



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİDROTHERMAL YÖNTEM KULLANILARAK SENTEZLENEN
NANOPARÇACIKLAR ile SULARDAN AĞIR METAL
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Sema YILDIZ

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Naim SEZGİN**

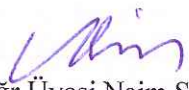
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

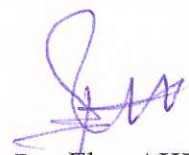
İSTANBUL-2019

Bu çalışma 28.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı,
Çevre Mühendisliğı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ


Dr.Öğr.Üyesi Naim SEZGİN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Semih NEMLİOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Ebru AKKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

|

ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmam boyunca, çok değerli katkılarıyla beni yönlendiren, gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Naim SEZGİN' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi bu çalışmam sırasında da yanımda olan ve bana destek olan annem Yıldız Yıldız'a ve aileme, en yakın arkadaşlarım Yasemin Yılmaz ve Ayşe Özsoy'a ve kuzenim Ayşe Yıldız'a hayatımdaki destekleri ve varlıkları için çok teşekkür ederim. |

Haziran 2019

|Sema YILDIZ|

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. AĞIR METALLER	3
2.1.1. Bakır	5
2.1.2. Nikel	6
2.2. NANOTEKNOLOJİ ve NANOPARÇACIKLAR.....	7
2.2.1. Nanoteknoloji	7
2.2.2. Nanoparçacıklar	9
2.2.3. Nanoparçacık Sentez Yöntemleri	10
2.2.3.1.Yukarıdan Aşağı Yöntemi.....	10
2.2.3.2.Aşağıdan Yukarı Yöntemi.....	11
2.3. ATIKSU ARITMA YÖNTEMLERİ VE ADSORPSİYON	13
2.3.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri	13
2.3.1.1.Fiziksel Arıtma	13
2.3.1.2. Kimyasal Arıtma.....	14
2.3.1.3.Biyolojik Arıtma	14
2.3.1.4.İleri Arıtma	15
2.3.2.Adsorpsiyon	16

2.3.2.1. Adsorpsiyon İzotermi	18
2.3.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği	21
2.4. RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)-CEVAP YÜZEY METHODU	22
2.4.1. Box-Behnken Tasarımı (BBT)	24
2.4.2. Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT)	25
2.4.3. Optimal Custom Tasarımı	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TASARIM MODELLERİ	27
3.1.1. Deneysel Çalışmalar	27
3.1.1.1. Sulardan Ağır Metal Gideriminde Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi	28
3.1.1.2. Sulardan Ağır Metal Gideriminde Adsorban (Nanoparçacık) Miktarının Etkisi	28
3.1.1.3. Sulardan Ağır Metal Gideriminde pH'ın Etkisi	28
3.1.1.4. Sulardan Ağır Metal Gideriminde Temas Süresinin Etkisi	28
3.1.2. Tasarım Modelleri	28
3.2. NANOPARÇACIK SENTEZİ	32
3.3. KULLANILAN MALZEMELER	33
3.4. KULLANILAN KİMYASALLAR	33
4. BULGULAR	34
4.1. NANOPARÇACIK KARAKTERİZASYONU	34
4.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
4.2.1. Deneysel Çalışmaların Modellemesi ve RSM Sonuçları	37
4.2.2. RSM Modelleme Çalışmalarının Değerlendirilmesi	59
4.2.3. RSM Hesaplamaları ve Grafikleri	61
4.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ ve KİNETİĞİ	76
4.3.1. Adsorpsiyon İzotermi	76

4.3.2.Adsorpsiyon Kinetiği	79
5. TARTIşMA VE SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİş.....	90

|



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bazı nanoparçacıkların görünüşleri.....	9
Şekil 2.2: Nanoparçacık sentez yöntemleri	10
Şekil 2.3: Mekanik öğütme	11
Şekil 2.4: Nanoparçacık sentez yöntemi Sol-jel	12
Şekil 2.5: Box-Behnken dizayn sınırları	24
Şekil 2.6: Merkezi Kompozit tasarımının kısımları	25
Şekil 4.1: ZnO ve Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının XRD desenleri	35
Şekil 4.2: Co katkısız (a) ve katkılı (b) ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri	36
Şekil 4.3: Co _{0,1} Zn _{0,9} O nanoparçacıkları için tipik EDS deseni	37
Şekil 4.4: Design Expert 11.0 tarafından önerilen tasarıma ait istatistiksel hesaplamalar (a, b, c, d)	62
Şekil 4.5: Design Expert 11.0 tarafından önerilen tasarıma ait lineer fonksiyon parametreleri ve veriler (a, b, c)	63
Şekil 4.6: Bakır (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5)	64
Şekil 4.7: Bakır (II) için Temas süresi-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).....	65
Şekil 4.8: Bakır (II) için pH-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).....	65
Şekil 4.9: Bakır (II) için Temas süresi-Başlangıç konsantrasyonu değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).....	66
Şekil 4.10: Bakır (II) için pH-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).....	66
Şekil 4.11: Bakır (II) için pH-Temas süresi değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).....	67
Şekil 4.12: Bakır (II) için pH-Temas süresi değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).....	67
Şekil 4.13: Bakır (II) için pH-Adsorban dozaj değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).....	68

Şekil 4.14: Bakır (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).....	68
Şekil 4.15: Bakır (II) için pH-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).....	69
Şekil 4.16: Bakır (II) için Temas süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).....	69
Şekil 4.17: Bakır (II) için Temas süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).....	70
Şekil 4.18: Nikel (II) için Temas süresi-pH değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).....	70
Şekil 4.19: Nikel (II) için Adsorban dozaj-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).....	71
Şekil 4.20: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-pH değişkenlerine göre giderim verimi (BBT)	71
Şekil 4.21: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Temas süresi değişkenlerine göre giderim verimi (BBT)	72
Şekil 4.22: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).....	72
Şekil 4.23: Nikel (II) için Adsorban dozaj-Temas süresi değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).....	73
Şekil 4.24: Nikel (II) için Adsorban dozaj-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT)...	73
Şekil 4.25: Nikel (II) için Temas süresi-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).....	74
Şekil 4.26: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).....	74
Şekil 4.27: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Temas süresi değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT)	75
Şekil 4.28: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT)	75
Şekil 4.29: Nikel (II) için Adsorban dozaj-Temas süresi değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).....	76
Şekil 4.30: Co _{0.1} Zn _{0.9} O nanoparçacığının temas süresine bağlı değişim grafiği	77
Şekil 4.31: Bakır (II) giderim veriminin temas süresine bağlı değişim grafiği.....	77
Şekil 4.32: Freundlich izoterminin grafiği.....	78
Şekil 4.23: Pseudo second order kinetik modelinin t/q nin zamana karşı eğim grafiği	80

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Tehlikeli Ağır Metallerin Maksimum Konsantrasyon Limitleri (MCL), USEPA.....	4
Tablo 2.2: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Metal Sanayi (Galvanizleme) Deşarj Limitleri.....	5
Tablo 2.3: Nanomateryal çeşitleri.....	8
Tablo 2.4: Atıksu arıtım yöntemleri	13
Tablo 3.1: Bakır (II) için bağımsız değişkenlerin deneysel sıralamaları ve seviyesi	29
Tablo 3.2: Bakır (II) çalışmasında kullanılan Box-Behnken tasarımını değişkenleri	29
Tablo 3.3: Bakır (II) çalışmasında kullanılan Merkezi Kompozit tasarımını değişkenleri....	30
Tablo 3.4: Bakır (II) Çalışmasında kullanılan Optimal Custom tasarımını değişkenleri	30
Tablo 3.5: Nikel (II) için bağımsız değişkenlerin deneysel sıralamaları ve seviyesi	31
Tablo 3.6: Nikel (II) çalışmasında kullanılan Box-Behnken tasarımını değişkenleri.....	31
Tablo 4.1: $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığının EDS sonuçları	37
Tablo 4.2: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT1-0 tekrar ile).....	38
Tablo 4.3: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT2-0 tekrar ile).....	39
Tablo 4.4: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT3-1 tekrar ile)	40
Tablo 4.5: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT4-2 tekrar ile).....	41
Tablo 4.6: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT5-3 tekrar ile)	42
Tablo 4.7: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT6-4 tekrar ile).....	43
Tablo 4.8: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT7-5 tekrar ile).....	44
Tablo 4.9: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT1-0 tekrar ile small type)	45
Tablo 4.10: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT2-1 tekrar ile small type)....	45
Tablo 4.11: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT3-1 tekrar ile full type)	46

Tablo 4.12: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT4-2 tekrar ile full type)	47
Tablo 4.13: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT5-3 tekrar ile full type).....	48
Tablo 4.14: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT6-4 tekrar ile full type)	49
Tablo 4.15: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT7-5 tekrar ile full type)	50
Tablo 4.16: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT8-6 tekrar ile full type)	51
Tablo 4.17: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.1-0 tekrar ile small type).....	52
Tablo 4.18: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.2-0 tekrar ile full type).....	53
Tablo 4.19: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.3-1 tekrar ile full type).....	54
Tablo 4.20: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.4-2 tekrar ile full type).....	55
Tablo 4.21: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.5-3 tekrar ile full type).....	56
Tablo 4.22: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.6-4 tekrar ile full type)	57
Tablo 4.23: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.7-5 tekrar ile full type)	58
Tablo 4.24: Nikel (II) için Box- Behnken tasarımı (BBT-5 tekrar ile).....	59
Tablo 4.25: Bakır (II) için RSM modellerinde en yüksek % verim ve tutma kapasitesinin karşılaştırması.....	60
Tablo 4.26: Bakır (II) için Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c), Dubinin-Radushkevich (d) ve Elovich (e) izoterm parametreleri (pH=4, d=3g/L, t=90dk)	78
Tablo 4.27: Bakır (II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	79

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
q_e	: Adsorplanan madde miktarı konsantrasyonu (mg/L)
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g)
C_e	: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
A_T	: Temkin izoterm sabiti (l/mmol)
b_T	: Temkin izoterm sabiti
T	: Mutlak sıcaklık (K)
K_T	: Temkin adsorpsiyon sabiti (L/g)
b	: Temkin izoterm sabiti
B_D	: Adsorpsiyon enerjisi (mg^2/J^2)
ε	: Poloni potansiyeli
R	: Gaz sabiti (J/mol K)
B	: Adsorpsiyon ısısı (J/mol)
E	: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
K_e	: Elovich adsorpsiyon sabiti (L/g)
q_t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
k_1	: Pseudo first order hız sabiti (dk^{-1})
t	: Zaman (dk.)
k_2	: Pseudo second order hız sabiti (dk^{-1})
y	: Cevap (bağımlı değişken)
β_1	: Regrasyon katsayısı
x_1	: Bağımsız değişken
ε	: Deneyel hata
k	: Bağımsız değişken sayısı
N	: Deney sayısı
n_0	: Merkezdeki deney sayısı
λ	: Radyasyonun dalga boyu
θ	: Bragg'ın açısı

Kısaltmalar**Açıklama**

AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
BBT	: Box-Behnken Tasarımı
D-R	: Dubinin-Radushkevich
EDX	: Enerji Dağılımı X-ışını
MCL	: Maksimum Konsantrasyon Limitleri
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarımı
NP	: Nanoparçacık
PEG	: Polietileno Glikol
RSM	: Response Surface Methodology
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
USEPA	: United States Environmental Protection Agency
XRD	: X-ray Difraktometresi

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[HİDROTHERMAL YÖNTEM KULLANILARAK SENTEZLENEN NANOPARÇACIKLAR ile SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ]

[Sema YILDIZ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı]

Danışman : [Dr. Öğr. Üyesi] [Naim SEZGİN]

Kentleşme ve sanayideki küresel artışla birlikte çevre kirliliği ve kirletici maddelerin çeşitliliği de artmaktadır. Çevre kirliliğine neden olan kirleticilerin en önemlilerinden biri de çok çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan atıksulardır. Endüstriyel atıksular, uygun şekilde arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edilirse çevre ve canlılar üzerinde (ölümlere kadar ulaşan) toksik etkiler oluştururlar. Ağır metaller ise endüstriyel atıksuların içerisinde bulunan önemli kirleticilerdendir. Ağır metallerin; biyolojik olarak parçalanamamaları, birikim potansiyeline sahip olmaları ve oluşturdıkları yüksek toksik etkileri nedeniyle arıtılmaları son derece önemlidir. Sucul ortamlarda bulunan ağır metallerin gideriminde yaygın olarak kimyasal çöktürme, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlardan adsorpsiyon yöntemi basitlik, hızlı giderim, yüksek verim, düşük maliyet ve en az ikincil kirlenme gibi özellikleri nedeniyle en etkili teknik olarak düşünülmektedir.

Adsorpsiyon proseslerinde verimli ve düşük maliyetli adsorbanlar, adsorpsiyon teknolojilerinin gelişimi ve yaygın kullanımında hayati bir önem taşımaktadır. Bu nedenle alternatif düşük maliyetli adsorban malzemelerin özellikle de nanoparçacıkları kullanımına son yıllarda büyük bir ilgi duyulmaktadır. Nanoparçacıklar geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi, doymamış yüzeyleri, basit uygulama ve basit üretim gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Ayrıca, manyetik özellikleri olan nanoparçacıkların hem metallere olan

hassasiyeti hem de sucul ortamlardan mıkmatıslanma ile kolayca toparlanabilmeleri nedeniyle arıtma çalışmalarında yoğun olarak kullanılmalarına sebebiyet vermektedir.

