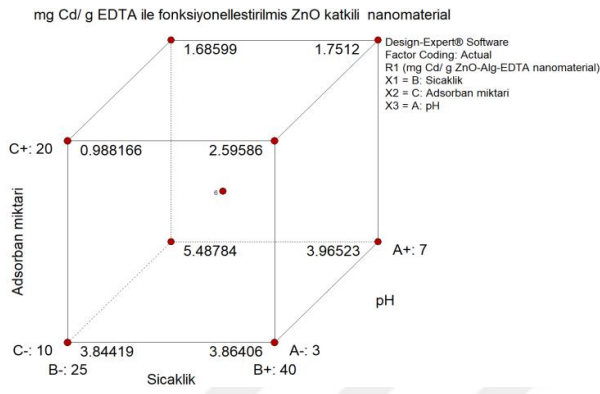
Tablo 3.23. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için olası çözüm önerileri

Çözüm sayısı	pH	Sıcaklık	Adsorban miktarı	Cd^{2+} miktarı	İstenirlik	Önerilen
1	7,000	40,000	10,000	3,965	1,000	
2	3,000	40,000	10,000	3,864	1,000	
3	3,000	25,000	10,000	3,844	1,000	
4	7,000	25,000	10,000	5,488	1,000	
5	5,000	32,500	15,000	2,181	1,000	
6	3,000	40,000	20,000	2,596	1,000	
7	3,000	25,000	20,000	0,988	1,000	
8	7,000	25,000	20,000	1,686	1,000	
9	7,000	40,000	20,000	1,751	1,000	
10	3,330	36,396	11,552	3,221	1,000	
11	3,621	26,233	13,630	2,508	1,000	
12	6,130	35,132	13,749	2,688	1,000	
13	4,892	35,001	17,711	1,694	1,000	
14	5,198	25,887	13,280	2,970	1,000	
15	6,494	31,434	11,434	3,789	1,000	
16	3,898	32,151	19,264	1,412	1,000	
17	5,691	36,026	17,972	1,703	1,000	
18	6,036	32,528	14,326	2,563	1,000	
19	4,006	36,606	10,832	3,341	1,000	
20	4,182	36,699	18,624	1,798	1,000	
21	5,650	37,101	12,411	2,946	1,000	
22	4,785	28,661	13,044	2,797	1,000	
23	3,407	25,422	15,518	1,939	1,000	
24	4,651	27,956	11,627	3,312	1,000	
25	4,757	25,773	10,425	3,988	1,000	

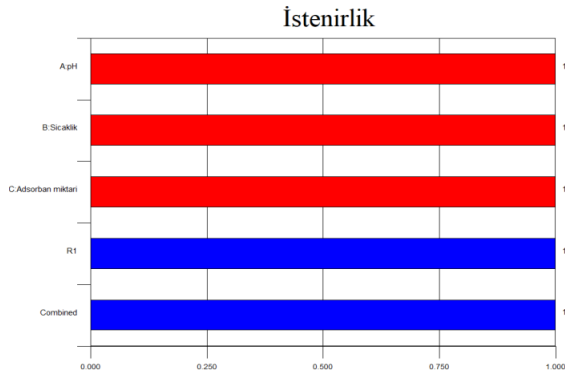
Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin MKT sistemine yüklenmesiyle (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarını giderme çalışmalarındaki rampa grafikleri Şekil 3.29'da sunuldu. Değişkenler ve aralıklar ile ilgili MKT modelinin kübik tasarımı Şekil 3.30'da, Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kullanılan değişkenlerin optimizasyon değerleri ile bu değerlerin istenirlik grafiği Şekil 3.31'de verildi.



Şekil 3.29. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderilmesi için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi



Şekil 3.30. MKT'nin (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kübik gösterimi



Şekil 3.31. Optimum koşullarda (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için istenirlik grafiği

Kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu Tablo 3.24'te ve kuadratik modelden oluşan katsayılar ve önemleri Tablo 3.25'te verildi.

Tablo 3.24. Kuadratik modelin (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için %95 güven aralığında onay raporu

Çift yönlü faktör	Değişken	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Standart sapma	Kodlama
A	pH	7,00	3,00	7,00	0,000	Gerçek
B	Sıcaklık	40,00	25,00	40,00	0,000	Gerçek
C	Adsorban miktarı	10,00	10,00	20,00	0,000	Gerçek

Tablo 3.25. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile Cd^{2+} iyonlarının giderimi için kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Cevap	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2
(ZnO-NP@ALJ)-EDTA	0,199748	0,021271	-1,26751	-0,385621	-0,236456	0,396957	0,32265	0,190505	0,328731
p=	0,0426	0,8096	< 0,0001	0,0100	0,0805	0,0085	0,0008	0,0196	0,0007
Gösterge	p<,01	,01<= p <,05	,05<= p <,10	p>=,10					

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

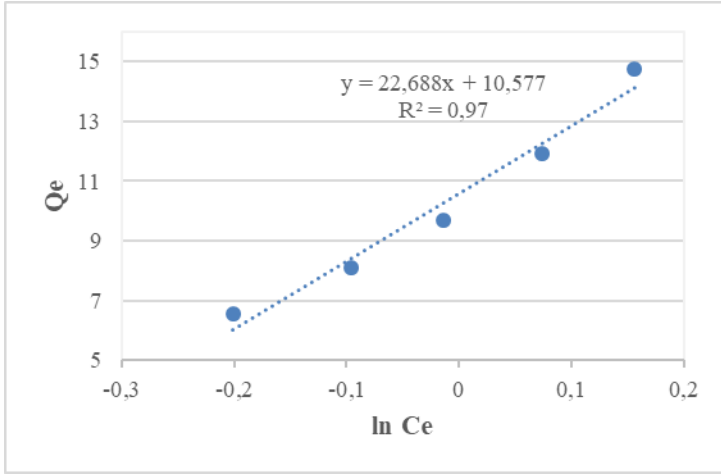
3.2.4. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

3.2.4.1. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları

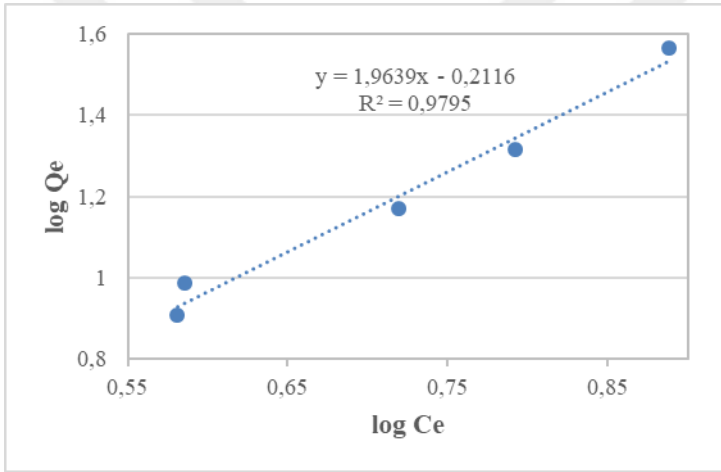
Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerine adsorpsiyonu için en uygun koşullar (pH 5,5, sıcaklık 32,5 °C, karıştırma süresi 10 dk ve karıştırma hızı 150 rpm) belirlendi. Başlangıç derişimi (20 mg L⁻¹) sabit tutulup ZnO-NP@ALJ'nin miktarı (5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg, 25 mg, 30 mg ve 35 mg) değiştirilerek izoterm çalışmaları yapıldı. Model grafikleri Şekil 3.32'de verildi.

Eşitlik 1.5 kullanılarak Q_e değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri elde edilerek Şekil 3.32 (a)'daki Temkin izoterm grafiği oluşturuldu. Hesaplamalar sonucunda R^2 değeri 0,97 olarak bulundu.

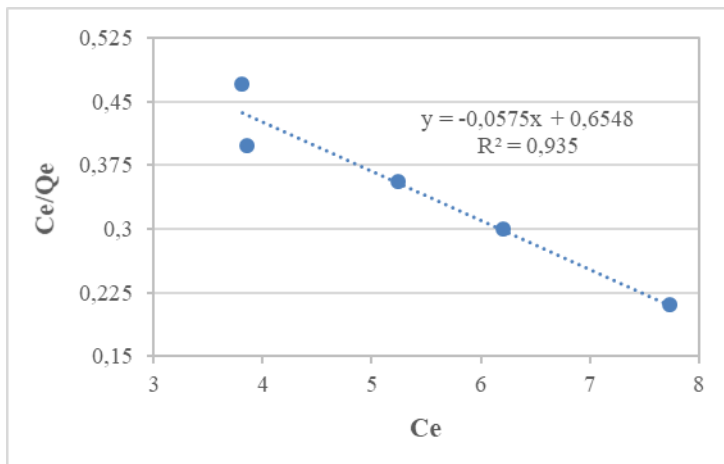
$\log q_e$ değerlerine karşı $\log C_e$ değerleri Eşitlik 1.3 ve Eşitlik 1.4'ten yararlanılarak Şekil 3.32 (b)'deki Freundlich izoterm grafiği oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0,9795 olarak hesaplandı.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.32. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm grafikleri
(a) Temkin, (b) Freundlich, (c) Langmuir

Langmuir izotermi için ise Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2 kullanılarak C_e/q_e değerlerine karşı C_e verileri elde edilip Şekil 3.32 (c)'teki Langmuir izoterm grafiği oluşturuldu. Bu grafikteki R^2 değeri 0,935 olarak bulundu.

Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon doğasının Temkin, Freundlich ve Langmuir modellerinden Freundlich izotermine uyduğu gözlemlendi.

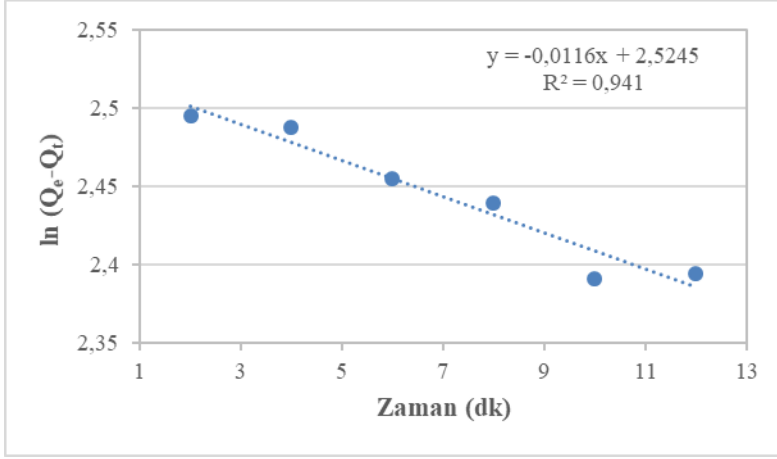
Tablo 3.26. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm modellerinin katsayıları

İzoterm modeli	Temkin			Freundlich			Langmuir			
Katsayılar	R^2	K_T	b_T	R^2	K_f	n_f	R^2	R_L	K_L	Q_{max}
	0,97	$7,5 \cdot 10^{11}$	44,35	0,9795	0,023	0,22	0,935	0,23	12,72	20,96

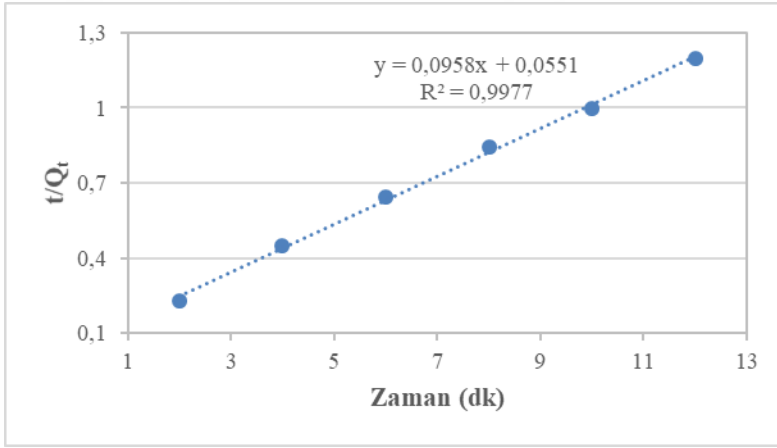
3.2.4.2 ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları için pH 5,5; sıcaklık, 32,5 °C; adsorban miktarı, 10 mg; karıştırma hızı, 150 rpm olarak belirlendi. Başlangıç derişimi 20 mg L⁻¹ olarak belirlendi ve optimum koşullarda yapılan çalışmada ZnO-NP@ALJ farklı sürelerde (2, 4, 6, 8, 10 ve 12 dk) Cd^{2+} iyonlarıyla etkileştirildi. Ortaya çıkan verilerin yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve difüzyon içi parçacık adsorpsiyon modelleriyle uyumları araştırıldı. Bu modellere ait grafikler Şekil 3.33'te verilmiştir.

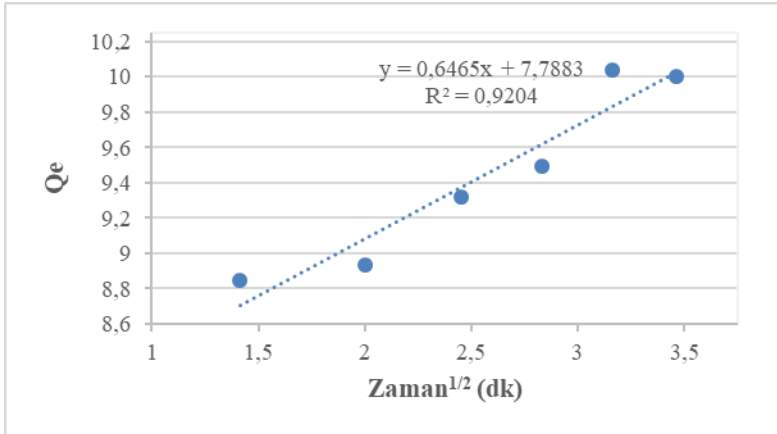
Eşitlik 1.6'dan faydalanılarak $\ln(Q_e - Q_t)$ değerlerine Zaman (dk) değerleri ile Şekil 3.33 (a)'da sunulan yalancı birinci dereceden kinetik model grafiği oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0,941 olarak elde edildi. Eşitlik 1.7 kullanılarak t/Q_t değerlerine Zaman (dk) değerlerinden Şekil 3.33 (b)'deki yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği grafiği oluşturuldu. R^2 değeri 0,9977 olarak bulundu.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.33. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik grafikleri **(a)** Yalancı birinci dereceden kinetik model, **(b)** Yalancı ikinci dereceden kinetik model, **(c)** Parçacık içi difüzyon kinetik model

Benzer şekilde Eşitlik 1.8'den de yararlanılarak Q_e değerlerine karşı $Zaman^{1/2}$ (dk) değerleri ile Şekil 3.33 (c)'deki grafik oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0.9204 olarak bulundu. Bu üç modelle ilgili elde edilen katsayılar Tablo 3.27'de verildi. Veriler neticesinde regresyon katsayıları karşılaştırıldı. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görüldü.

Tablo 3.27. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik modellerinin katsayıları

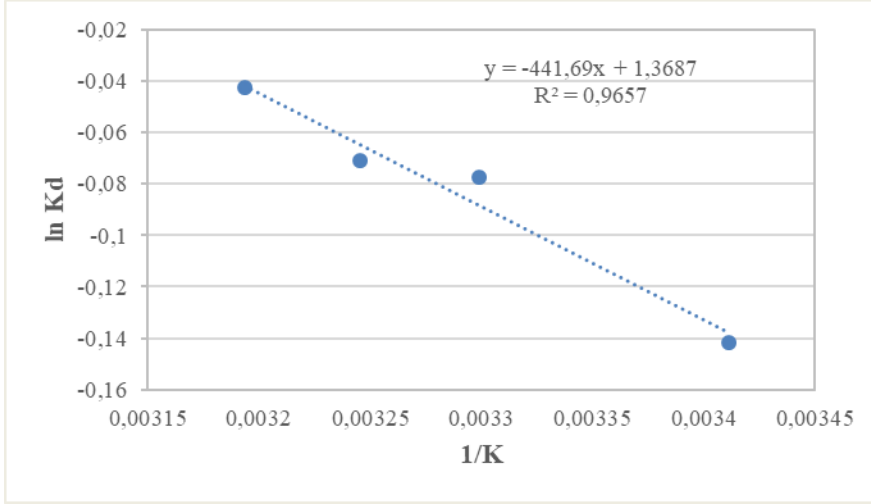
Kinetik model	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Parçacık içi difüzyon		
	R^2	Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	I	K_i
Difüzyon katsayıları	0,941	20,96	-0,0116	0,9977	10,44	-0,12	0,9204	7,99	0,6465

3.2.4.3. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları

Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerine adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları için izoterm ve kinetik çalışmalarından sonra belirlenen optimum koşullarda çalışma yapıldı. En uygun koşullar altında sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için su banyosunda farklı sıcaklıklarda (20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C ve 45 °C) çalışıldı. Termodinamik çalışmaları tamamlanarak sisteme dışarıdan sıcaklık verilip verilmeyeceği durumunu tespit etmek için Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entropi değişim (ΔS°), entalpi değişimi (ΔH°) değerleri hesaplandı. $\ln K_d$ değerlerine karşı $1/K$ değerlerini elde etmek için Eşitlik 1.9-Eşitlik 1.12 kullanıldı. Hesaplamalar sonucu Şekil 3.34'teki adsorpsiyon termodinamiği grafiği oluşturuldu. Grafiğe de yansıtıldığı üzere R^2 değeri 0,9657 olarak bulundu. Cd^{2+} iyonları için adsorpsiyon termodinamiği katsayıları Tablo 3.28'te verildi.