Bu çalışmada, endüstriyel atıksular ve sulardan manyetik nanoparçacıklarla ağır metal (bakır (II) ve nikel (II)) giderimi incelenmiştir. Bu amaçla manyetik özelliği olan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığının sentezi ve karakterizasyonu yapılmış ve ağır metal olarak bakır (II) ve nikel (II) içeren sentetik atıksular oluşturulmuştur. Deneysel alışmalar için bir tasarım yöntemi olan Response Surface Methodology (RSM) yöntemi Design Expert 11.0 programı ile kullanılmıştır. RSM yönteminde yer alan farklı tasarım yöntemleri için deney setleri oluşturularak elde edilen sonuçların verileri programa girilmiş ve tasarım modellerinin değerlendirilmesi yapılmıştır.

Deneysel alışmalar ve modelleme programı ile sulardan ağır metal (bakır (II) ve nikel (II)) giderimine adsorban (nanoparçacık) miktarının, temas süresinin, başlangıç metal konsantrasyonu ve pH'ın etkileri belirlenmiştir. Ayrıca, ilave deneyler yapılarak en uygun izoterm modeli ile kinetik model tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre bakır (II) giderimi için en uygun RSM tasarım modelinin MKT5-3 tekrarlı (Merkezi Kompozit Tasarım-MKT) model olduğu ve bakır (II) iyonlarının %80.29 oranında giderildiği belirlenmiştir. Bu modelde optimum deneysel koşullar olan adsorban dozajı, başlangıç metal konsantrasyonu, temas süresi, pH ve tutma kapasitesi için sırasıyla 2.94 g/L, 67.73 mg/L, 74.13 dk, 4.74 ve 18.66 mg/g değerleri bulunmuştur. Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile nikel gideriminde deneysel tasarım olarak BBT-5 tekrarlı (Box-Behnken Tasarımı-BBT) tasarım modeli uygulanmış ve elde edilen sonuçlara göre optimum deneysel koşulları giderim verimi %28.54, tutma kapasitesi 17.99 mg/g, adsorban dozajı, 3.46 g/L, başlangıç metal konsantrasyonu 153.87 mg/L, temas süresi 20.75 dk ve pH 3.20 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde adsorban olarak kullanılan nanoparçacığın düşük giderim değeri nedeniyle sulardan nikel (II) giderimi için verimli olmadığı görölmüştür. Sulardan bakır (II) adsorpsiyonu için yapılan izoterm çalışmalarında en uygun modelin en yüksek R^2 (0.898) değeri ile Freundlich izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için ise hesaplanan parametrelere göre pseudo second order (ikinci derece) modelin daha uygun (R^2 değeri 0.994) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kinetik denklemlerinden teorik olarak elde edilen q_e (tutma kapasitesi) değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değeri karşılaştırıldığında pseudo second order q_e değeri (18.93) ile deneysel q_e (18.76) değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görölmüştür.

Haziran 2019, [107], sayfa.

Anahtar kelimeler: | Ağır metal, Adsorpsiyon, Nanoparçacık, Response Surface Methodology |

SUMMARY

INVESTIGATION OF HEAVY METAL REMOVAL from WATER by NANOPARTICLES SYNTHESIZED USING HYDROTHERMAL METHOD

M.Sc. THESIS

Sema YILDIZ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Naim SEZGİN

Environmental pollution and diversity of pollutants are also increased with the global increase of urbanization and industry. One of the most important pollutants causing environmental pollution is wastewater that is generated by a wide range of industrial activities. If the industrial wastewater is discharged to receiving environments without proper treatment, it creates toxic effects (reaching deaths) on the environment and living organisms. Heavy metals are important pollutants in industrial wastewater. Heavy metals removal is very important because of their non-biodegradability, accumulation potential and high toxic effects on living organism. Chemical precipitation, electrochemical techniques, membrane filtration, ion exchange and adsorption methods are commonly used for the removal of heavy metals in aquatic environments. Adsorption method is considered to be the most effective technique because of its simplicity, fast removal, high efficiency, low cost and minimal secondary contamination.

More efficient and low-cost materials in adsorption processes are important for its commonly using and development of adsorption technologies. Therefore, there has been great interest in the use of alternative low-cost adsorbent materials, particularly nanoparticles, in recent years.

Nanoparticles are selected because of their large surface area and high adsorption capacity, unsaturated surfaces, simple applications and simple productions. In addition, nanoparticles which have magnetic properties are used intensively in purification studies due to their sensitivity to metals and their ability to recover easily by magnetization from aquatic environments.

In this study, removal of heavy metals (copper (II) and nickel (II)) from water were investigated by using magnetic nanoparticle ($\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$). To this aim, the synthesis and characterization of nanoparticle which has magnetic properties was made and synthetic wastewaters that are contain copper (II) and nickel (II) were formed. Response Surface Methodology (RSM), a design method for experimental studies, was used with the Design Expert 11.0 program. Experimental sets were created for different design methods in the RSM method. The data of the results were entered into the program and the design models were evaluated for optimum removal conditions. The effects of adsorbent (nanoparticle) dosage, contact time, initial metal concentration and pH on heavy metal (copper (II) and nickel (II)) removal from water were determined by the experimental studies and modelling program in this study. Also, additional experimental studies were conducted for adsorption isotherm model and kinetics. According to the obtaining results in this study, the most suitable RSM design model for copper (II) removal was CCD5-with 3 repeat (Central Composite Design-CCD) model and copper (II) ions were removed by 80.29%. In this model, the adsorbent dosage, initial metal concentration, contact time, pH and adsorption capacity were found to be 2.94 g/L, 67.73 mg/L, 74.13 min, 4.74 and 18.66 mg/g, respectively for the optimum experimental conditions. BBD-with 5 repeat (Box-Behnken Design -BBD) design model was applied as an experimental design model for nickel (II) removal using $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparticles from water and according to the results, the removal efficiency was 28.54%, adsorption capacity was 17.99 mg/g, adsorbent dosage was 3.46 g/L, initial concentration was 153.87 mg/L, the contact time was 20.75 min and the pH was 3.20. When these results were evaluated, it was found that the nanoparticle used as adsorbent was not efficient for removing nickel (II) from water due to its low removal efficiency. In the isotherm studies for copper (II) adsorption from water, the most suitable model was found to be Freundlich isotherm model with the highest R^2 (0.898) value. According to the parameters that were calculated to determine the adsorption kinetics, the pseudo second order model was found to be more appropriate (R^2 value 0.994). In addition, where the q_e values (adsorption capacity) that was obtained theoretically from kinetic equations were compared with the q_e values that was found experimentally, it was seen that the pseudo second order q_e value (18.93) and experimental q_e (18.76) values were very close to each other.

June 2019, 107, pages.

Keywords: Heavy metal, Adsorption, Nanoparticle, Response Surface Methodology

1. GİRİŞ

Gelişen sanayi ve teknolojinin olumsuz olarak etkilediği en önemli alanlardan biri de çevredir. Özellikle sanayinin yoğun olduğu şehirlere artan göç hareketleri, doğal kaynakların kontrolsüz kullanılmasına, şehirlerin plansız yapılaşmasına ve çevre sorunlarının artmasına neden olmaktadır. Artan nüfus ve sanayileşmenin oluşturduğu çevre sorunlarının başında su kirliliği, hava kirliliği ve toprak kirliliği sayılabilir.

Yaşamımızda çok önemli bir yeri olan ve yeryüzünün büyük bir bölümünü oluşturan “su ”yun çeşitli nedenlerle kirlendiği bilinmektedir. Yeryüzündeki su kaynaklarının zamanla azalması, dünya nüfusunun giderek artmasına bağlı olarak su tüketiminin artması ve daha da önemlisi suların ve su kaynaklarının çeşitli nedenlerle kirlenmesi yaşamımızı giderek zorlaştırmaktadır [1]. Su kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisi endüstriyel atıksulardır. Endüstriyel atıksulardaki en önemli kirleticiler ağır metallerdir. Ağır metaller, yeraltı ve yerüstü sularına karışırlar ve canlılar üzerinde ciddi hastalıklara sebep olurlar. Sulardaki ağır metaller besin zinciri yoluyla bitki ve hayvanlardan insanlara kadar ulaşabilmektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan ve ağır metal içeren atıksular; biyolojik arıtmaya karşı dirençli olmaları, yüksek toksisite içermeleri ve kanserojen olmalarından dolayı alıcı ortama verilmeden önce deşarj standartlarını sağlayacak şekilde arıtılması gerekmektedir.

Ağır metallerin su ve atıksulardan giderimi için fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma yöntemlerinin yanı sıra; adsorpsiyon, oksidasyon, çöktürme, membran, iyon değişimi, elektrokimyasal işlemler kullanılmaktadır [2]. Hatta su ve atıksulardan ağır metal giderimine yönelik kullanılan prosesin verimini arttırmak için sayılan yöntemlerin birkaçı bir arada kullanılabilir. Adsorpsiyon yöntemi dışında, bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletme maliyeti, arıtma işleminin sonucunda oluşan yüksek miktardaki arıtma çamuru, ağır metallerin tamamen giderilememesi, toksik çamurlarının veya ikincil atıklarının bertarafı için yüksek enerji gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir. Adsorpsiyon yöntemi ise yüksek verimliliği, kolay işletilmesi, kısa arıtma süresi ve düşük maliyeti gibi nedenlerden dolayı diğer yöntemlerin arasında ön plana çıkmaktadır [3-5]. Ayrıca, son yıllarda adsorpsiyon yönteminin ekonomikliği, yaygın uygulanabilirliği ve düşük arıtma çamuru oluşturması gibi avantajları nedeniyle özellikle su ve atıksulardan ağır metal giderimi için çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır

[3,6,7,8]. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip ve daha ekonomik nanomateryaller sentezlenmesi ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılması da son zamanlarda araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır [3,9,10].

Bu çalışmada, özellikle birçok endüstriyel faaliyet sonucu oluşan atıksuların içerisinde yer alan ve ekonomik değeri olan bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, yeni ve kolay elde edilebilen $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan ve bakır (II) ve nikel (II) içeren sular sentetik olarak hazırlanmıştır. Ayrıca, deneysel çalışmaların planlanması için Response Surface Methodology (RSM) yöntemi kullanılmış ve bu modelleme programı ile en uygun deneysel tasarımlar elde edilmiştir. RSM yöntemi, bu tip tasarımlar için kullanılan Design Expert 11.0 programı ile oluşturulmuştur. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. AĞIR METALLER

Ağır metaller antimon, arsenik, bizmut, kadmiyum, seryum, krom, kobalt, bakır, galyum, altın, demir, kalay, mangan, cıva, nikel, platin, gümüşten oluşan bir element grubudur. Bunlar atom ağırlığı 63.5 ve 200.6 arasında değişen, yoğunlukları 4 g/cm^3 'ün üzerinde ve özgül ağırlığı 5'ten büyük olan elementlerdir [11].

Bu elementlerin küçük miktarları çevremizde ve gıdalarımızda yaygın olarak bulunurlar ve sağlıklı bir yaşam için mutlaka gereklidirler. Ancak bu metallere herhangi birinden yüksek miktarlarda almak akut ya da kronik zehirlenmelere yol açabilmektedir. Ağır metaller üretimde ya da tarımsal alanlarda temas yoluyla gıda, hava, su üzerinden ya da deriden emilerek insan vücuduna alınabilirler. Canlılar için en önemli giriş yolu su ile olmaktadır [11].

Endüstrilerde çeşitli alanlarda kullanılan ağır metaller kullanıldıktan sonra alıcı ortama verildiklerinde doğal hayat için risk oluştururlar. Ağır metaller, insan ve sucul ortamdaki canlılara kanserojen ve toksik etkilerinden dolayı giderilmesi gereken kirleticiler arasındadır. Endüstriyel atıksular ağır metal kirliliğinin en başta gelen kaynağıdır [1]. Gelişen sanayi ile birlikte metal kullanımı da artış göstermiştir. Günlük yaşantımızı kolaylaştıran pratik araçlar ve gereçlerin birçoğunda metal kullanılmıştır. Ağır metaller;

- Metal kaplama,
- Para basımı,
- Madencilik uygulamaları,
- Metal temizleme yüzeyi,
- Ergitme,
- Otomotiv sanayi,
- Pil ve akü üretim sanayi,
- Deri sanayi,
- Petrol rafinerileri,
- Boya üretimi,
- Pestisit ve pigment üretim işlemlerinde kullanılırlar [12].

Ağır metaller, çeşitli endüstrilerde kullanıldıktan sonraki oluşan atıksularda ve çöp sızıntı sularında bulunur. Eğer bu atıksulara uygun bir arıtma işlemi uygulanmazsa ağır metaller alıcı ortamlara ulaşır ve biyolojik ve kimyasal olarak bozunmamaları nedeniyle zamanla birikirler [13].

Ağır metallerin sağlık üzerindeki zararlı etkileriyle ilgili çok sayıda bilgi mevcuttur. Bu durum içme suyu ve atıksu limitlerini mg/L derecelerine kadar düşürmeye zorladığı için ağır metallerle kirlenmiş suların arıtılması daha zorlu bir hal almıştır [14,15]. Tablo 2.1’de bazı tehlikeli ağır metallerin USEPA tarafından oluşturulmuş maksimum konsantrasyon limitleri (MCL) gösterilmektedir [16]. Ağır metal içeren atıksuların alıcı ortamlara deşarjları birçok yönetmeliklerle sınırlandırılmıştır. Örnek deşarj limitleri olarak ve önemli bir ağır metal kaynağı olan metal endüstrisi (galvanizleme) atıksuları için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde bulunan deşarj limitleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Tehlikeli Ağır Metallerin Maksimum Konsantrasyon Limitleri (MCL), USEPA.

Ağır Metal	İnsan sağlığı Açısından Zararları	MCL, mg/L
Arsenik	Deri rahatsızlıkları, iç organ kanserleri, damar hastalıkları	0.05
Kadmiyum	Böbrek hastalıkları, renal bozukluklar, kanserojen etki	0.01
Krom	Baş ağrısı, ishal, mide bulantısı, kusma, kanserojen etki	0.05
Bakır	Karaciğer zararı, Wilson hastalığı, uykusuzluk	0.25
Nikel	İltihap, mide bulantısı, kronik astım, öksürme, kanserojen etki	0.20
Çinko	Depresyon, uyuşukluk, nörolojik rahatsızlıklar ve susuzluk	0.80
Kurşun	Böbrek rahatsızlıkları, dolaşım ve sinir sistemi ile cenin beyninin zarar görmesi	0.006
Cıva	Romatik kireçlenme, böbrek rahatsızlıkları, dolaşım ve sinir sisteminin zarar görmesi	0.00003

Tablo 2.2. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Metal Sanayi (Galvanizleme) Deşarj Limitleri.

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	600	-
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	125	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	-
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	100	-
Aktif Klor	(mg/L)	0.5	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	-
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5	-
Kurşun (Pb)	(mg/L)	1	-
Toplam Siyanür (Cn ⁻)	(mg/L)	0.2	-
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0.5	-
Alüminyum (Al)	(mg/L)	3	-
Demir (Fe)	(mg/L)	3	-
Florür (F ⁻)	(mg/L)	50	-
Bakır (Cu)	(mg/L)	2	-
Nikel (Ni)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	5	-
Gümüş (Ag)	(mg/L)	0.1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	8	-
pH	-	6-9	-

2.1.1. Bakır

Bakır ilk kez Mısırlılar tarafından üretilmiştir. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmasına rağmen sadece 20 tanesi bakır madeni olarak endüstride bir öneme sahiptir [13,17]. Dünya bakır tüketim miktarı 2014 yılında yaklaşık olarak 27 milyon ton olarak hesaplanmıştır [18].

Bakır, endüstriyel alanda çok kullanılan bir metaldir. Bunun sebebi bakırın birçok farklı özelliğe sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özellikleri; aşınma ve korozyon direnci, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, çekilebilme ve dövülebilmesidir. Bakır, iyi bir iletken madde olduğu için endüstride çoğunlukla çıplak emaye, telefon ve direk kabloları, izole teller, çubuk, boru ve döküm ürünleri olarak kullanılır [13,17].

Bakır kadar bakırın başka bir metal ile yaptığı alaşımlarda geniş kullanım alanına sahiptir. Bakırın çinko ile yaptığı alaşıma pirinç denir. Pirinç; levha, şerit boru ve pres döküm ürünlerinde kullanılır. Bakırın alaşımları çok çeşitli olup otomotiv sanayi, borular, vanalar,

elektrik santralleri, basınçlı sistemler gibi endüstriyel alanlarda kullanılır. Ayrıca rengi sebebiyle bazı süs eşyası yapımında kullanılır [13,19].

Bakırın etkileri, canlının büyüklüğüne ve kimyasal formuna göre değişir. Basit yapılı canlılarda zehir etkisi oluştururken, büyük canlılar için ise temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri biosit, fungusit, anti bakteriyel madde ve böcek zehri olarak tarım alanında zararlılara ve yumuşakçalara karşı kullanılır. Bakırın antiseptik özelliği sayesinde, hastanelerde kapı kolları ve sıkça elle temas edilen alanlar bakır alaşımları ile kaplıdır. Böylece mikropların yayılması engellenir [20].

Bakır vücut fonksiyonları için önemlidir. Özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenleridir. Bakır eksikliğinde, hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı, solunum sisteminde enfeksiyonlar oluşur. Eklem kireçlenmelerinde ve romatizma tedavisinde bakır bilezikler kullanılır [20,21].

Bakırın sulara fazla bulunması deniz yosunları, mantarlar ve balıklar için zehirleyici etki oluşturur. İnsanlarda da fazla alınan bakır karaciğerde ve midede hastalıklara sebep olur [22]. Endüstriyel atıksulardaki bakırın kaynağı, maden yıkama suları ve gümüşle kaplama gibi metal işlemlerdir. Bakır, içme suyu, hava ve yiyecekler veya deriye temas yoluyla vücuda alınabilir.

2.1.2. Nikel

Nikel periyodik tablonun VIII B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Atom numarası 28 ve atom ağırlığı 58.71'dir. Nikel gümüş renkli sert bir metaldir. Yer kabuğunun ağırlıkça %2' sini oluşturmaktadır. Doğada nadir element şeklinde bulunur. Karasal kaynaklarda millerit, nikolit, garnierit, pentlandit ve pirotit minerali halinde bulunur. Nikel ihtiyacının büyük bir kısmını Kanada karşılamaktadır. Daha sonra Küba, Çin, Avustralya ve Rusya gibi ülkeler diğer önemli nikel üreticilerindendir.

Nikel, seramik, sırlama, motorlu taşıt, kaplama ve uçak endüstrilerinde kullanılır. Nikelin çeşitli alaşımları, metal para, pil, elektrik kontağı ve elektrot, mıknatıs, buji ve makine parçaları üretiminde kullanılır. Yağ ve diğer organik maddelerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Nikel bileşikleri insan sağlığı üzerinde birçok olumsuz etki oluşturmaktadır. Olumsuz etkilerden en sık görüleni, nikelin deri ile teması sonrasında alerjiye sebep olmasıdır. Nikel buharı, solunması halinde akciğerde hızlı absorbe olarak solunum yollarını tahriş eder. Nikel için zehirleyici miktar olan 7–35 mg/kg vücuda alımı sonucunda, kusma, ishal, bulantı, nefes darlığı, karaciğer ve böbrek hasarı oluşabilir ve kronik zehirlenme sonucu alerjik reaksiyonlar meydana gelir [23-26].

Plastik kaplama, kaplama banyoları, çelik, pil ve boya endüstrileri atıksularında yüksek derişimlerde nikel (II) iyonları bulunur. Nikel, atıksularda çoğunluk pH 2-4.5 aralığında nikel (II) iyonları halinde bulunurken, aynı pH'larda ve düşük yoğunluklarda Ni (I) ve Ni (III) iyonları halinde bulunurlar. Atıksudaki nikel konsantrasyonu yüksek ise buharlaştırma ve iyon değişimi ile nikel geri kazanımı mümkündür [27-29].

2.2. NANOTEKNOLOJİ VE NANOPARÇACIKLAR

2.2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji yenilikçi bilimsel ve ekonomik büyüme alanıdır. Nanoteknoloji kimya, biyoloji, fizik, elektronik, malzeme, endüstri, uzay ve mekanik gibi birçok alanda kullanılan bir bilim dalıdır. Maddenin nano seviyede sentezlenmesi ve değiştirilmesidir. Nanomalzemeler, boyutu 100 nm' nin altında olan malzemelerdir. Nanoteknoloji uygulaması, malzemenin nano boyutlara indirmek için temel fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilmesidir. Böylece benzersiz elektrik, optik ve mekanik özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşur [30,31].

Nanoteknoloji biliminin amaçları;

- Nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, optik, ısı ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemler geliştirilmesi,
- Daha az malzeme ve enerji kullanımı,
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar olarak ifade edilir [32].

Nanoteknoloji alanından yapılan çalışmalar ve uygulamaların artması ile birlikte nanomateryaller, pek çok tüketici ürünü için kullanılmaya başlanmıştır [33]. Nanomateryaller, yüksek yüzey-hacim oranı, elektronik yapı, ara yüzey reaktivitesi gibi belirgin ve farklı fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Bu sebeple katalizör, ilaç sanayi, sensörler, enerji depolama-transmisyonu, optik materyaller olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [34,35].

Nanoteknolojinin geniş kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

- Lazer yapımında,
- DNA modifikasyonu vb. bölümlerde,
- Medikal alanında; diagnostik kitlelerde, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonun, mikroorganizmaların taşınmasında,
- Güneş pillerinde,
- Nanoaygıt ve transistörlerden bütünleşik devrede,
- Hidrojen depolama ve yakıt hücrelerinde,
- Karbon nanotüp düz ekran televizyonlarda,
- Nanomıknatıs, yüksek yoğunluklu bilgi depolayan küçük ölçekli sabit disk ve deformasyon ölçmeye yönelik ölçü aletlerinde kullanılmaktadır [33].

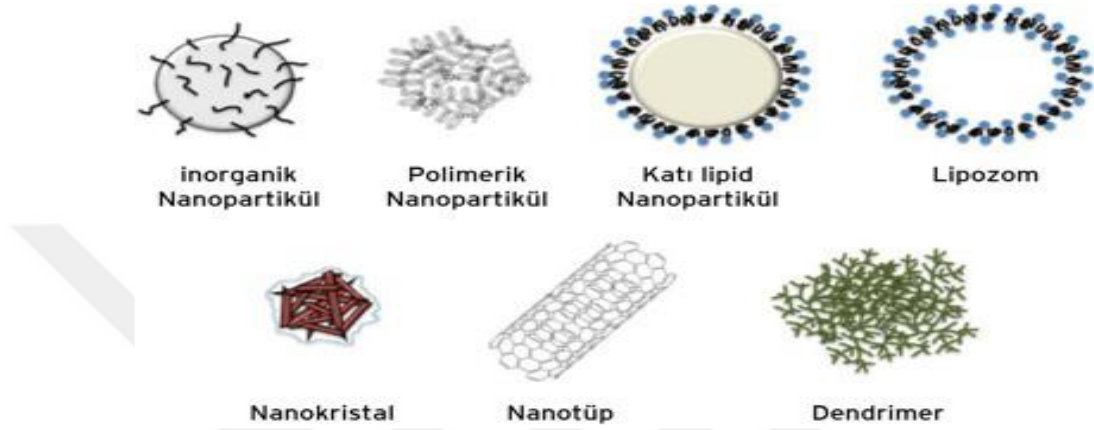
Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi sınıflara ayrılmaktadır. Tablo 2.3’de nanomateryal çeşitleri, boyutları ve örnekleri bulunmaktadır [34].

Tablo 2.3: Nanomateryal çeşitleri.

Materyaller	Boyut(yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1-10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanoparçacıklar	1-100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0,5-10 nm	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanoparçacıklar	Birkaç nm ² -µ ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1-1000 nm	Yarıiletkenler

2.2.2. Nanoparçacıklar

Boyutları 100 nm ve altında olan tozlara nanoparçacık (NP) denir ve nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [36,37]. Şekil 2.1’de bazı nanoparçacık çeşitleri ve onların görünüşleri verilmiştir.



Şekil 2.1: Bazı nanoparçacıkların görünüşleri.

Çok ince parçacıklar; genellikle doğal olarak havadaki parçacıklar veya yanma işlemlerinden sonra oluşan ürünler (örneğin, duman, kaynak dumanları, karbon siyahı) ve 100nm boyutundan küçük nanoparçacıklardır [38].

Tasarlanmış nanoparçacık; bir veya daha fazla dış boyutlu ve 1-100nm aralığında, sayı büyüklüğü dağılımındaki partiküllerin %50’sini (bağlanmamış hal veya topak) veya daha fazlasını içeren üretilmiş parçacıklardır [38].

Nano kristaller; 100 nanometreden küçük en az bir boyuta sahip, kuantum noktalarına dayanan ve tek veya çok kristalli bir düzende atomlardan oluşan bir malzeme parçacıktır. Nanokristallerin büyüklüğü onları daha büyük kristallerden ayırır [39].

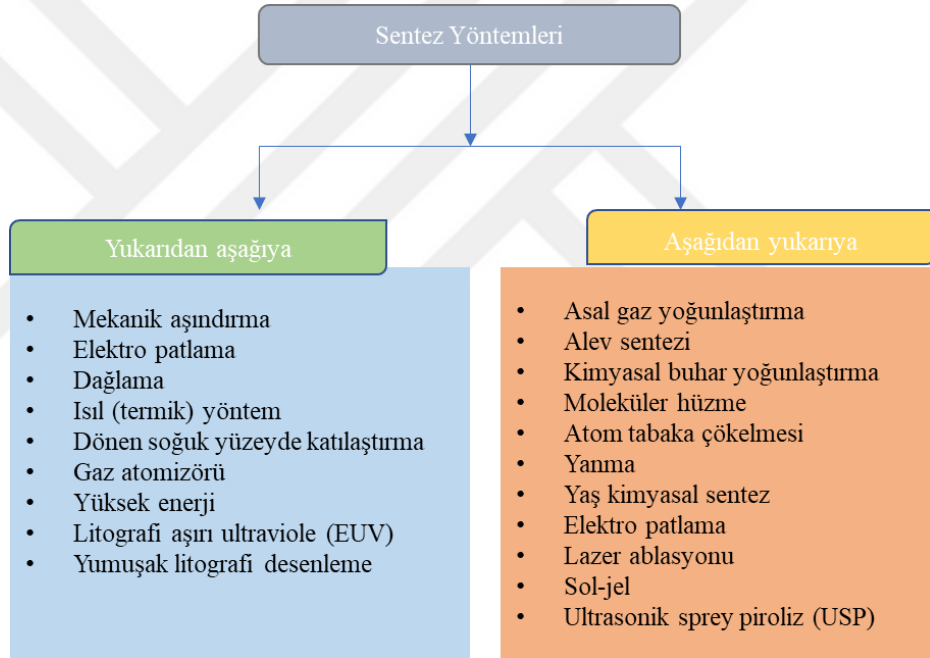
Nano fiber; nano ölçeğinde benzer iki dış boyutu olan ve üçüncü boyutu önemli ölçüde daha büyük olan nano nesnedir. Nano fiber katı veya esnek olabilir. İki benzer dış boyutun boyut olarak üç kattan daha az farklılık gösterdiği kabul edilir ve önemli ölçüde daha büyük olan dış boyutun diğer ikisinden üç kattan fazla farklı olduğu düşünülmektedir. En büyük dış boyutun nano ölçekte olması zorunlu değildir [38].