Tablo 3.28. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik katsayıları

T (K)	$\ln K_d$	ΔG°	ΔH°	ΔS°
293	-0,1419	-2092		
303	-0,0772	-2232	4776	23,44
308	-0,0711	-2246		
313	-0,0427	-2310		



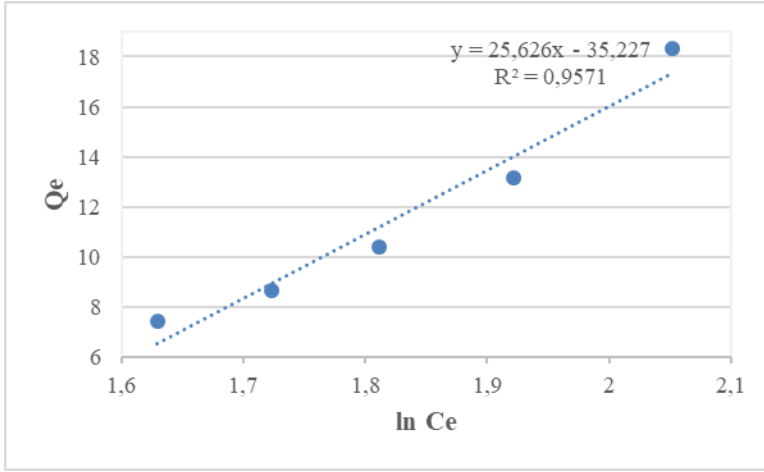
Şekil 3.34. ZnO-NP@ALJ üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Tablo 3.28’de verilen farklı sıcaklık değerlerinde ΔG° değerleri negatif bulundu. Bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği gösterir. Benzer şekilde ΔH° değerleri de hesaplandığında sonuçların pozitif olduğu yani reaksiyonun endotermik olduğu, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan ısı verilmesi gerektiği sonucuna varıldı. Ayrıca $\Delta S^\circ > 0$ olduğu bu da Cd^{2+} iyonları ve ZnO-NP@ALJ ara yüzeyi arasındaki tutunmanın gelişigüzel arttığını gösterdi.

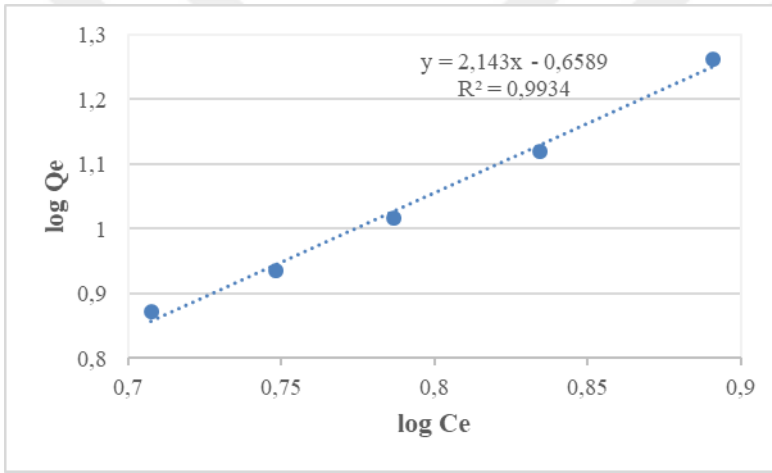
3.2.5. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

3.2.5.1. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları

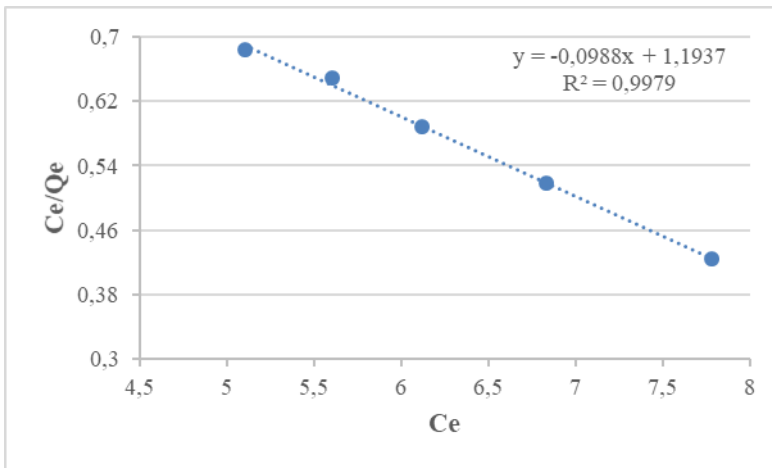
Yapılan çalışmalarda Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine adsorpsiyon çalışmaları için en uygun koşullar bir MKT yaklaşımı kullanılarak tespit edildi (pH 5,5, sıcaklık 32,5 °C, süre 10 dk ve karıştırma hızı 150 rpm). Başlangıç derişimi 20 mg L⁻¹ sabit tutularak (ZnO-NP@ALJ)-TA’nın miktarı (5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 mg) değiştirilerek izoterm çalışmaları tasarlandı. Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun doğasını anlamak için Temkin Freundlich ve Langmuir modelleri uygulandı ve en iyi Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı gözlemlendi. Model grafikleri Şekil 3.35’te verildi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.35. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm grafikleri **(a)** Temkin, **(b)** Freundlich, **(c)** Langmuir

Eşitlik 1.5 kullanılarak Q_e değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri elde edildi ve Şekil 3.35 (a)'daki Temkin izoterm grafiği oluşturuldu. Hesaplamalar sonucunda R^2 değeri 0,9571 olarak bulundu.

$\log Q_e$ değerlerine karşı $\log C_e$ değerleri Eşitlik 1.3 ve Eşitlik 1.4'ten yararlanılarak Şekil 3.35 (b)'deki Freundlich izoterm grafiği oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0,9934 olarak hesaplandı.

Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2 kullanılarak C_e/Q_e değerlerine karşı C_e verileri elde edildi. Veriler grafiğe geçirildi ve Şekil 3.35 (c)'deki Langmuir izoterm grafiği oluşturuldu. Bu grafikteki R^2 değeri 0,9979 olarak bulundu.

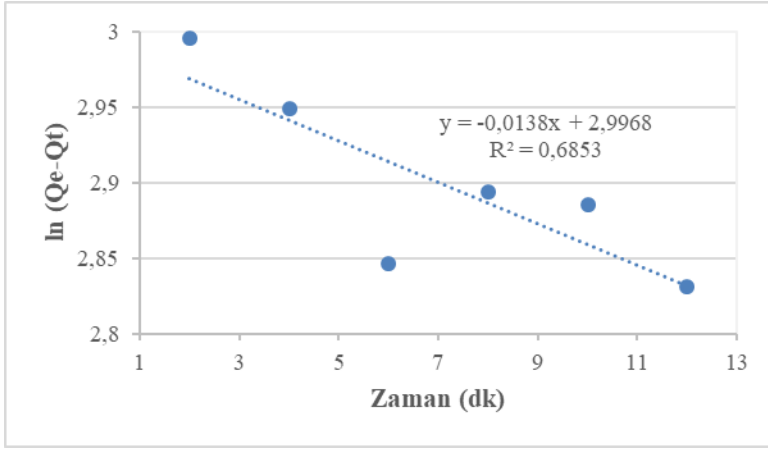
Tablo 3.29. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm modellerinin katsayıları

İzoterm modeli	Temkin			Freundlich			Langmuir			
Katsayılar	R ²	K _T	b _T	R ²	K _f	n _f	R ²	R _L	K _L	Q _{max}
	0,9571	8,67 10 ¹³	44,35	0,9934	0,0005	0,22	0,9979	0,49	0,13	35,85

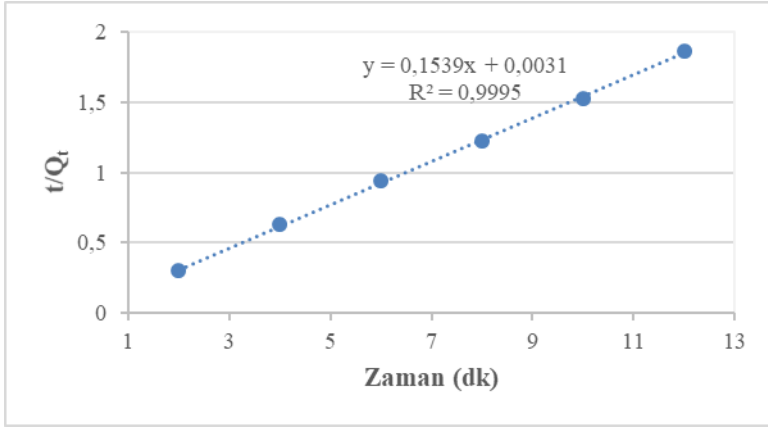
3.2.5.2. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları

İzoterm çalışmaları sonucunda Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerinde adsorpsiyonu çalışmaları için en uygun koşullar MKT yardımıyla pH 5,5, sıcaklık 32,5 °C, adsorban miktarı 10 mg olarak çalışıldı ve karıştırma hızı 150 rpm olarak tespit edildi. Başlangıç derişimi 20 mg L⁻¹ olarak alındı ve bu koşullar altında (ZnO-NP@ALJ)-TA farklı sürelerde (2, 4, 6, 8, 10 ve 12 dk) Cd^{2+} iyonlarıyla etkileştirilerek kinetik çalışmaları tamamlandı. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleriyle uyumları araştırıldı. Bu modellere ait grafikler Şekil 3.36'da verildi.