Karbon nanotüp, karbon elementinin uzunluk-çap oranı $28 \times 10^6:1$ olan allotropudur. Bu oran başka herhangi bir malzemenin sahip olabileceğinden daha büyüktür. Tek katmanlı (tek duvarlı) ya da çok katmanlı (çoklu duvarlı) karbon nanotüpler mevcuttur [40].

Nano teller; çapı 1 nm 'dan daha az olan bir çeşit nano ölçekli kablodur [38].

2.2.3. Nanoparçacık Sentez Yöntemleri

Nanoparçacıkların sentezinde ana iki farklı yöntem kullanılır. Bu yöntemler aşağıdan yukarı ve yukardan aşağı olarak iki ana başlık altında incelenir [41]. Şekil 2.2' de nanoparçacıkların sentez yöntemleri sıralanmaktadır.

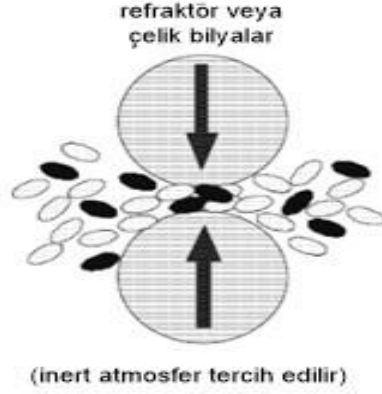


Şekil 2.2: Nanoparçacık sentez yöntemleri.

2.2.3.1. Yukarıdan Aşağı Yöntemi

Yukarıdan aşağı yöntemine dahil olan sentez yöntemlerinde malzemeye dışarıdan kimyasal veya mekaniksel işlemlerle enerji verilerek, hacimsel malzemenin nano boyuta gelecek şekilde küçük parçalara ayrılması amaçlanmaktadır. Yukarıdan aşağı yaklaşımında kullanılan en çok kullanılan yöntemler; mekanik öğütme ve aşındırmadır. Bu yöntemlerde klasik öğütme prosesinden daha fazla enerji kullanılır. Bu işleme yüksek hız değirmenleri ya da yüksek enerjili öğütme denir [36,37,41,42].

Mekanik öğütme; nanoparçacıkların sentezinde tipik bir ‘yukarıdan aşağı’ metot örneğidir. Nanoparçacık, plastik deformasyon sonucunda oluşan kaba-taneciklerin yapısal bozunmasıyla hazırlanır. Mekanik öğütme yönteminde pahalı ekipmanlara gerek yoktur. Her sınıf malzeme ve ayrıca nanokristallerin sentezinde kullanılan basit ve popüler bir metottur. Şekil 2.3’ de mekanik öğütmeye örnek verilmiştir [43].

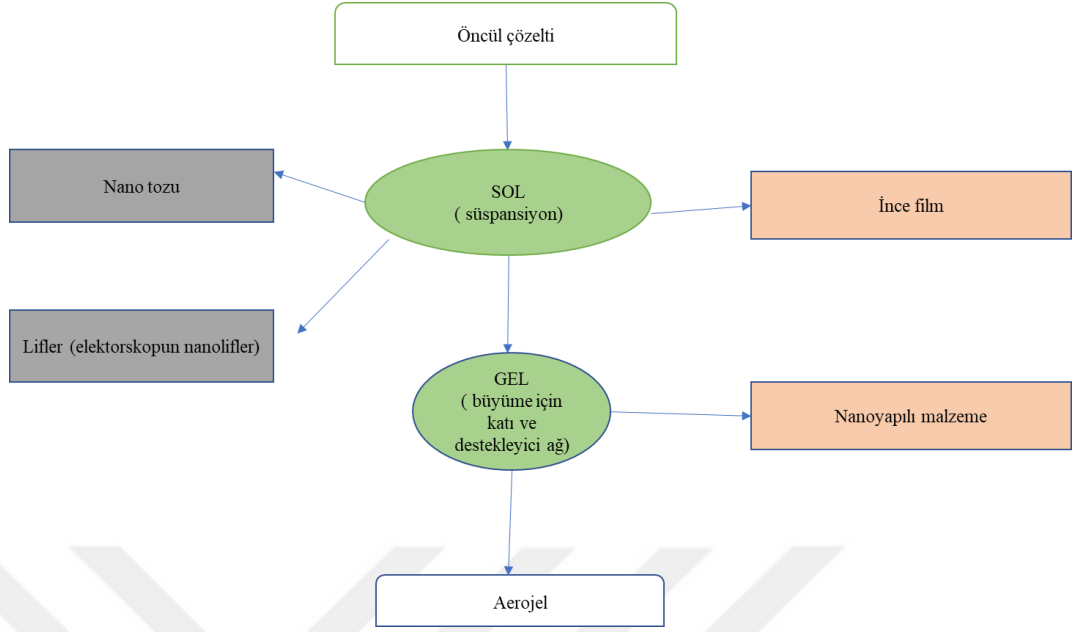


Şekil 2.3: Mekanik öğütme [43].

2.2.3.2. Aşağıdan Yukarı Yöntemi

Aşağıdan yukarı yaklaşımına dahil yöntemler ise; moleküler ya da atomik boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürken partikül oluşumunu sağlar. Kâinattaki doğal nano yapılar bu yöntemle meydana gelmiştir. Bu sebeple aşağıdan yukarı üretim yöntemleri genellikle organik malzemelerde görülür. Aşağı yukarı yaklaşımında, doğal sistemler kendi kendini yenileme, en iyi üretim ortamlarında meydana gelme gibi durumlar görülmektedir. Nano malzeme sentezinde önemli bir yöntemdir [36,37,41,42].

Sol-jel prosesi; nano fotokatalizör üretmek için kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Bu yöntemde, bir geçiş metali öncüsü su içinde hidrolize edilir ve ürün, metal oksitlerin nano kristallerini oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda yıkanmış, kurutulmuş ve kalsine (yakarak toz haline getirme) edilmiş çökeltiler oluşturmak üzere reaksiyona girebilir. Daha küçük parçacıklar yavaş ve kontrollü hidrolizle üretilir ve daha yoğun parçacıklar oluşturan baz katalizeli yoğunlaşma reaksiyonu oluşturur. Şekil 2.4’de bir nanoparçacık sentez yöntemi olan sol-jel prosesi görülmektedir [38,43].



Şekil 2.4: Nanoparçacık sentez yöntemi Sol-jel [38].

Hidrotermal yöntem; çözücü maddelerin kaynama noktası üzerindeki sıcaklıklarda, mevcut basınçta ve bir otoklavda gerçekleştirilir. Öncül malzeme sıcak çözücünde çözülür. Bu proseste, etanol, tolüen ve su gibi çözücüler, farklı nanomalzemelerin sentezlenmesinde sıkça kullanılır. Kullanılan çözücü su ise proses ‘hidrotermal’ olarak adlandırılır. Son yıllarda, inorganik maddelerin nanokristallerini sentezlemek için en uygun yöntemin hidrotermal yöntemi olduğu saptanmıştır [44]. Bu yöntemde, tekli kristallerin sentezi, minerallerin sıcak su içindeki yüksek basınç altındaki çözünürlüğüne bağlıdır [38].

Hidrotermal yöntemi; 200 ° C veya daha yüksek bir sıcaklıkta, 2000 poundluk basınçta bir otoklavın içinde gerçekleşir. Bu yöntemle hazırlanan nanoparçacıklar daha iyi kristallenme ve ufalma gösterir. Sürekli hidrotermal yöntemle, belirli boyutlarda ve morfolojiye sahip nanoparçacıklar sentezlenebilir. Sentez sırasında reaksiyon kinetiği mikrodalga ısıtma ile arttırılabilir [38].

Mikrodalga hidrotermal tekniği, hidrotermal yöntemle kıyasla 150 ° C sıcaklıkta ve 25 dk. gibi kısa sürede gerçekleşir. Hidrotermal yöntem; çeşitli nanoparçacıkların sentezlenmesinde tek adımlı, hızlı ve kolay bir tekniktir [38,43, 45].

2.3. ATIKSU ARITMA YÖNTEMLERİ VE ADSORPSİYON

2.3.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel kullanım sonrasında sularda biriken ağır metallerin, suyun alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Su içerisindeki kirletici maddelerin uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Sudaki yüzen ve çökelebilen katı maddelerin arıtılması için fiziksel arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Sudaki organik maddelerin gideriminde ise biyolojik veya kimyasal arıtma yöntemi kullanılmaktadır. İleri arıtma yöntemi ise biyolojik veya kimyasal arıtmada giderilemeyen kirleticilerin arıtılması için kullanılmaktadır [46]. Tablo 2.4’de atıksu arıtım yöntemleri, avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 2.4: Atıksu arıtım yöntemleri.

YÖNTEM	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit ve ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma, etkin değil, atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması, sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
İyon değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere karşı hassas ve reçinelerin pahalı olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi, atık çamur oluşumu, pahalı olması
Ters osmoz	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç, membran boyutu, pahalı olması
Adsorpsiyon	Adsorbanların aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

2.3.1.1. Fiziksel Arıtma

Fiziksel arıtım atıksu içerisinde bulunan çökebilen, yüzebilen farklı şekil ve boyuttaki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle sudan alınması için kullanılan proseslerdir. Izgaralar, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, dengeleme havuzlar, elekler, çöktürme havuzları uygulanan proseslerdir [46].

2.3.1.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma prosesi, kirliliğe sebep olan suda çözünmüş veya askıda bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek, çökelmelerini sağlamak amacıyla uygulanan arıtma işlemlerdir. Kimyasal arıtma prosesinde, kirlletici maddelerin çökmesini sağlamak için atıksuya uygun pH değerinde kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilir. Çöken kirlletici maddeler çamur halinde sudan ayrılır. Kimyasal çöktürme işlemi, suyun sertliğini gidermek için kullanılan bir işlemdir. Sertlik ve ağır metal gideriminde kireç $[(Ca (OH)_2]$ kullanılır. Kimyasal arıtım prosesleri; nötralizasyon, koagülasyon ve flokülasyondur [47].

2.3.1.3. Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma, atıksudaki çözünmüş haldeki ve kolloidal halde bulunan ve biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin mikroorganizmalar tarafından besin kaynağı olarak kullanarak atıksudan uzaklaştırma olayıdır.

Suda yaşayan birçok organizma ağır metalleri ve radyoaktif elementleri bünyelerine adsorplayabilirler. Bu mikroorganizmalar; deniz suyu, atıksular, radyoaktivite sonucu kirlenmiş sulardaki zararlı metal iyonlarının giderilmesi için kullanılmaktadır. Atıksudaki ağır metal iyonlarının gideriminde, mayalar, bakteriler ve çeşitli alg türleri kullanılır. Atıksudaki organik maddeler; bakteriler tarafından parçalanarak sıvının içinde kalan biyolojik floklara veya gaz olarak atmosfere çıkan sabit inorganik bileşiklere dönüştürülür [47].

Biyolojik arıtma, aerobik ve anaerobik olarak ikiye ayrılır. Aerobik proses, arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleşmesidir. Burada arıtım, aktif çamur sistemleri, damıtmalı filtreler ve aerobik stabilizasyon havuzlarıyla sağlanır. Anaerobik proses ise havasız ortamda gerçekleşir. Uygulamaları; sürekli karışımli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir. Sürekli karışımli reaktörü, resirkülasyonu olmayan sürekli karıştırılan tank tipidir. Anaerobik filtre, biyofilm gelişmesi için gerekli olan temas yüzeyini sağlar. Akışkan yataklı sistemlerde ise yukarı akışkanlı reaktör, kısmen bir taşıyıcı malzeme (kum) ile doludur. Kum taneleri üzerinde biyofilm oluşturularak arıtmanın gerçekleştirilmesi sağlanır.

Biyolojik arıtma yönteminin avantajı; işlem süresinin kısa olması, temiz ve kolay işletiliyor olması ve maliyetinin düşük olmasıdır. Dezavantajı ise ağır metal gideriminin düşük olmasıdır [48].

2.3.1.4. İleri Arıtma

İleri arıtma yöntemleri, biyolojik arıtmadan çıkan atıksuyun kalitesini arttırmak için uygulanan prosestir. Bu arıtmada yönteminde; filtrasyon, ters osmoz, ultrafiltrasyon, iyon değiştirme, azot ve fosfor giderme, dezenfeksiyon, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon prosesleri kullanılır.

Filtrasyon; kimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinde yeterince giderilemeyen askıda kalan katı maddelerin ve kolloidal partiküllerin tutulması işlemidir. Su kaynağından gelen ya da artıma işlemleri sırasında oluşan mikroorganizmalar, kil, bitki çürümesiyle oluşan parçacıklar, suyu yumuşatmak için kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökeltileri gibi askıda katı parçacıkların gideriminde kullanılır. Filtrelerde kum, çakıl, granit vb. dolgu malzemeleri kullanılır. Filtre yatağında biriken katı maddelerin giderilmesi için geri yıkama işlemi uygulanır. Filtrelerin uzun vadeli ve verimli kullanılabilmesi için iyi bir geri yıkama sistemi olmalıdır. Filtreler, hidrolik şartlara göre serbest yüzeyli ve basınçlı filtreler, kullanılan malzemelere göre tabakalı veya tek malzemedan oluşan filtreler olarak ayrılır [47,49].

Ters osmoz; su içindeki istenmeyen mineralleri ayıran, içme suyu ve saf su teminine yönelik kullanılan membran filtrasyon işleminin adıdır. Membran üzerindeki gözenekler son derece küçüktür. Gözeneklerden sadece su molekülleri ve çok ufak bazı inorganik moleküller geçebilmektedir. Ters osmoz, atıksuyun tekrardan kullanılması, su kalitesini artırmak, su kaynaklarının kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu elde etmek amacıyla kullanılır. Yüksek kalitede su gerektiren endüstrilerde (gıda, meşrubat, vb.) kullanma suları için ve çok miktarda saf su gerektiren endüstrilerde (elektronik, vb.) ters osmoz işlemi kullanılır [50].

Ultrafiltrasyon metodu; bileşiminde makromolekül ve kolloidal maddeler bulunan atıksularda kullanılır. Arıtmada yarı geçirgen membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli prosestir. Bu prosesin ters osmozdan farkı daha düşük basınç sürüklemeli olmasıdır [47,51].

İyon değiştirme; iyonların katı yüzeyden çözeltiye veya çözeltiden katı yüzeye aktarıldığı fiziksel ve kimyasal bir prosestir. Esasında katı yüzeyindeki iyonlar çözeltiye geçerken elektrostatik bir kuvvet yardımıyla katı yüzeyinde bulunan anyonik karakterdeki iyonlarla yer değiştirmesiyle atıksudaki ağır metaller giderilir. Bu proses yaygın olarak sulardan sertlik giderimi için kullanılır. İyon değiştirme, sertlik giderimi dışında, arsenik, baryum, nitrat,

uranyum ve krom gibi radyoaktif veya zehirli metallerin giderilmesi işlemlerinde kullanılır [49,52,53].

Azot giderme işlemi; atıksudaki amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla öncelikle nitrite, sonra nitrata dönüşür (nitrifikasyon), sonraki aşamada azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır (denitrifikasyon) [50,54].

Fosfor gideriminde; kimyasal ve biyolojik yöntemler beraber ya da ayrı ayrı uygulanır. Kimyasal yöntemle arıtımında, demir tuzları, alüminyum tuzları ya da kireç kullanılır [50,54].

Dezenfeksiyon; sularda bulunan hastalık yapıcı organizmaların, kullanım sonrasında herhangi bir hastalığa sebep olmayacak şekilde azaltılmasıdır. Suda bulunan tüm organizmaları yok edilmesine ise sterilizasyon denir. Kullanılan dezenfektanlar; ozon, klor (gaz, sodyum ve kalsiyum hipoklorit), kloraminler, klordioksitlerdir, iyot, brom ve fenollerdir. Dezenfeksiyon prosesi ile sudaki bakteri, spor, virüs, protozoa ve sistler giderilir [49].

Kimyasal çöktürme; atıksuya kimyasalların katılması ile, suda çözünmüş veya asılı katıların fiziksel durumunu değiştirmek suretiyle çökelme ile uzaklaştırılmalarını kolaylaştırma olarak tanımlanan bir temel işlemdir [55].

Adsorpsiyon prosesi; atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde toplanıp ortamdan ayrılmasıdır. Adsorpsiyon prosesi, biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra ya da ara kademelerde de uygulanabilir. Atıksudaki belirli kirleticileri sudan uzaklaştırmak için bu maddeleri tutacak özelliklere sahip adsorban denilen maddeler kullanılır [56-58].

2.3.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer madde yüzeyinde ya da iki faz arasındaki ara yüzeyde moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetine bağlı olarak yüzeyde birleşmesidir. Adsorpsiyon prosesi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi iki faz arasında ara yüzeyde oluşmaktadır. Yüzeye tutunan sıvı veya gaz maddeye adsorban madde denir. Adsorbat ise adsorblenen ya da tutunulan madde olarak tanımlanır. Adsorban madde katı, sıvı, doğal ve yapay olabilir [59].

Çözeltide bulunan adsorbanin adsorban madde tarafından tutulması işlemi şu sırayla gerçekleşir;

- Gaz veya sıvı fazda olan adsorban, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur.
- Film tabakasına gelen adsorban durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- Son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorpsiyon, adsorbe edilen maddenin tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre üçe ayrılır:

Fiziksel adsorpsiyon; etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu oluşur. Çekimde etkili olan kuvvet Van Der Waals kuvvetleridir. İşlem şartları değiştirildiğinde adsorbe edilen madde yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10.000 kalori gibi adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon önemli endüstriyel ayırma işlemidir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasına “negatif adsorpsiyon” olayına desorpsiyon denir [60].

Kimyasal adsorpsiyon; adsorban ile adsorbat arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alışverişi olması sonucunda meydana gelir. Burada oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlarda daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katalizörlü reaksiyon sistemlerinde kullanılır. Adsorbe edilen molekül başına 20.000-100.000 kalori ısı meydana gelir [60].

Değişim adsorpsiyonu; zıt elektrik yüklerine sahip adsorban ile adsorban yüzeyinin birbirini çekmesi ile olmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonla ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [59].

2.3.2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasındaki denge ilişkisidir. İzoterm; adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, derişim, basınç, sıcaklık veya denge basıncının matematiksel fonksiyonla açıklanmasıdır. Sabit sıcaklıkta aşağıdaki denkleme eşittir [60,61,62]:

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

Burada; q_e = Adsorpsiyon tutma kapasitesi (mg/g, mol/g), C_0 = adsorbanın başlangıç konsantrasyonu (mg/L, mol/ L), C_e = adsorbanın denge anındaki derişimi (mg/L, mol/ L), V = çözelti hacmi (L) ve m = adsorbanın ağırlığı (g) değerlerini ifade eder.

Adsorpsiyon izotermi için önerilen birkaç matematiksel model vardır. Bu izoterm modelleri; Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Elovich 'dir [60].

Freundlich izotermi; belirli miktarda adsorban ile adsorplanan madde miktarının adsorpsiyon prosesinin başlangıcında hızının artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa erişmesi ile hızın daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich izotermi şu bağıntı ile ifade edilir [61]:

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada; q_e = birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), m = adsorban miktarı (g), x = m kütlesi tarafından adsorplanan adsorban miktarı, C_e = adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (m/L), K_F = deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve n = deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğu değerlerini ifade eder.

K_F ve n her deney için farklı değerlere sahiptir. Bunlara Freundlich sabitleri denir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanını logaritmasının alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir [61];

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi ve eğimi $1/n$ 'i verir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir [61-66].

Langmuir izotermi; molekülün yüzey üzerindeki tek tabaka halinde adsorplandığını varsayar. Tek tabakalı adsorpsiyon genellikle kimyasal adsorpsiyonlarda gözlenir. Tek tabakalı adsorpsiyon; adsorplanan miktarın, orta derişimlerde maksimuma ulaşması ve yoğunluk arttığında bile sabit değerde kalması ile ayırt edilir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir [67]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_F \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.4)$$

Burada; q_e = denge halinde, adsorplanan madde miktarı konsantrasyonu (mg/L), q_m = adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (sabit) (mg/g), K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g) ve C_e = adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L) değerlerini ifade eder. C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Langmuir sabitleri bulunur.

Temkin; çözelti içindeki adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimini ifade eden adsorpsiyon izotermidir. Temkine göre, yüzeydeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı doğrusal olarak azalmaktadır. Temkin izotermi eşitliği [68,69]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (2.5)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (2.6)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (2.7)$$

Burada; q_e = birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), A_T =Temkin izoterm sabiti (l/mmol), b_T = Temkin izoterm sabiti, R = gaz sabiti (J/mol K), B = adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit(J/mol) ve T = mutlak sıcaklık (K) değerlerini ifade eder.

q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğindeki eğim ile Temkin sabitleri K_T ve b değerleri bulunur.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ifade eden eşitlik; yüksek derecede dikdörtgensel izoterm veren sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izotermidir. Bu izotermi eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir [69]:

$$q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (2.8)$$

Bu izotermi doğrusal bağıntısı ise şu şekildedir:

$$\ln q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (2.9)$$

Burada, q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, B_D (mg²/J²) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve ε ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelidir ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır [70].

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (2.10)$$

Burada; R gaz sabiti (J/mol K), T sıcaklık (K) olarak tanımlanır. ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinden q_m ve B_D hesaplanabilir.

B_D (mg²/J²) sabiti adsorpsiyon enerjisini Adsorpsiyon bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi Adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (2.11)$$

E 'nin değeri 8– 6 kJ/mol arasında ise Adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimidir. Bu değer 8 kJ/mol' den küçükse adsorpsiyon prosesi fizikseldir [71].

Elovich izoterm modelini tanımlayan denklem, Adsorpsiyon bölgelerinin arttığını varsayarak kinetik prensip üssel olarak adsorpsiyondur. İlişkisi ile ifade edilir [72]:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln k_e q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (2.12)$$

$\ln q_e/C_e$ ' nin q_e ' ye karşı grafiğinden q_m ve K_e değerleri hesaplanır.

2.3.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi bulunur. Adsorpsiyon prosesinin hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Adsorpsiyon prosesi dört basamakta gerçekleşir [73]:

1. Sıvı ya da gaz fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanin yüzeyine yönelirler.
2. İkinci aşamada film tabakasına gelen adsorbat molekülleri, adsorbanin gözeneklerine doğru difüzlenmeye başlarlar.
3. Üçüncü aşama adsorbatın, adsorbanin gözeneklerindeki boşluklardan adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru difüzlenmesidir.
4. Son basamakta ise adsorbatın, adsorbanin gözenek yüzeyine tutunmasıdır. (Sorption)

Adsorpsiyon hızını genellikle ikinci veya üçüncü basamaklar belirler. Adsorpsiyon kinetiği modellemeleri için pseudo first order (birinci dereceden) ve pseudo second order (ikinci dereceden) hız eşitlikleri sıklıkla kullanılır. Bu modellemeler, adsorpsiyon hızını, adsorpsiyonun hangi modele ve hız karakterine uyduğunu belirlemek için kullanılır [74,75].

Pseudo first order denklemi;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.13)$$

Burada; q_e = denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t = t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_1 = birinci derece hız sabiti (dk^{-1}) ve t = zaman (dk.) değerlerini ifade eder.

Pseudo second order denklemi;

$$\frac{t}{q_t} = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e \quad (2.14)$$

Burada ise; q_e = denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t = t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_2 = ikinci derece hız sabiti (g/(mg.dk)) ve t= zaman (dk.) değerlerini ifade eder.

2.4. RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)-CEVAP YÜZEY METHODU

Son yıllarda gelişen sanayilerde, özellikle kimyasal teknolojiler açısından bakıldığında, bir işletmede kalite ve verimli üretim yapılabilmesi için pH, sıcaklık, yoğunluk, zaman vb. gibi değişkenlerin önem kazandığı belirtilmiştir. Bu parametrelerin en uygun değerlerinin bulunması için birçok deney yapılması gerekmektedir. Deney sayısının artması; zaman kaybına, fazla malzeme kullanımına ve maliyet artışına sebep olmaktadır [76]. Bu durumda, deneysel modeller ve istatistiksel analiz metotları önemli rol oynamaktadır. Bu metotların etkin kullanımı ile deneylerin kontrol edilmesi kolaylaşmaktadır. Bu metotların başında RSM (Response Surface Methodology) gelmektedir [77].

RSM'nin avantajları;

- Birden fazla bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesi,
- Daha az deneyle daha fazla bilgi elde edilmesi,
- Sistemin matematiksel bir model ile tanımlanması, böylece bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin ifade edilebilmesidir [78].

RSM'nin dezavantajları;

- Hiperbolik ya da çan eğrisi şeklindeki simetrik olmayan fonksiyonlar ile modellenememesi,
- Doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde başarılı olmamasıdır [79].

RSM, optimizasyon metodunu temeli ilk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından atılmıştır. Box ve Wilson RSM nin temelini oluşturan eleme (screening), bölge araştırma (steepest ascent), ürünün karakterize edilmesi ve optimizasyonunu kapsayan bir seri deneme felsefesini ortaya koymuştur.