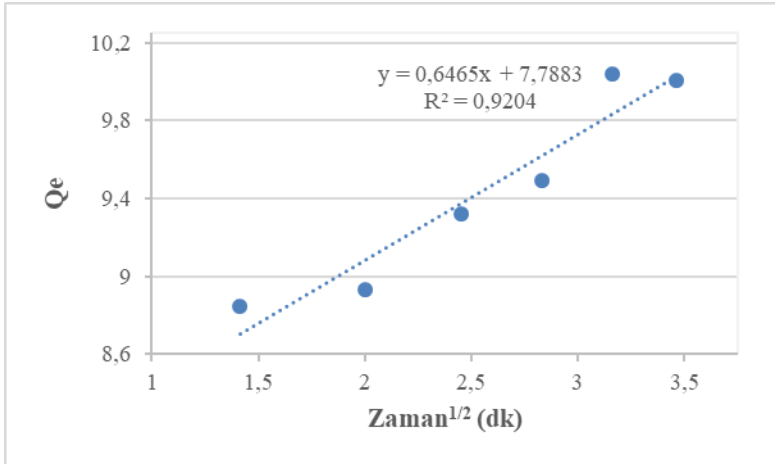
Eşitlik 1.6'dan faydalanılarak $\ln(Q_e - Q_t)$ değerlerine karşı Zaman (dk) değerleri ile Şekil 3.36 (a)'da gösterilen yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik model grafiği oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0,6853 olarak bulundu. Eşitlik 1.7 kullanarak ise t/Q_t değerlerine karşı Zaman (dk) değerlerinden Şekil 3.36 (b)'daki yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği oluşturuldu. R^2 değeri 0,9995 olarak hesaplandı.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.36. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik grafikleri (a) Yalancı birinci dereceden (b) Yalancı ikinci dereceden (c) Parçacık içi difüzyon

Benzer şekilde Eşitlik 1.8 kullanılarak Q_e değerlerine karşı Zaman^{1/2} (dk) değerleri ile Şekil 3.36 (c)'deki parçacık içi difüzyon model grafiği oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0,9204 olarak bulundu. Bu iç modelden elde edilen katsayılar Tablo 3.30'da verilmiştir.

Tablo 3.30. ZnO-NP@ALJ-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik modellerinin katsayıları

Kinetik model	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Parçacık içi difüzyon		
	R^2	Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	I	K_i
Difüzyon katsayıları	0,6853	35,85	-0,00097	0,9995	10,44	0,14	0,9204	17,04	0,65

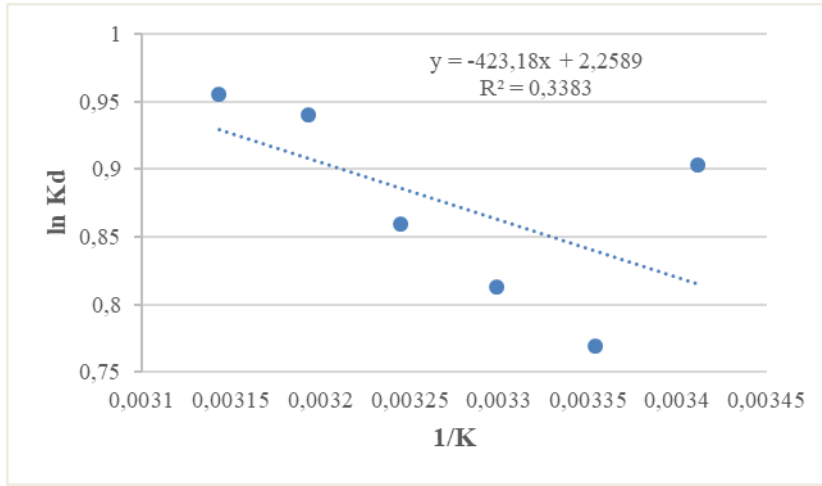
Tablo 3.29'da verilen katsayılar adsorpsiyon kinetik modellerinin yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modeline ait grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak hesaplandı. Verilerden elde edilen regresyon katsayıları karşılaştırıldı ve Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ-TA üzerine adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyumlu olduğu tespit edildi.

3.2.5.3. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları

Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları için izoterm ve kinetik çalışmalarından ile belirlenen optimum koşullar kullanıldı. Bu koşullar altında sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C ve 45 °C) Cd^{2+} iyonları (ZnO-NP@ALJ)-TA ile etkileştirildi. Termodinamik çalışmaları tamamlanarak sisteme dışarıdan sıcaklık verilip verilmeyeceği durumunu tespit etmek için ΔG° , ΔS° ve ΔH° değerleri hesaplandı. $\ln K_d$ değerlerine karşı $1/K$ değerlerini elde etmek için Eşitlik 1.9-Eşitlik 1.12 kullanıldı. Hesaplamalar sonucu Şekil 3.37'deki adsorpsiyon termodinamiği grafiği oluşturuldu. Burada R^2 değeri 0,3383 olarak bulundu. Cd^{2+} iyonları için adsorpsiyon termodinamik modellerinin katsayıları Tablo 3.31'de verildi.

Tablo 3.31. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik katsayıları

T (K)	InKd	ΔG°	ΔH°	ΔS°
293	0,90351	-5951,1		
298	0,76943	-5204,4		
303	0,81301	-5436,2	19469	86,76
308	0,85909	-5692,5		
313	0,93983	-6171,2		
318	0,95488	-6264,8		



Şekil 3.37. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

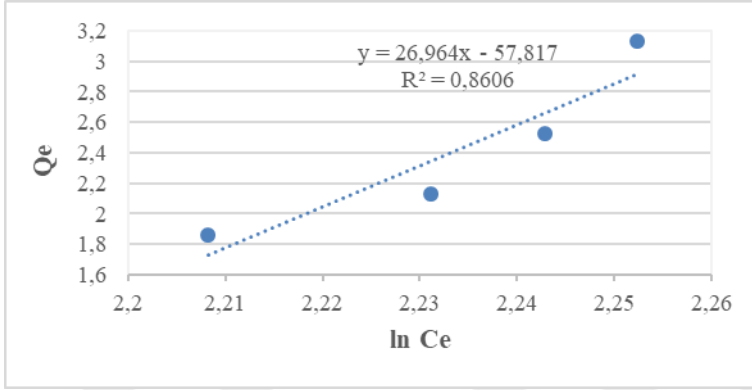
Tablo 3.31’de verilen farklı sıcaklık değerlerinde ΔG° değerleri negatif olarak elde edildi. Bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Benzer şekilde ΔH° değerleri de hesaplandığında sonuçların pozitif olduğundan reaksiyon ekzotermiktir ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan ısı verilmesi gerekir.

3.2.6. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları

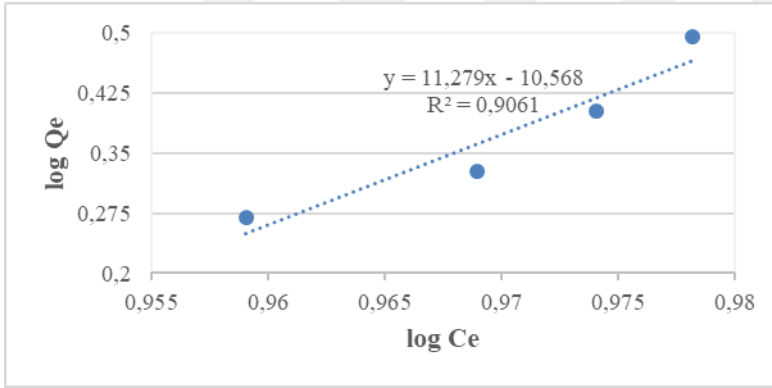
3.2.6.1. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm çalışmaları

EDTA ile foksionelleştirilerek elde edilen (ZnO-NP@ALJ)-EDTA polimerik kompozit malzeme üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun belirlenmesi için de YYM’de bir kuadratik model kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları için en uygun koşullar belirlendi

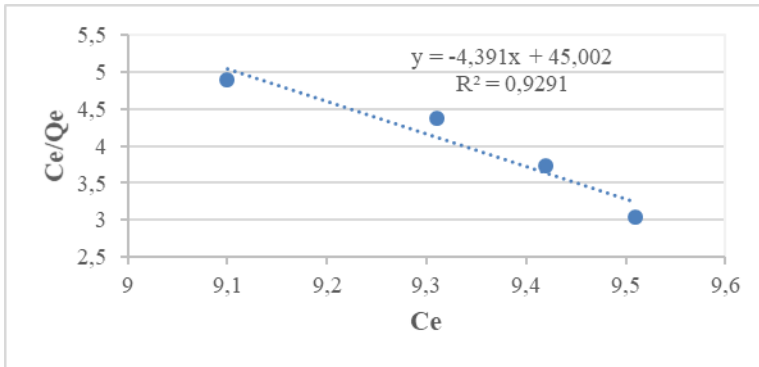
(Tablo 2.3). Başlangıç derişimi 20 mg L^{-1} sabit tutularak (ZnO-NP@ALJ)-EDTA'nın miktarı (5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg, 25 mg, 30 mg ve 35 mg) değıştirildi ve izoterm çalışmaları yapılarak izoterm grafikleri çizildi (Şekil 3.38).



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.38. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm grafikleri (a) Temkin, (b) Freundlich, (c) Langmuir

Temkin izoterm için Eşitlik 1.5 kullanıldı. Q_e değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde bulunan grafik Şekil 3.38 (a)'da verilmiştir ve izoterm grafiğinin R^2 değerinin 0,8606 olarak hesaplandı. Eşitlik 1.3 ve Eşitlik 1.4 kullanılarak ise R^2 değeri 0,9061 olan $\log Q_e$ değerlerine karşı $\log C_e$ Freundlich izoterm grafiği çizildi (Şekil 3.38 (b)). C_e/Q_e değerlerine karşı C_e değerleri kullanılarak (Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2) grafiğe geçirildi Şekil 3.38 (c)'deki Langmuir izoterm grafiği ($R^2 = 0,9291$) elde edildi.

Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonun doğasının anlaşılması için kullanılan Temkin, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinden adsorpsiyonun Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu tespit edildi.

Tablo 3.32. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun izoterm modellerinin katsayıları

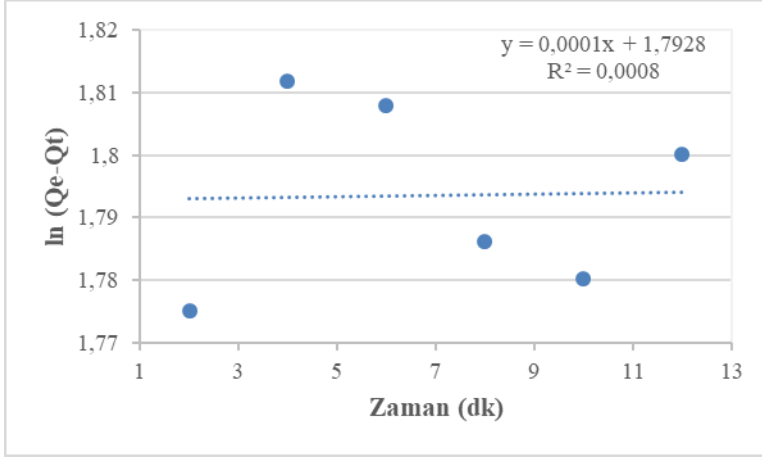
İzoterm Modeli	Temkin			Freundlich			Langmuir			
Katsayılar	R ²	K _T	b _T	R ²	K _f	n _f	R ²	R _L	K _L	Q _{max}
	0,8606	35,78	44,35	0,9061	0,00013	0,22	0,9291	0,72	0,035	12,49

3.2.5.2. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmaları

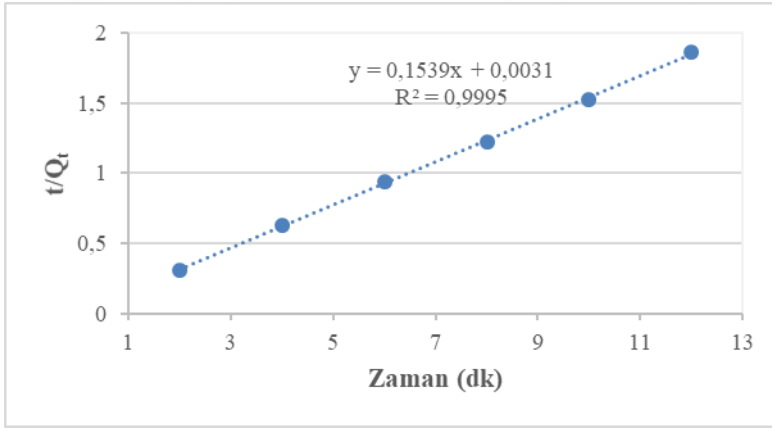
Optimizasyon sonucu elde edilen değerler; pH 5,5, sıcaklık 32,5 °C, adsorban miktarı 10 mg ve karıştırma hızı 150 rpm şeklindedir. Başlangıç derişiminin 20 mg L⁻¹ olarak alındığı ve (ZnO-NP@ALJ)-EDTA'nın farklı sürelerle (2, 4, 6, 8, 10 ve 12 dk) Cd^{2+} iyonlarıyla etkileştirildiği kinetik çalışmaları yapıldı ve elde edilen verilerin yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve difüzyon içi parçacık adsorpsiyon modelleriyle uyumları araştırıldı. Bu modellerden elde edilen grafikler Şekil 3.39'da sunulmuştur.

Tablo 3.32'de verilen katsayılar adsorpsiyon kinetik modellerinin yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyona ait grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak elde edildi ve regresyon katsayıları karşılaştırıldı ZnO-NP@ALJ-EDTA ile yapılan çalışmada Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu tespit edildi.

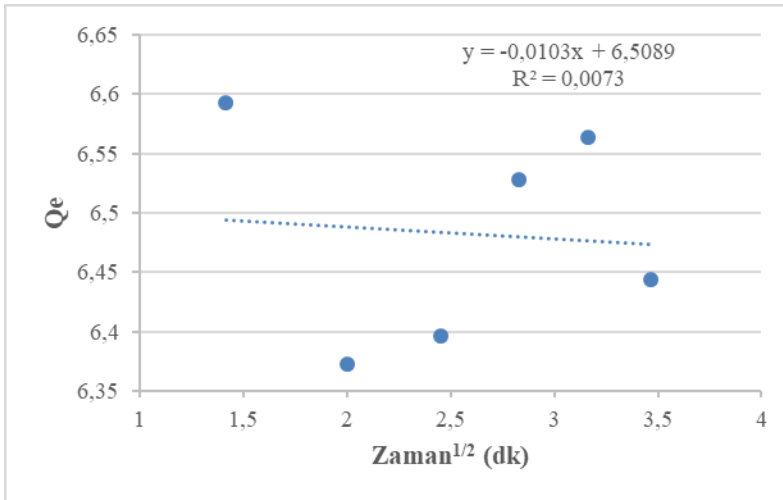
Şekil 3.39 (a)'da verilen $\ln(Q_e - Q_t)$ 'ye karşı Zaman (dk) değerleri kullanılarak çizilen yalancı birinci dereceden kinetik grafiğidir ve R^2 değeri 0,00008 olarak hesaplandı. t / Q_t değerlerine karşı Zaman (dk) değerleri ile çizilen yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiğinin (Şekil 3.39 (b)) R^2 değeri ise 0,9995 olarak bulundu.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.39. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik grafikleri (a) Yalancı birinci dereceden (b) Yalancı ikinci dereceden (c) Parçacık içi difüzyon

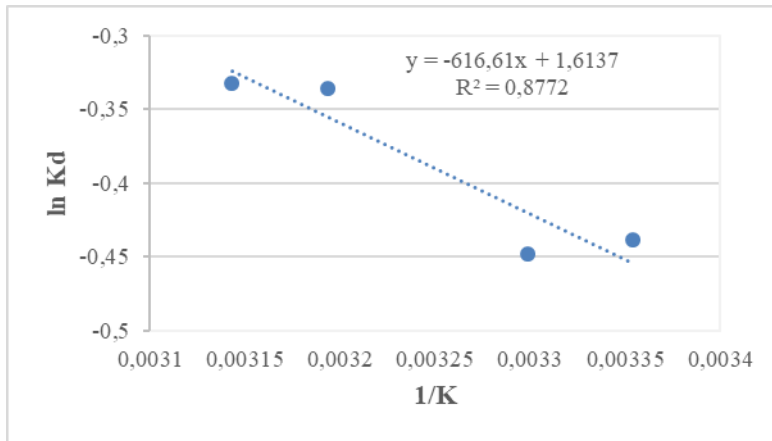
Q_e değerlerine karşı Zaman^{1/2} (dk) değerleri grafiğe geçirildiğinde ise ve Şekil 3.38 (c)'deki parçacık difüzyon modeline ait grafik elde edildi ve bulunan R^2 değeri 0,0073'tür. Bütün modellerden elde edilen katsayılar Tablo 3.33'te verilmiştir.

Tablo 3.33. ZnO-NP@ALJ-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik modellerinin katsayıları

Kinetik model	Yalancı birinci dereceden			Yalancı ikinci dereceden			Parçacık içi difüzyon		
	R^2	Q_e	K_1	R^2	Q_e	K_2	R^2	I	K_i
Difüzyon katsayıları	0,0008	12,49	-0,00097	0,9995	10,44	-0,0129	0,0073	5,68	0,65

3.2.6.3. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik çalışmaları

Adsorpsiyon termodinamiği çalışmaları için izoterm ve kinetik çalışmalarında belirlenen optimum koşullar sabit tutulup sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C ve 45°C) Cd^{2+} iyonlarıyla (ZnO-NP@ALJ)-EDTA etkileştirildi. Elde edilen verilerden termodinamik eşitlikleri kullanılarak ΔG° , ΔS° ve ΔH° değerleri hesaplandı. $\ln K_d$ değerlerine karşı $1/K$ değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.40 ($R^2 = 0,8772$) elde edildi. Cd^{2+} iyonlarının (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ile giderimi için termodinamik modelinden elde edilen katsayılar Tablo 3.33'te verildi.



Şekil 3.40. (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik grafiği

Tablo 3.34. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun termodinamik katsayıları

T (K)	lnKd	ΔG°	ΔH°	ΔS°
298	-0,4384	-1555,3		
303	-0,4484	-1539,8	-1501	0,18
313	-0,3359	-1723,1		
388	-0,3319	-1730,1		

Tablo 3.34’te verilen farklı sıcaklık değerlerinde ΔG° değerleri negatif bulundu. Bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔH° değerleri de hesaplandığında negatif olduğu bulundu. Reaksiyonun ekzotermik olduğunu, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan ısı verilmesine gerek olmadığı tespit edildi.

Kaplama maddeleri, nanopartiküllerin kontrollü sentezinin geliştirilmesi, nanopartikül agregasyonunun/aglomerasyonunun önlenmesi, nanopartikül toksisitesinin azaltılması, nanopartikülün reaktivite kontrolü ve elektron transfer dinamiklerini anlayabilmek gibi birçok amaçla kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin kaplama ajanları ve metal katyonları arasındaki etkileşimin nanopartiküllerin aglomerasyon boyutunu etkilediği rapor edilmiştir (Suherman ve ark., 2019).