RSM bilimsel ve endüstriyel alanlara en çok kullanılan yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemle istatistiksel ve matematiksel veriler birlikte değerlendirilir ve optimum deney şartları belirlenir [80]. Sonuçlar üç boyutlu grafik halinde veya kontur haritası şeklinde ifade edilir. Az sayıda deneysel kombinasyonla gerçekte test edilmeyen faktör değeri ve bunların kombinasyonları hakkında tahmin yapılabilir [81,82].

RSM'nin ilk aşamasında, birtakım fikirler öne sürülür ve sistemi karakterize edebilecek performans ölçüleri (cevap) ve cevaplar üzerinde etkili olan faktörlerin belirlenir. Bu faktörlerin çok olması halinde ön denemelerde faktörlerin istatistiksel olarak en önemli olanları seçilir. Bu işleme “eleme (screening)” denir ve ilerleyen aşamalarda daha fazla deney yapılmasını engeller. Böylece zaman ve maliyet kazanımı sağlanmış olur.

RSM'nin ikinci aşamasında ise, bağımsız değişkenlerin deneme bölgesi (region of interest) içerisinde belirlenen seviyelerinin sistemin cevabında oluşturdukları değer, optimum noktaya yakın sonuçları verip vermediği amaçlanır. Optimum noktaya yaklaştıkça, oluşturulan cevap yüzeydeki eğrilik daha belirgin hale gelir.

Değerin optimum noktaya ulaşması ile üçüncü aşama başlar. Araştırmacı, optimum noktaya bakarak yanıt fonksiyonun tahmin eder. Gerçek cevap fonksiyonu, optimum nokta çevresinde önemli eğrilik göstermektedir. Bu eğriliğin tahmin edilmesinde genellikle ikinci dereceden modeller kullanılır. Bu modelde eğriliğin tahmin edilmesinde bir önceki aşamada uygulanan deneysel tasarıma ek olarak deneysel noktaların eklenmesi gerekmektedir [78].

RSM iki basamaktan oluşur; birinci basamakta cevabın değişkenlere bağlı fonksiyonu birinci dereceden bir polinom ile ifade edilir [83]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.15)$$

Burada; y = cevap (bağımlı değişken), β_1 = regresyon katsayısı, x_1 = bağımsız değişken ve ε = deneysel hata değerlerini ifade eder.

RSM yönteminde farklı deneysel tasarım modelleri vardır. Deneysel tasarım oluşturmak için Merkezi Kompozit Tasarımı, Box-Behnken Tasarımı ve Optimal Custom tasarımı

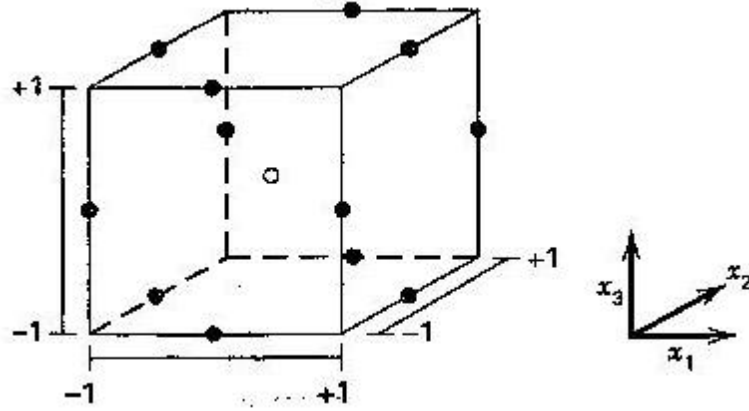
kullanılmaktadır. En çok kullanılan RSM modelleri; Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT) ve Box-Behnken (BBT) Tasarımıdır [84].

2.4.1. Box-Behnken Tasarımı (BBT)

Box-Behnken tasarımına göre belirlenen şartlarda deneyler yapılarak elde edilen cevaplar en küçük kareler yöntemi ile polinoma uygulanır. Bu aşamada amaç, optimuma en yakın noktayı belirlemektir. Daha sonra cevabın değişkenlerine bağlı fonksiyonu için ikinci dereceden bir polinom türetilir:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2.16)$$

Bu tasarım oluşturulurken bağımsız değişkenlerin belirlenen bir noktası merkez seçilir ve bu nokta tasarım 0 noktası ile temsil edilir. Bu değerden eşit uzaklıkta bulunan noktalar ise +1 ve -1 değerleri ile belirtilir. Bu sistemin döndürülebilir olması için üç veya beş tane deney merkez noktasında gerçekleştirilir. Bunlara merkez deneyleri denir.



Şekil 2.5: Box-Behnken dizayn sınırları.

Box-Behnken dizaynı bütün noktaların yarıçapı $\sqrt{2}$ olan bir küre üzerinde olduğu küresel bir dizayndır (Şekil 2.5). Kübik bölge her bir değişkenin alt ve üst sınırları tarafından oluşturulur. Küpün içindeki noktalar, prosesin fiziksel kısıtlamalarından dolayı uygulanması imkânsız veya çok yüksek maliyetli olan faktör-seviye kombinasyonlarını ifade ettiğinde avantajlı bir yöntemdir [85].

2.4.2. Merkezi Kompozit Tasarımı (MKT)

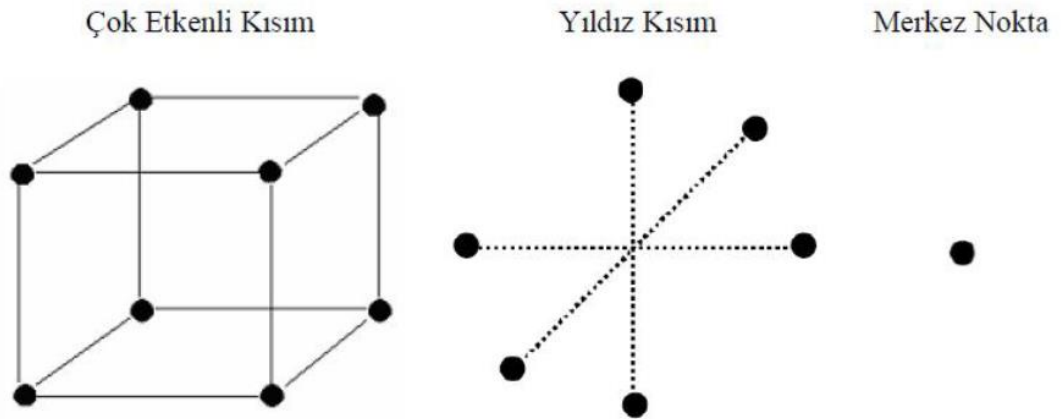
Merkezi kompozit deneysel tasarım modelinde yönteminde iki faktöriyel nokta mevcuttur bunlar, aksenel noktalar (α) ve merkez noktalarıdır. Yöntemin iki faktöriyel noktaları, bir faktörün + (en yüksek) veya - (en düşük) düzeylerinden oluşur. Aksenel noktalar, deneyinin belirlediği iki düzey noktalarının daha ötesinde olan program tarafından Denklem 2.17 ile belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerlerdir.

$$A=2k/4 \quad (2.17)$$

k çalışılan değeri bağımsız değişken sayısını ifade eder.

Merkezi kompozit tasarım modeli üç kısımdan oluşmaktadır. Şekil 2.6' da merkezi kompozit tasarımının kısımları verilmiştir [86].

1. k faktör sayısı olmak üzere 2^k faktöriyel ya da 2^{k-m} kesirli faktöriyel tasarımı. Faktör seviyeleri -1 ve +1 değeri ile kodlanır. Bu tasarımın faktöriyel parçası olarak adlandırılır.
2. n_0 adet merkez noktası ($n_0 \geq 1$).
3. Her bir tasarım değişkeninin ekseni üzerinde, merkeze uzaklığı α olan iki yıldız veya eksen noktası vardır. Bunlara yıldız parçası veya eksen parçası denir.



Şekil 2.6: Merkezi Kompozit tasarımının kısımları.

Burada toplam tasarım noktası sayısı $N=2^k + 2k + n_0$ ifadesi ile hesaplanır. Deneysel tasarım için kaç tane deneyin yapılacağı aşağıdaki eşitliklere göre belirlenir.

$$N=2^k + 2k + n_0 \quad k < 5 \quad (2.18)$$

$$N=2^{k-1} + 2^k + n^0 \quad k>5 \quad (2.19)$$

Bu eşitliklerde; N= deney sayısını, n_0 = merkezdeki deney sayısı ve k= bağımsız değişken sayısını göstermektedir [86].

2.4.3. Optimal Custom Tasarımı

Optimal Custom tasarım; ikinci dereceden bir modelin daha verimli bir şekilde oluşturulmasını sağlar [79]. Büyük nokta setlerinden uygun bir P tasarım noktası seçmektir. Denklem (2.20), matris notasyonunda şu şekilde ifade edilebilir:

$$Y = X * B + e \quad (2.20)$$

Burada Y bir gözlemler vektörü, e bir hatalar vektörüdür, X'in matrisi tasarım noktalarındaki ve B noktasındaki tasarım değişkenlerinin değerleri, ayar parametrelerinin vektörüdür. B, en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilir:

$$B = (X^T * X)^{-1} X^T Y \quad (2.21)$$

D-optimallik kriteri, deneydeki en iyi noktaların belirlendiğini belirtir ve determinanı maksimize eder $|X^T X|$. “D”, $X^T X$ 'in model matris determinantını ifade eder. İstatistiksel bir bakış açısından, bir D-optimal tasarım, maksimum varyansının, öngörülen yanıtları en aza indirmeyi amaçlar. RSM modelinin tahmini katsayılarını en aza indirger [87].

Bu tasarım modelinin avantajı; düzensiz şekilleri kullanma ve ekstra tasarım noktaları dahil etme imkanının olmasıdır. Genellikle bilgisayar tarafından oluşturulan deney tasarım kriterlerinden en çok tercih edileni D- optimallik tasarım modelidir [87].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ile üretilmiş nanoparçacık kullanılması ile sulardan ağır metallerin (bakır (II) ve nikel (II)) giderimi incelenmiştir. Bu amaçla tasarlanan adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır. Ağır metallerin nanoparçacık ile gideriminde adsorban madde miktarı, çözelti başlangıç metal konsantrasyonu, pH ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Ağır metallerin giderim çalışmalarından önce ve sonra su ortamındaki metal konsantrasyonları İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan AAS-Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Ayrıca, adsorpsiyon deneylerinin tasarım ve optimizasyon sürecinde uygulanan Response Surface Methodology (RSM) yöntemi için Design Expert 11.0 programı kullanılmıştır.

3.1 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE TASARIM MODELLERİ

Sulardan bakır (II) ve nikel (II) iyonlarının giderimleri için oluşturulan deneysel ve modelleme çalışmaları her bir metal için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları için tasarım modellerinin dışında ilave deneyler yapılarak sulardan bakır (II) ve nikel (II) giderimi için toplam 114 deneysel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, RSM metoduyla elde edilen farklı tasarımlarda ortaya çıkan deneyleri kapsayacak şekilde organize edilmiştir. Sulardan bakır (II) giderim çalışmaları için RSM yönteminden elde edilen üç farklı tasarım modellerinde oluşturulan deneysel çalışmalar yürütülürken, nikel (II) çalışması için ise deney tasarım modellerinin amacına uygun olarak daha geniş faktör aralığına sahip tek yöntemle oluşturulan deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.1.1.Deneysel Çalışmalar

Deney çalışmalar tamamı hazırlanan 1000 ml'lik stok çözeltilerden 25 ml'lik numuneler alınarak yapılmıştır. Hazırlanan numuneler belirlenen süre ve pH değerlerinde çalkalayıcıya konularak 150 rpm'de çalkalanmıştır. Deneysel çalışmalar sonunda adsorban olarak kullanılan nanopartiküller çözeltiden ayrılmış (mıknatıs ile) ve daha sonra çözelti 0.22µm 'lik filtrelerden süzülerek atomik adsorpsiyon spektroskopisi (Atomic Adsorption Spectroscopy-AAS) cihazı ile metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda yapılan tüm seyreltme işlemlerinde saf su kullanılmış ve deneyler en az iki kez tekrar edilmiştir.

3.1.1.1. Sulardan Ağır Metal Gideriminde Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Sentetik atıksu ile yapılan bu çalışmada, sulardan bakır (II) ve nikel (II) giderimine başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek için bakır (II) deneyleri modelleme çalışmalarında 60, 90, 120 mg/L ve izoterm çalışmasında ise bu 3 konsantrasyona ilave olarak 20 ve 250 mg/L'lik bakır (II) konsantrasyonuna sahip çözeltilerin ilavesi ile toplam 5 farklı su numuneleri hazırlanmıştır. Nikel (II) giderimi çalışmalarında modelleme tasarımı kullanılmak üzere 20, 100 ve 180 mg/L'lik numuneler hazırlanmıştır.