Tannik asit, bitkilerden elde edilen bir polifenolik bileşiktir. Tannik asit oda sıcaklığında metal nanopartiküllerin hızlı oluşumunu başlatan bir indirgeme ajanıdır. Nanopartikül oluşum mekanizmasında tanik asidin dihidroksi grubu, kinon oluşturmak ve elektron vermek için oksidasyona uğrar. Metal iyonları elektron alarak metal atomlarına dönüşür. Metal atomları kümeler oluşturur ve daha sonra küme büyümesi ile nanopartiküller elde edilir. Reaksiyon koşulları (pH, tanik asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, vb.) kontrol edilerek, nanoparçacıkların boyutu ve morfolojisi istenilen şekilde ayarlanabilir. Bir indirgeyici ajan olmasının yanı sıra, tanik asit aynı zamanda bir kaplama ajanı olarak da davranabilir ve nanoparçacık dispersiyonlarına mükemmel stabilite kazandırır (Ahmad, 2014; Yan ve ark., 2020).

Altı dişli bir ligand olan EDTA, farklı numunelerde çeşitli metal iyonlarının tayini için kompleksometrik titrasyonlarda, histopatolojide kireç giderici ajan, biyomedikal laboratuvarlarda antikollajenaz, boyama yardımcı maddesi, stabilizatör, yumuşatıcı vb. olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilindiği gibi EDTA, (1:1) metal-EDTA komplekslerinde çoğu metal iyonu ile kararlı koordinasyon kompleksleri oluşturabilir. Bu nedenle EDTA, uygun koşullarda, özellikle uygun pH’da, farklı ağır metallerin uzaklaştırması için basit, düşük maliyetli ve verimli bir adsorban olarak uygulanabilir. Bu

nedenle, adsorpsiyon etkinliğini artırmak ve ayrıca EDTA kompleksinin sulu numunelerden ayrılmasını kolaylaştırmak için; EDTA, nano boyutlu manyetik nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesi için kullanılabilir. Son zamanlarda EDTA fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanopartiküllerin sulu çözeltilerden elementlerin uzaklaştırılmasındaki avantajlarından dolayı dikkat çekmektedir (Ghasemi ve ark., 2017).

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonları, hem ıslanma, adezyon, sürtünme gibi arayüzey özelliklerinin kontrol edilmesi hem de belirlenmiş molekülleri bağlamak için aktif yüzeyler sağlamada ve adsorpsiyon performanslarını iyileştirmede önemlidir. Poliakrilik asit ve EDTA gibi azot içeren kompleks ligandlar, azot atomu ve metal iyonları arasında yüksek çekim nedeniyle çok değerlikli metal iyonlarıyla mükemmel bir etkileşime sahiptir (Sun ve ark., 2014).

Yapılan başka bir çalışmada ZnO nanopartiküllerin ve EDTA ile fonksiyonelleştirilmiş ZnO nanopartiküllerin Cu^{2+} iyonlarını adsorplama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Adsorplama kapasitesi ZnO nanopartikülleri için $17,93 \text{ mg g}^{-1}$ ve EDTA ile fonksiyonelleştirilmiş ZnO nanopartikülleri için ise $20,97 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Fonksiyonelleştirmenin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı rapor edilmiştir (Sun ve ark., 2014).

Meena ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada elde ettikleri ZnO nanopartikülleri EDTA, sitrik asit ve oleik asit kullanarak kaplamıştır. Yapılan yüzey modifikasyonunun fotokatalitik aktiviteye ve malahit yeşili boyar maddesinin degradasyon kinetiğine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan üçü arasında en iyi kaplama ajanının EDTA olduğu rapor edilmiştir.

Mikroalga yöntemi ile elde edilen ZnO nanopartiküller 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BMTF-IL) ve etil-trimetil-amonyum bromit ile fonksiyonelleştirilmiş ve sulu çözeltilerden pestisitlerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. BMTF-IL ile fonksiyonelleştirilen nanopartiküllerin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Kaur ve ark., 2017).

Dinari ve Haghighi (2018), sulu çözeltilerden Cr^{6+} 'nın uzaklaştırılması amacıyla s-triazin ile modifiye edilmiş ZnO nanopartikülleri kullanmışlardır. Adsorpsiyon oranını etkileyen temas süresi, pH ve metal iyonu konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler optimize edilmiştir. Optimum pH olan 4,0'da maksimum Cr^{6+} uzaklaştırma oranı %72 ile %91 oranında bulunmuştur. Çalışmada adsorpsiyon kinetiği de araştırılmış ve Cr^{6+}

iyonlarının adsorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci dereceden modele uyduğu rapor edilmiştir.

Kaplama ajanı olarak EDTA, trietanolamin ve tetraetilamonyum bromür kullanarak ZnO nanopartiküllerin boyut ve morfolojileri belirlenmiştir. Boyut ve morfolojilerindeki değışim TEM ve UV-GB spektrometresi ile incelenmiştir. Sentezlenen numunelerin XRD spektrumları, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin wurtzite yapılı olduğunu doğrulamıştır. Kaplamanın gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi amacıyla kaplanan nanopartiküller FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir (Chandrasekaran ve ark., 2012).

Literatürde tannik asit ile fonksiyonelleştirme çalışmaları demir ve gümüş nanopartiküller üzerine yapılmıştır. Çeşitli su örneklerinde Cd^{2+} , Co^{2+} ve Cr^{3+} 'nin uzaklaştırılması için kullanılan Fe_3O_4 nanopartiküller tannik asit ile kaplanmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden örnek çözeltisi, ekstraksiyon desorpsiyon sayısı, elüent türü ve adsorban miktarı optimize edilmiştir. Manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmış ve ICP-OES cihazı ile element analizleri yapılmıştır. Uygulanan yöntem ile verimliliğin arttığı, iyi bir geri kazanım ve kesinlik, geniş doğrusallık ve yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edildiği bildirilmiştir (Bagtash ve ark., 2016).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyosentez metodu kullanılarak reyhan bitkisi ekstraktından yola çıkarak ZnO-NP sentezlendi ve doğal bir polimer olan aljinat ile enkapsüle edilerek hibrit bir nanokompozit malzeme elde edildi. Biyosentezlenen kompozit malzemenin yüzey morfolojisi, fonksiyonel grupları, element kompozisyonu gibi özellikleri, SEM-EDS, UV-GB, XRD ve FTIR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Biyosentezi ve karakterizasyonu tamamlanan ZnO-NP, aljinat ile karıştırıldıktan sonra CaCl_2 çapraz bağlayıcısı ile boncuk formuna dönüştürülerek kompozit malzeme formuna getirildi. Beç çalışma sisteminde ZnO-NP katkılı adsorban maddesi olarak sulu çözeltilerden Cd^{2+} gideriminde kullanıldı. Hibrit kompozit malzemenin Cd^{2+} iyonlarını sulu çözelti ortamından giderme potansiyeli arttırmak için malzemenin bir kısmı EDTA ile diğer kısmı ise tannik asitle fonksiyonelleştirildikten sonra deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Böylece ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA olmak üzere üç farklı materyal elde edildi ve her biri için ayrı ayrı MKT tasarımları dizayn edilerek uygulamalar gerçekleştirildi. Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen kompozit malzemelerin sulu ortamdan Cd^{2+} iyonlarını giderme potansiyeli araştırıldı. Söz konusu kompozit malzemelerin deneysel çalışma tasarımı ve çok parametrelili optimizasyonu her biri için ayrı ayrı gerçekleştirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1- ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA kompozit malzemeler kullanılarak sulu ortamdan Cd^{2+} adsorpsiyonunu arttırmak ve global birer optimal çözüme ulaşmak amacıyla her bir malzeme için birer MKT optimizasyon prosedürü uygulandı. Ayrıca her uygulama için ayrı ayrı kuadratik modeller elde edildi. Optimizasyonda kullanılan bağımsız parametrelerin optimum şartları her üç malzeme için de pH: 5, sıcaklık: 32,5 °C ve adsorban miktarı 5 mg olarak elde edilirken bütün etkileşimler 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi.

2- Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen her bir malzemenin Cd^{2+} iyonlarını gideriminden türetilen ve önerilen matematiksel modeller (Eşitlik 3.1-Eşitlik 3.3) ayrıca seçilen bağımsız değişkenlerin Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu süreci üzerindeki etkileşimli etkileri değerlendirildi.

3- ANOVA tablolarında da sunulan varyans analizi regresyon değerlerinin tatmin edici bir seviyede olduğu ve sentezlenen her bir kompozit malzeme için tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranlarının %96'dan daha yüksek olduğu tespit edildi.

4- ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA kompozit malzemelerin Cd^{2+} iyonlarını elimine etmesinde kullanılan metotların validasyonları Fisher testi, t-testi vb. çeşitli testlerle kontrol edildi. Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Bu çalışmada adsorpsiyon işleminin denge davranışının belirlenmesi için izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden faydalandı. Cd^{2+} iyonlarının ZnO-NP@ALJ üzerine adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Temkin izoterm modellerine, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu bulundu. (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine adsorpsiyonun ise hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modeline uyduğu tespit edildi. Buna göre ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA kompozit malzemelerinin Cd^{2+} iyonlarını maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 33,8 mg g⁻¹, 6,2 mg g⁻¹ ve 35,9 mg g⁻¹ olarak hesaplandı.

5- ZnO-NP katkılı polimerik kompozit malzeme üzerinde Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik verileri kullanılarak üç farklı kinetik matematiksel modele yerleştirildi. Kullanılan yalancı 1. dereceden, yalancı 2. dereceden ve parçacık içi difüzyon modelleri arasında en yüksek R² ve en düşük standart hata değerlerine sahip yalancı ikinci dereceden model, her üç adsorban için de en iyi modeldi. Her üç kompozit malzemenin yalancı ikinci dereceden modelinden tahmin edilen maksimum Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon değerleri, deneysel maksimum adsorpsiyon kapasiteleriyle eşleştiği tespit edildi.

6- ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA kompozit malzemeler kullanılarak Cd^{2+} 'nin adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği yani ΔG° değerinin negative olduğu bulundu. ZnO-NP@ALJ ve (ZnO-NP@ALJ)-TA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olduğu ($\Delta H^\circ > 0$), (ZnO-NP@ALJ)-EDTA üzerine Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonun ise ekdotermik olduğu ($\Delta H^\circ < 0$) bulundu. Üç adsorbanın kullanıldığı adsorpsiyon prosesinin ise rastgele olduğu ΔS° değerinin pozitif olduğu tespit edildi.

Sonuç olarak, yeşil biyosentez yoluyla sentezlenen, fonksiyonelleştirilen ve çeşitli tekniklerle karakterize edilen ZnO-NP@ALJ, (ZnO-NP@ALJ)-EDTA ve (ZnO-NP@ALJ)-TA kompozit malzemelerinin Cd^{2+} iyonlarını sulu ortamından gideriminde

kullanılması, adsorpsiyon kapasitelerinin hesaplanması diğer toksik veya kanserojen çevresel kirleticiler özellikle de ağır metallerin eliminasyonu için ve su arıtımı için iyi birer aday olduğu kanaatine varılmıştır.



5. KAYNAKLAR

- Abbasi, H., Salimi, F., Golmohammadi, F.,** 2020. Removal of cadmium from aqueous solution by nano composites of bentonite/TiO₂ and bentonite/ZnO using photocatalysis adsorption process. *Silicon*, 12:2721–2731.
- Abdel Moniem, S.M., Embaby, M.A., El-Kady, A.A., Ali K.A.,** 2022. Novel alginate carbon nanoparticle composite beads for efficient removal of Pb²⁺ ions from aqueous solutions. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 1-13
- Abedpour, M., Kamyab Moghadas, B., Tamjidi, S.,** 2022. Equilibrium and kinetic study of simultaneous removal of Cd (II) and Ni (II) by acrylamide-based polymer as effective adsorbent: Optimisation by response surface methodology (RSM). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102:15, 3524-3541.
- Agarwal, H., Menon, S., Kumar, S.V., Rajeshkumar, S.,** 2018. Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route. *Chemico-Biological Interactions*, 286:60-70.
- Ahmad, T.,** 2014. Reviewing the tannic acid mediated synthesis of metal nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*, 2014: 954206.
- Alhan, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Singhal, N.K., Kim, K.H., Kumar, S.** (2019). Potential use of ZnO@ activated carbon nanocomposites for the adsorptive removal of Cd²⁺ ions in aqueous solutions. *Environmental research*, 173:411-418.
- Awwad, A.M., Amer, M.W., Salem, N.M., Abdeen, A.O.,** 2020. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) using *Ailanthus altissima* fruit extracts and antibacterial activity. *Chemistry International* 6(3):151-159.
- Bagtash, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Zolgharnein, J., Dalirnasab, Z.,** 2016. Magnetite nanoparticles coated with tannic acid as a viable sorbent for solid-phase extraction of Cd²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺. *Microchimica Acta*, 183(1):449-456.
- Bai, X., Li, L., Liu H., Tan, L., Liu, T., Meng, X.,** 2015. Solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles and anti-infection application in vivo. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(2):1308–1317.
- Bozorgi, M., Abbasizadeh, S., Samani, F., Mousavi, S.E.,** 2018. Performance of synthesized cast and electrospun PVA/chitosan/ZnO-NH₂ nano-adsorbents in single and simultaneous adsorption of cadmium and nickel ions from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:17457–17472.
- Büyüksırt, T., Kuleaşan, H.,** 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4):235-241.

- Canbaz, G.T.**, 2020. Bitkilerden metal nanopartiküllerin sentezi ve fenol ve ağır metal iyon adsorpsiyonunda kullanımının incelenmesi. *Doktora Tezi*. Sivas Üniversitesi, 25s-30s.
- Chandrasekaran, P., Viruthagiri, G., Srinivasan, N.**, 2012. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 540:89-93.
- Chauhan, R.P.S., Gupta, C., Prakash, D.**, 2012. Methodological advancements in green nanotechnology and their applications in biological synthesis of herbal nanoparticles. *International Journal of Bioassays*, 1(7):6-10.
- Çiftçi, H., Çalışkan, Ç.E., Öztürk, K., Yazıcı, B.**, 2021. Yeşil yöntemle sentezlenen biyoaktif nanopartiküller. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 4(1):29-42.
- Das, K.C., Dhar, S.S.**, 2020. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by hydroxyapatite-encapsulated zinc ferrite (HAP/ZnFe₂O₄) nanocomposite: Kinetics and isotherm study. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(30):37977-37988.
- Davar, F., Majedi, A., Mirzaei, A.**, 2015. Green synthesis of ZnO nanoparticles and its application in the degradation of some dyes. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6):1739-1746.
- Dinari, M., Haghighi, A.**, 2018. Ultrasound-assisted synthesis of nanocomposites based on aromatic polyamide and modified ZnO nanoparticle for removal of toxic Cr (VI) from water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41:75-84.
- Dodero, A., Alloisio, M., Vicini, S., Castellano, M.**, 2020. Preparation of composite alginate-based electrospun membranes loaded with ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 227:115371.
- Draget, K.I., Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G.**, 2005. Alginates from algae. polysaccharides and polyamides in the food industry. Properties, production, and patents. *Edited by A. Steinbüchel and S.K. Rhee*, 1-30s.
- Durairaj, K., Senthilkumar, P., Velmurugan, P., Dhamodaran, K., Kadirvelu, K., Kumaran, S.**, 2019. Sol-gel mediated synthesis of silica nanoparticle from *Bambusa vulgaris* leaves and its environmental applications: Kinetics and isotherms studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 90(3):653-664.
- Erdoğan, Ö., Birtekocak, F., Oryaşın, E., Abbak, M., Demirbolat, G. M., Salih, P.A.Ş. A., Çevik, Ö.**, 2019. Enginar yaprağı sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi, karakterizasyonu, anti-bakteriyel ve sitotoksik etkileri. *Duzce Medical Journal*, 21(1):19-26.
- Fakhari, S., Jamzad, M., Kabiri Fard, H.**, 2019. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1):19-24.

- Geetha, M. S., Nagabhushana, H., Shivananjaiah, H.N.,** 2016. Green mediated synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using *Euphorbia jatropha* latex as reducing agent. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(3):301-310.
- Ghasemi, E., Heydari, A., Sillanpää, M.,** 2017. Superparamagnetic Fe₃O₄@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag (I), Hg (II), Mn (II), Zn (II), Pb (II) and Cd (II) from water and soil environmental samples. *Microchemical Journal*, 131:51-56.
- Gökbulut, İ., Öztürk, F.S.,** 2018. Gıda mikrokapsülasyonunda aljinat kullanımı. Batman Üniversitesi, *Yaşam Bilimleri Dergisi*, 8(1/2):16-28.
- Gómez-Ordóñez E., Rupérez P.,** 2010. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocoll*, 25(6):1514-1520.
- Gupta, V., Gupta, A.R., Kant, V.,** 2013. Synthesis, characterization and biomedical application of nanoparticles. *Science International*, 1(5): 167-174.
- Gündüz, D.,** 2019. Metilen mavisi boyasının sulu çözeltiilerden susam küspesi kullanılarak adsorpsiyonu ve yanıt yüzey metodu ile optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 39-42s.
- Hall, J.B., Dobrovolskaia, M.A., Patri, A.K., McNeil, S.E.,** 2007. Characterization of nanoparticles for therapeutics. *Nanomedicine*, 2:789-803.
- Hokkanen, S.,** 2020. Nano- and microcellulose-based adsorption materials in water treatment. *Advanced Water Treatment*, eds. Sillanpää, M., Elsevier. 1-83s.
- Ianoul, A., Johnston, L.J.,** 2007. Near-field scanning optical microscopy to identify membrane microdomains, *Methods in Molecular Biology*, 400:469-480.
- Ince, M., Kaplan Ince, O.,** 2017. An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: A critical review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2):10-19.
- Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S.V., Zolfaghari, B.,** 2014. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9:385-406.
- Irshad, M.A., Shakoar, M.B., Ali, S., Nawaz, R., Rizwan, M.,** 2019. Synthesis and application of titanium dioxide nanoparticles for removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(12):1-10.
- Jahan, I.,** 2019. Green synthesis of metal nanoparticles, their chemical and biochemical characterizations. *PHD Thesis*, Yıldız Technical University, Istanbul, 30s-35s.