3.1.1.2. Sulardan Ağır Metal Gideriminde Adsorban (Nanoparçacık) Miktarının Etkisi

Sulardan ağır metal gideriminde adsorban miktarının etkisini belirlemek için hazırlanan bakır (II) içeren çözelti numunelerinin içine adsorban miktarı 1,2 ve 3 g/L olacak şekilde $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı tartılıp konulmuştur. Atıksu numunelerinden nikel (II) giderimi için ise, adsorban miktarı 0.5, 2.5 ve 4.5 g/L olacak şekilde $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ilave edilip deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.1.1.3. Sulardan Ağır Metal Gideriminde pH'ın Etkisi

Bu çalışma kapsamında adsorpsiyon prosesine pH'ın etkisini araştırmak için bakır (II) giderim deneylerinde pH 3, 4 ve 5 değerleri, nikel (II) giderim deneylerinde de pH 2,4 ve 6 değerleri ayarlanarak deneysel çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1.4. Sulardan Ağır Metal Gideriminde Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin atıksulardan bakır (II) ve nikel (II) giderimine etkisini araştırmak için bakır (II) deneylerinde modelleme çalışmaları için 30, 60 ve 90 dakika; kinetik çalışmaları için ise ek olarak 250 ve 1440 dakikalık temas süreleri çalışılmıştır. Nikel (II) giderim deneylerinde ise 10, 60 ve 110 dakikalık temas süreleri ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

3.1.2. Tasarım Modelleri

Bu çalışma kapsamında deneysel tasarım ve optimizasyonu oluşturmak için kullanılan Response Surface Methodology (RSM) yöntemi Design Expert 11.0 programı ile oluşturulmuştur. RSM içerisinde yer alan Box-Behnken (BBT), Merkezi Kompozit (MKT) ve Optimal Custom tasarım modelleri kullanılarak bu üç farklı tasarım modeli için toplam 23 adet (22 adet bakır (II) ve 1 adet nikel (II) giderimi) deneysel tasarım oluşturulmuştur.

Sulardan bakır (II) giderimi için belirlenen bağımsız değişkenler Tablo 3.1’de verilmiştir. Bu değişkenler ve bu değişkenlerin değerleri ile yapılan kodlamalar, Design Expert 11.0 programına hem bakır (II) hem de nikel (II) çalışmaları için ayrı ayrı girilmiştir. Bakır (II) giderim çalışmaları için oluşturulan Merkezi Kompozit tasarım modelinde 8 farklı konfigürasyon, Box-Behnken tasarım modelinde 7 ve Optimal Custom tasarım modelinde ise 7 farklı konfigürasyon olmak üzere toplam 22 tasarım konfigürasyonu uygulanmıştır. Bu tasarım modellerinin değişken değerleri ve kodlamalarını temsilen verilen tasarımlar (en yüksek giderimin elde edildiği) Tablo 3.2-3.4’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Bakır (II) için bağımsız değişkenlerin deneysel sıralamaları ve seviyesi.

Bağımsız değişkenler	Sıralama ve seviyeleri		
	-1	0	1
pH	3	4	5
Temas süresi (dk.)	30	60	90
Başlangıç konsantrasyonu(mg/L)	60	90	120
Adsorban dozajı (g/L)	1	2	3

Tablo 3.2: Bakır (II) çalışmasında kullanılan Box-Behnken tasarımını değişkenleri.

Çalışma numaraları	Kodlanan Değerler				pH	Temas süresi (dk.)	Baş. Kons. (mg/L)	Adsorban dozajı (g/L)
	0	-1	1	0				
1	0	-1	1	0	4	30	120	2
2	-1	-1	0	0	3	30	90	2
3	-1	0	0	-1	3	60	90	1
4	-1	0	-1	1	3	60	60	2
5	1	0	0	1	5	60	90	3
6	0	1	1	1	4	90	120	3
7	0	1	0	-1	4	90	90	1
8	1	0	0	-1	5	60	90	1
9	-1	0	1	0	3	60	120	2
10	0	1	1	0	4	90	120	2
11	0	0	1	-1	4	60	120	1
12	-1	0	0	1	3	60	90	3
13	1	-1	0	0	5	30	90	2
14	1	1	0	0	5	90	90	2
15	0	-1	0	1	4	30	90	3
16	0	0	-1	1	4	60	60	3
17	0	-1	0	-1	4	30	90	1
18	1	0	1	0	5	60	120	2
19	1	0	-1	0	5	60	60	2
20	0	1	-1	0	4	90	60	2
21	-1	1	0	0	3	90	90	2
22	0	0	-1	-1	4	60	60	1
23	0	1	0	1	4	90	90	3
24	0	-1	-1	0	4	30	60	2

Tablo 3.3: Bakır (II) çalışmasında kullanılan Merkezi Kompozit tasarımını değişkenleri.

Çalışma numaraları	Kodlanan değerler				pH	Temas süresi (dk.)	Baş. Kons. (mg/L)	Adsorban dozajı (g/L)
1	0	0	0	0	4	60	90	2
2	-1	-1	1	-1	3	30	120	1
3	-1	-1	-1	-1	3	30	60	1
4	0	0	-1	0	4	60	60	2
5	-1	-1	0	1	3	30	60	3
6	-1	0	0	0	3	60	90	2
7	1	1	1	1	5	90	120	3
8	1	-1	-1	-1	5	90	60	1
9	1	-1	-1	-1	5	30	60	1
10	-1	1	1	1	3	30	120	3
11	-1	1	1	1	3	90	120	3
12	1	0	0	0	5	60	90	2
13	0	0	0	0	4	60	90	2
14	0	-1	0	0	4	30	90	2
15	0	-1	0	0	4	30	90	2
16	-1	1	-1	1	5	90	60	3
17	-1	1	-1	1	3	90	60	3
18	1	1	1	-1	5	90	120	1
19	-1	1	1	-1	3	90	120	1
20	1	-1	1	-1	5	30	120	1
21	-1	1	-1	-1	3	90	60	1
22	0	0	0	-1	4	60	90	1
23	0	1	0	0	4	90	90	2
24	0	0	1	0	4	60	120	2
25	0	0	0	0	4	60	90	2
26	1	-1	-1	1	5	30	60	3
27	1	-1	1	1	5	30	120	3

Tablo 3.4: Bakır (II) çalışmasında kullanılan Optimal Custom tasarımını değişkenleri.

Çalışma numaraları	Kodlanan değerler				pH	Temas süresi (dk.)	Baş. Kons. (mg/L)	Adsorban dozajı (g/L)
1	0	0	1	-1	4	90	120	1
2	0	-1	1	1	4	60	120	3
3	0	0	1	0	4	90	120	2
4	1	-1	0	-1	5	30	90	1
5	1	0	1	0	5	60	120	2
6	0	0	0	0	4	60	90	2
7	0	0	0	0	4	60	90	2
8	-1	0	-1	-1	3	90	60	1
9	-1	-1	0	-1	3	30	90	1
10	-1	-1	1	0	3	30	120	2
11	0	0	0	0	4	60	90	2
12	1	-1	0	1	5	30	90	3
13	-1	0	1	-1	3	60	120	1
14	-1	1	0	1	3	90	90	3
15	1	-1	-1	-1	5	30	60	1
16	0	-1	1	-1	4	30	120	1
17	0	1	-1	1	4	90	60	3
18	1	0	1	0	5	60	120	2
19	0	0	1	1	4	60	120	3
20	-1	-1	0	-1	3	30	90	1
21	1	1	0	-1	5	90	90	1
22	1	1	-1	1	5	90	60	3
23	-1	1	0	0	3	90	90	2
24	0	0	0	0	4	60	90	2
25	-1	-1	-1	1	3	30	60	3
26	0	0	-1	0	4	60	60	2
27	0	0	-1	-1	4	60	60	1

Sulardan nikel (II) giderimi için belirlenen bağımsız değişkenler ve seviyeleri kullanılarak hazırlanan dört parametrelili, üç merkezli Box-Behnken tasarımı için oluşturulan değerler sırasıyla Tablo 3.5 ve Tablo 3.6’da verilmiş ve yazılım programına bu değerler girilmiştir.

Tablo 3.5: Nikel (II) için bağımsız değişkenlerin deneysel sıralamaları ve seviyesi.

Bağımsız değişkenler	Sıralama ve seviyeleri		
	-1	0	1
pH	2	4	6
Temas süresi (dk)	10	60	110
Başlangıç konsantrasyonu(mg/L)	20	100	180
Adsorban dozaj (g/L)	0,5	2,5	4,5

Tablo 3.6: Nikel (II) çalışmasında kullanılan Box-Behnken tasarımını değişkenleri.

Çalışma numaraları	Kodlanan değerler				pH	Temas süresi (dk.)	Adsorban dozajı (g/L)	Baş. Kons. (mg/L)
1	1	1	0	0	6	110	2.5	100
2	1	-1	0	1	6	60	2.5	180
3	0	1	-1	0	4	110	0.5	100
4	-1	1	0	0	2	110	2.5	100
5	0	1	1	0	4	110	4.5	100
6	1	0	0	-1	6	60	2.5	20
7	0	0	0	0	4	60	2.5	100
8	0	0	-1	-1	4	60	0.5	20
9	0	0	0	0	4	60	2.5	100
10	1	-1	0	0	6	10	2.5	100
11	0	0	-1	1	4	60	0.5	180
12	0	-1	0	-1	4	10	2.5	20
13	0	-1	1	0	4	10	4.5	100
14	0	0	1	1	4	60	4.5	180
15	0	-1	-1	0	4	10	0.5	100
16	0	0	1	-1	4	60	4.5	20
17	0	-1	0	1	4	10	2.5	180
18	0	1	0	-1	4	110	2.5	20
19	0	0	1	0	4	60	4.5	100
20	1	0	-1	0	6	60	4.5	100
21	-1	0	0	-1	2	60	2.5	20
22	-1	0	-1	0	2	60	0.5	100
23	0	0	0	0	4	60	2.5	100
24	-1	-1	0	0	2	10	2.5	100
25	0	0	0	0	4	60	2.5	100
26	0	0	0	0	4	60	2.5	100
27	-1	0	0	1	2	60	2.5	180
28	0	1	0	1	4	110	2.5	180
29	1	0	-1	0	6	60	0.5	100

Ayrıca Design Expert 11.0 yazılım programına belirlenen veriler girilerek istatistiksel analizlerde elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda program tarafından hem bakır (II) hem de nikel (II) çalışmaları için fonksiyonlar önerilmiştir. Fonksiyon belirlenirken; her bir basamakta ‘Sequential Model Sum of Squares (Type I)’ ve ‘Lack of fit’ testleri yapılmıştır. Yazılım

programının değerleri karşılaştırıp en iyi fonksiyonu belirlemesi için her bir fonksiyonun standart sapması (standart deviation), R^2 (R_squared) değeri, ayarlanmış R^2 (adjusted R_squared) değeri ve ngrlen R^2 (predicted R_squared) değerleri hesaplatılmıştır. Sonraki aşamada ise önerilen fonksiyonların hangisinin daha iyi bir deneysel tasarımı modellediği ANOVA tabloları karşılaştırılarak belirlenmiştir. En iyi modelleme yapan fonksiyon belirlenirken;

- Model; ‘significant’
- Lack of fit; ‘insignificant’
- Bütün model terimleri; ‘Values of (Prob>F) <0.05’,
- R_squared; ≈ 1 ,
- Adjusted R_squared; ≈ 1 ,
- Predicted R_squared; ≈ 1 ,
- Adjusted R_squared; $\approx$ Predicted R_squared,
- Coefficient of variation (C.V. %); minimum,

kriterlerinin tamamını en iyi şekilde karşılayacak fonksiyon seçilmiştir. Deneysel tasarımı modelleyen en iyi fonksiyon belirlendikten sonra, program tarafından RSM üç boyutlu grafikleri oluşturulmuştur.

3.2. NANOPARÇACIK SENTEZİ

Sulardan ağır metal giderimi için adsorban madde olarak $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı kullanılmıştır. Çok kristalli $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacıkları, polietilen glikol (PEG) destekli hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. 2 mmol çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve yeterli miktarda kobalt nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 40 ml’lik bir çözelti oluşturmak için deiyonize suda çözülmüştür. Manyetik karıştırma yapılırken, çözeltiye belirli miktarda PEG eklenmiş ve NaOH kullanılarak çözeltinin pH’ı 11’e ayarlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 50 ml kapasiteli astarlı paslanmaz elik otoklavına konulup 24 saat 180 °C’de tutulmuştur. Bu işlemden sonra

ürünler toplanıp damıtılmış su ve etanol ile iyice yıkanmış ve sonrasında hava ile 10 saat boyunca 120 °C’de kurutulmuştur.

3.3. KULLANILAN MALZEMELER

pH Metre: Orion 5 Star

Analitik Terazi: Shimadzu AUX320

Spektrofotometresi: Perkin Elmer Analyst 400

Çalkalayıcı: Incubator Shaker ZHWY-211B

3.4. KULLANILAN KİMYASALLAR

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ağır metal içeren stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bakır (II) çözeltisi hazırlamak için; 2.68 g olarak tartılan $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1000ml’lik balon jojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra su ilavesi ile 1000 mg/L’ye tamamlanmıştır. Sentetik nikel (II) çözeltisi hazırlamak için; 4.05 g tartılan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1000ml’lik balon jojede saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra su ilavesi ile 1000mg/L’ ye tamamlanmıştır.

Yıkama çözeltisi; deneylerde çözelti ve saklama/deney ortamı arasında etkileşim olmasını engellemek amacıyla daima cam malzemelerle çalışılmış ve bu malzemeler yıkama çözeltisiyle yıkanmıştır. Bu amaçla, 5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5 mL distile suda çözülmüş ve 100 mL derişik sülfürik asit katılmıştır. Çözelti yaklaşık 40°C’ye soğutulmuş ve cam kapaklı bir jojeye alınarak saklanmıştır. Başlangıçta turuncu renkli olan bu çözeltinin zamanla renginin yeşile dönmesi bozulma belirtisi olarak kabul edilmiş ve çözelti yenilenmiştir.