- Johal, M.S.**, 2011. Understanding nanomaterials, Boca Raton: CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Kaplan Ince, O., Ince, M., Onal, A.**, 2022. Cadmium exposure in population: Alcoholic beverage consumption and health risk assessment. *Journal of Food Science and Technology*, 59(10):4005–4015.
- Kaur, Y., Bhatia, Y., Chaudhary, S., Chaudhary, G.R.**, 2017. Comparative performance of bare and functionalize ZnO nanoadsorbents for pesticide removal from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 234:94-103.
- Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., Buszewski, B.**, 2017. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*, 249:37-52.
- Lee, S.D., Nam, S.H., Kim, M.H., Boo, J.H.**, 2012. Synthesis and photocatalytic property of ZnO nanoparticles prepared by spray-pyrolysis method. *Physics Procedia*, 32:320-326.
- Lin, J., Su, B., Sun, M., Chen, B., Chen, Z.**, 2018. Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology. *Science of the Total Environment*, 627:314-321.
- Madhumitha, G., Roopan, S.M.**, 2013. Devastated crops: Multifunctional efficacy for the production of nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 2013:951858.
- Mahalakshmi, S., Hema, N., Vijaya, P.P.**, 2020. In vitro biocompatibility and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) prepared by chemical and green synthetic route—A comparative study. *BioNanoScience*, 10(1):112-121.
- Mahendra, C., Murali, M., Manasa, G., Ponnamma, P., Abhilash, M.R., Lakshmeesha, T.R., Sudarshana, M.S.**, 2017. Antibacterial and antimutagenic potential of bio-fabricated zinc oxide nanoparticles of *Cochlospermum religiosum* (L.). *Microbial Pathogenesis*, 110:620-629.
- Matinise, N., Fuku, X.G., Kaviyarasu, K., Mayedwa, N., Maaza, M.J.A.S.S.**, 2017. ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: Physical properties & mechanism of formation. *Applied Surface Science*, 406:339-347.
- Meena, S., Vaya, D., Das, B.K.**, 2016. Photocatalytic degradation of malachite green dye by modified ZnO nanomaterial. *Bulletin of Materials Science*, 39(7):1735-1743.
- Miri, A., Mahdinejad, N., Ebrahimi, O., Khatami, M., Sarani, M.**, 2019. Zinc oxide nanoparticles: Biosynthesis, characterization, antifungal and cytotoxic activity. *Materials Science and Engineering: C*, 104:109981.

- Nava, O.J., Luque, P.A., Gómez-Gutiérrez, C.M., Vilchis-Nestor, A.R., Castro-Beltrán, A., Mota-González, M.L., Olivas, A., 2017.** Influence of *Camellia sinensis* extract on zinc oxide nanoparticle green synthesis. *Journal of Molecular Structure*, 1134:121-125.
- Piri, M., Sepehr, E., Samadi, A., Farhadi, K., Alizadeh, M., 2021.** Application of diatomite for sorption of Pb, Cu, Cd and Zn from aqueous solutions: kinetic, thermodynamic studies and application of response surface methodology (RSM). *Water Environment Research*, 93(5):714–726.
- Prasad, K.S., Pathak, D., Patel, A., Dalwadi, P., Prasad, R., Patel, P. Selvaraj, K., 2011.** Biogenic synthesis of silver nanoparticles using *Nicotiana tobaccum* leaf extract and study of their antibacterial effect. *African Journal of Biotechnology*, 10(41): 8122-8130.
- Rahman, M.A., Islam, M.S., Haque, P., Khan, M.N., Takafuji, M., Begum, M., Rahman, M.M., 2020.** Calcium ion mediated rapid wound healing by nano-ZnO doped calcium phosphate-chitosan-alginate biocomposites. *Materialia*, 13:100839.
- Raj, K.P., Sadaiyandi, K., Kennedy, A., Thamizselvi, R., 2016.** Structural, optical, photoluminescence and photocatalytic assessment of Sr-doped ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 183:24-36.
- Rajeshkumar, S., Kumar, S.V., Ramaiah, A., Agarwal, H., Lakshmi, T., Roopan, S.M., 2018.** Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Mangifera indica* leaves and evaluation of their antioxidant and cytotoxic properties in lung cancer (A549) cells. *Enzyme and Microbial Technology*, 117:91-95.
- Ramana, D.V., Yu, J.S., Sessaiah, K., 2013.** Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu (II) and Cd (II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. *Chemical Engineering Journal*, 223:806-815.
- Ranjbar, B., Gill, P., 2009.** Circular dichroism techniques: Biomolecular and nanostructural analyses - a review. *Chemical Biology & Drug Design*, 74:101-120.
- Rao, C.N., Biswas, K., 2009.** Characterization of nanomaterials by physical methods. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2:435-462.
- Raut, S., Thorat, Dr., P.V., Thakre, R., 2015.** Green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using *Ocimum tenuiflorum* leaves. *International Journal of Science and Research*, 4(5):1225-1228.
- Rocher, V., Siaugue, J.-M., Cabuil, V., Bee, A., 2008.** Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*, 42(4-5): 1290-1298.
- Salam, H.A., Rajiv, P., Kamaraj, M., Jagadeeswaran, P., Gunalan, S., Sivaraj, R., 2012.** Plants: Green route for nanoparticle synthesis. *International Research Journal of Biological Sciences*, 1(5):85-90.

- Samy, A., El-Sherbiny, A.E., Menazea, A.A.,** 2019. Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62:29-37.
- Sangeetha, G., Rajeshwari, S., Venckatesh, R.,** 2011. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*; 46:2560-2566.
- Santhoshkumar, J., Kumar, S.V., Rajeshkumar, S.,** 2017. Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4):459-465.
- Sarkar, T., Masihul Alam, M., Parvin, N., Fardous, Z., Chowdhury, A.Z., Hossain, S., Haque, M.E., Biswas, N.,** 2016. Assessment of heavy metals contamination and human health risk in shrimp collected from different farms and rivers at Khulna-Satkira region, Bangladesh. *Toxicology Reports*, 3:346-350.
- Setyono, D., Valiyaveetil, S.,** 2016. Functionalized paper—A readily accessible adsorbent for removal of dissolved heavy metal salts and nanoparticles from water. *Journal of Hazardous Materials*, 302:120-128.
- Shaba, E.Y., Jacob, J.O., Tijani, J.O., Suleiman, M.A.T.,** 2021. A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11:1-41.
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S.K., Poinern, G.E.J.,** 2015. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8:7278-7308.
- Sharaf El-Deen, S.E.A., Zhang, F.S.,** 2016. Immobilisation of TiO₂-nanoparticles on sewage sludge and their adsorption for cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(4):239-258.
- Soto-Robles, C. A., Luque, P.A., Gómez-Gutiérrez, C.M., Nava, O., Vilchis-Nestor, A. R., Lugo-Medina, E., Ranjithkumar, R., Castro-Beltrán, A.,** 2019. Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles. *Results in Physics*, 15:102807.
- Sapsford, K.E., Tyner, K.M., Dair, B.J., Deschamps, J.R. and Medintz, I.L.,** 2011. Analyzing nanomaterial bioconjugates: A review of current and emerging purification and characterization techniques. *Analytical Chemistry*, 83:4453-4488.
- Suherman, A.L., Zampardi, G., Amin, H.M., Young, N.P., Compton, R.G.,** 2019. Tannic acid capped gold nanoparticles: Capping agent chemistry controls the redox activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(8):4444-4451.
- Sun, C., Wu, X., Meng, H., Xu, X., Xu, J., Zhang, X.,** 2014. Surface modification with EDTA molecule: A feasible method to enhance the adsorption property of ZnO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(6):726-731.

- Taşdemir, R.**, 2020. Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı adsorbentle kurşun (II) adsorpsiyonunun cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 17s.
- Taşkın, B.N.**, 2022. Çevresel kirlilik gideriminde nanokil takviyeli polimerik kompozit kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi*. Munzur Üniversitesi, Tunceli, 24s-26s.
- Thema, F.T., Manikandan, E., Dhlamini, M.S., Maaza, M.J.M.L.**, 2015. Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *Materials Letters*, 161:124-127.
- Trandafilović, L.V., Božanić, D.K., Dimitrijević-Branković, S., Luyt, A.S., Djoković, V.**, 2012. Fabrication and antibacterial properties of ZnO–alginate nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 88(1):263-269.
- Turan, F.**, 2017. Keçiboynuzundan sıvı şeker eldesi ile adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması. *Yüksek Lisans Tezi*. Ege Üniversitesi, İzmir, 32s.
- Vidya, C., Hiremath, S., Chandraprabha, M.N., Antonyraj, M.L., Gopal, I.V., Jain, A., Bansal, K.**, 2013. Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Calotropis gigantea*. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 1(1):118-120.
- Wang, B., Wan, Y., Zheng, Y., Lee, X., Liu, T., Yu, Z., Huang, J., Ok, Y.S., Chen, J., Gao, B.**, 2018 Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 49(4):318-356.
- Yadav, K.K., Ojha, M., Pariary, R., Arakha, M., Bhunia, A., Jha, S.**, 2022. Zinc oxide nanoparticle interface moderation with tyrosine and tryptophan reverses the pro-amyloidogenic property of the particle. *Biochimie*, 193:64-77.
- Yan, W., Shi, M., Dong, C., Liu, L., Gao, C.**, 2020. Applications of tannic acid in membrane technologies: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284: 102267.
- Yavuz, İ., Yılmaz, E.Ş.**, 2021. Biyolojik sistemli nanopartiküller. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 2(1):93-108.
- Yedurkar, S., Maurya, C., Mahanwar, P.**, 2016. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Ixora coccinea* leaf extract—a green approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 5(1):1-14.
- Yılmaz, S.**, 2020. *Plantago Lanceolata* bitkisinin doku kültürüne rejenerasyonu, bitki ekstraktından nanopartikül sentezi, antibakteriyel ve yara iyileştirici etkisinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 17s-20s.
- Zare, E., Pourseyedi, S., Khatami, M., Darezereshki, E.**, 2017. Simple biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using nature's source, and it's in vitro bio-activity. *Journal of Molecular Structure*, 1146:96-103.

ÖZGEÇMİŞ