Atıksulardaki ağır metal giderimi için kullanılacak nanoparçacık ise hidrotermal yöntemi ile sentezlenen $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ ’dur. Çözeltilerin pH değerini ayarlamak için NaOH ve HCl kullanılmıştır. |

4. BULGULAR

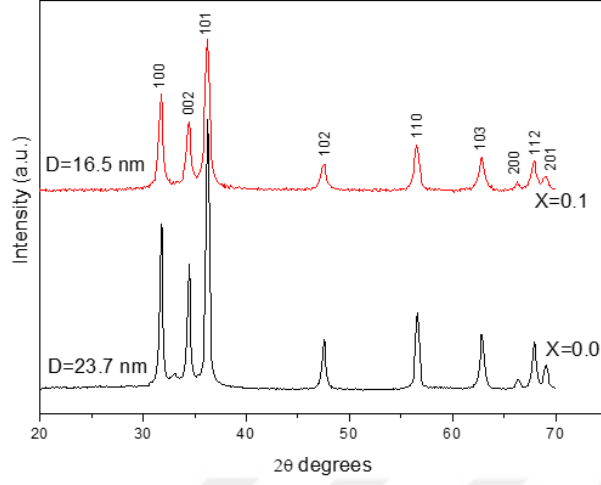
4.1. NANOPARÇACIK KARAKTERİZASYONU

Nanoparçacığın yapısal karakterizasyonu, Cu K α radyasyonu kullanılarak 40 kV ve 35 mA’da işletilen Rigaku Smart Lab Difraktometresi üzerinde gerçekleştirilen toz X-ışını kırınım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanoparçacığın X-ray Difraktometresi (XRD) Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de verilen XRD deseni tipik bir desen olarak görülmektedir. Bu XRD şablonunu, katkısız (undoped) ZnO’nun (JCPDS: 36-1451) standart verileriyle karşılaştırarak, numunenin P63mc uzay grubu ile altıgen wurtzite yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu wurtzit yapısı Co (II) iyonunun ikame edilmesinden dolayı bozulmaz bir yapıdır. Örnekte CoO, Zn veya Co metalik fazlar gibi ek ikincil fazlar gözlemlenmemiş ve kobaltın Co_{0.1}Zn_{0.9}O yapısında çinko alanını işgal ettiğini düşündürmüştür. XRD deseni incelendiğinde kırınım zirvelerinin keskin ve daha dar olması iyi kristalleşme olduğunu göstermektedir [87].

Katkısız (undoped) ve katkılı (doped) ZnO nanoparçacıklarının ortalama kristalit boyutları, Scherrer denklemi (4.1) ile spinel yapısının d₍₁₀₁₎ düzleminin rekonstrüksiyonundan hesaplanmıştır.

$$D_{XRD} = \frac{0,9\lambda}{\{\beta \cos \theta\}} \quad (4.1)$$

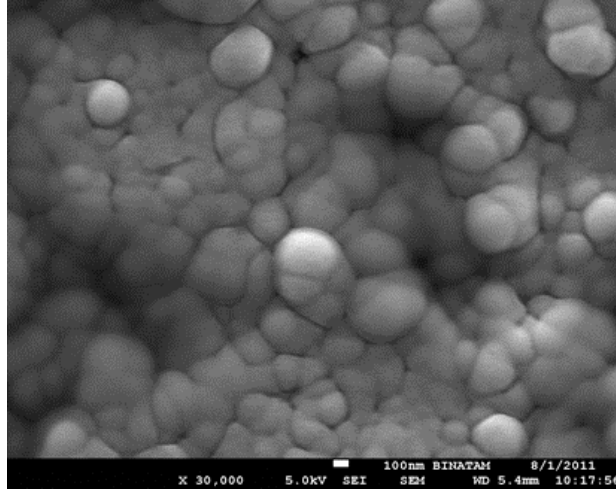
Burada, D_{XRD} kristalit büyüklüğünü; λ , radyasyonun dalga boyu, θ Bragg’ın açısı ve β , en yoğun tepe noktasının 2 θ ’inde (maksimum [101] tepe noktasıdır) ortalanmış yarı maksimumdaki tam genişliktir, ortalama parçacık boyutları katkısız ve katkılı örnekler için sırasıyla 23.7 nm ve 16.5 nm olarak hesaplanmıştır.



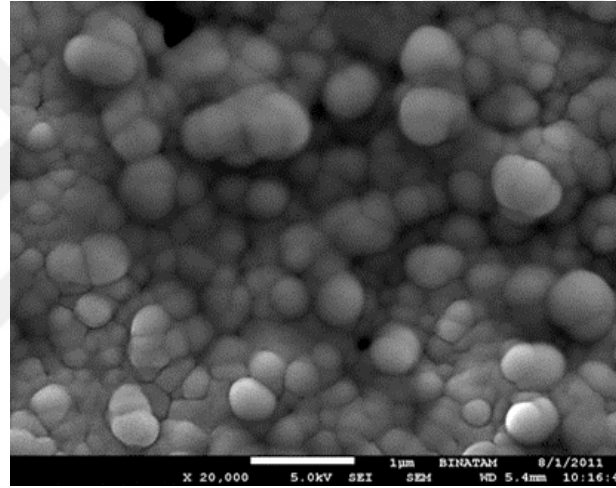
Şekil 4.1: ZnO ve Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının XRD desenleri.

SEM görüntüleri, numunelerin herhangi bir faz ayrımı ve topaklanma olmadan düzenli şekilde küresel nanoparçacıklardan oluştuğunu ortaya koymaktadır. Parçacıkların yakın bir görüntüsü, daha küçük kristalitlerin 100 nm ‘den büyük, PEG kaplamaya atfedilen boyutlara sahip olduğunu da ortaya koymaktadır. Nanoparçacıklar tüm kütle üzerinde yoğun ve dağıtılmış durumdadır. Bu daha küçük kristalitler birbirine çok yakın yerleştirilmiş olsalar da komşu kristalitler arasında net bir sınır Şekil 4.2’de gözlenebilir.

a)

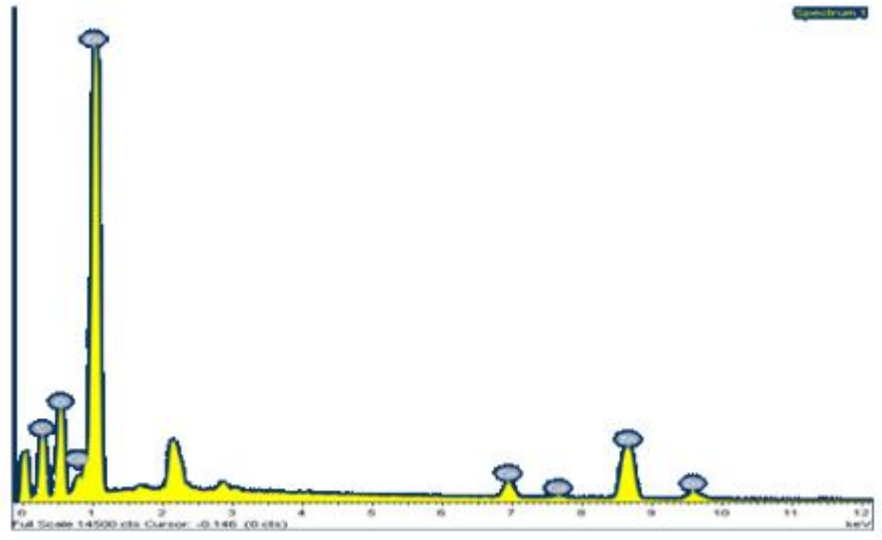


b)



Şekil 4.2: Co katkısız (a) ve katkılı (b) ZnO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri.

EDX (veya EDS) ölçüm sonuçları, sentezden beklenenlere uygun olarak elde edilmiştir. Başka bir deyişle, kimyasal bileşimlerin kütle oranları EDS spektrumunun sonuçları ile uyumludur (Şekil 4.3). Spektrum, beklenen tüm öğeleri içerir ve Co'nun ZnO örgüsünün içinde eşit dağılımını gösteren kaplama ve PEG'den karbon dışında hiçbir kirlilik bulunmamıştır. $X = 0.1$ örneği için hem ideal hem de deneysel kütle oranları Tablo 4.1'de verilmiştir. Nanoparçacıklar PEG ile kaplandığından, deneysel kütle oranının %15'i kalan, esas olarak karbon atomlarından oluşan PEG'e aittir. C atomlarının varlığı, EDX ölçümünden önce uygulanan SEM ölçümü için karbon-kaplamasına da verilebilir.



Şekil 4.3: $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacıkları için tipik EDS deseni.

Tablo 4.1: $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığının EDS sonuçları.

Element	Uygulama Kons.	Yoğunluk	Ağırlık %	Ağırlık % sigma	Atomik %
C K	14.08	0.4275	26.22	0.38	52.69
O K	18.62	0.8537	17.36	0.24	26.19
Co K	7.50	0.8704	6.86	0.18	2.81
Zn L	37.64	0.6046	49.56	0.32	18.30
Toplam			100.00		

4.2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.2.1. Deneysel Çalışmaların Modellemesi ve RSM Sonuçları

Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile ağır metal gideriminin uygulanabilir olup olmadığını araştırmak için bakır (II) ve nikel (II) deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla bakır (II) ve nikel (II) için ayrı ayrı deney setleri oluşturularak bakır (II) giderim çalışması için 81 adet, nikel (II) giderim çalışmaları için 29 adet deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve optimizasyon için gerekli olan parametreler; pH, adsorban miktarı (dozajı),

başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi olarak belirlenmiştir. Deneysel optimizasyon yöntemi olarak kullanılan Response Surface Methodology (RSM) yönteminde bakır (II) ve nikel (II) giderim çalışmaları için Merkezi Kompozit Tasarımı (Central Composite Design), Box-Behnken Tasarımı ve Optimal Custom gibi 3 farklı modellerle toplam 23 adet tasarım oluşturulmuştur. Bu tasarım modellerinde adsorpsiyon (arıtma) verimine ve adsorpsiyon tutma kapasitesine pH'nın, temas süresinin, başlangıç metal konsantrasyonunun ve adsorban dozajının üzerine etkileri belirlenmiştir. Design Expert 11.0 model programında RSM yöntemi için faktörler (parametreler) pH, dozaj, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu olarak girildikten sonra cevap (response) olarak da adsorpsiyon giderim verimi ve adsorbanın tutma kapasitesi (mg/g) parametreleri programa girilmiştir. Design Expert 11.0 programında sulardan bakır (II) ve nikel (II) gideriminin optimizasyonu için oluşturulan RSM yönteminde elde edilen 23 farklı tasarım ve sonuçları Tablolar 4.2-4.24 verilmiştir.

Tablo 4.2: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT1-0 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör 1 Adsorban dozaj g/L	Faktör 2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör 3 Temas süresi dk.	Faktör 4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
9	1	1	90	60	3	43.1	38.8
10	2	3	90	60	3	70.7	21.2
16	3	2	120	90	4	46	27.59
23	4	2	60	60	5	74	22.21
14	5	2	120	30	4	40.2	24.12
24	6	2	120	60	5	44.9	26.95
22	7	2	120	60	3	44.4	26.65
12	8	3	90	60	5	69.6	20.87
2	9	3	60	60	4	86**	17.11
20	10	3	90	90	4	81.6	27.47
3	11	1	120	60	4	30.9	37.1
13	12	2	60	30	4	61	18.33
7	13	2	90	30	5	54	24.2
15	14	2	60	90	4	82	24.69
18	15	3	90	30	4	70	21
21	16	2	60	60	3	86**	25.73
5	17	2	90	30	3	56	23.4
11	18	1	90	60	5	40.2	36.2
8	19	2	90	90	5	59.3	26.7
19	20	1	90	90	4	48.7	43.8*
4	21	3	120	60	4	58.9	23.54
6	22	2	90	90	3	66.9	30.1
17	23	1	90	30	4	45	40.4
1	24	1	60	60	4	54	32.4

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.3: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT2-0 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
14	1	2	120	30	4	40.2	24.12
5	2	2	90	30	3	56	25.4
9	3	1	90	60	3	43.1	38.8
21	4	2	60	60	3	86**	25.73
12	5	3	90	60	5	69.6	20.87
4	6	3	120	60	4	58.9	23.54
19	7	1	90	90	4	48.7	43.8*
11	8	1	90	60	5	40.2	36.2
22	9	2	120	60	3	44.4	26.65
16	10	2	120	90	4	46	27.59
3	11	1	120	60	4	30.9	37.1
10	12	3	90	60	3	70.7	21.2
7	13	2	90	30	5	54	24.2
8	14	2	90	90	5	59.3	26.7
18	15	3	90	30	4	70	21
2	16	3	60	60	4	86*	17.11
17	17	1	90	30	4	45	40.4
24	18	2	120	60	5	44.9	26.95
23	19	2	60	60	5	74	22.12
15	20	2	60	90	4	82	24.69
6	21	2	90	90	3	66.9	30.1
1	22	1	60	60	4	54	32.4
20	23	3	90	90	4	81.6	24.47
13	24	2	60	30	4	61	18.33

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.4: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT3-1 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
21	1	2	60	60	3	86**	25.73
22	2	2	120	60	3	44.4	26.65
24	3	2	120	60	5	44.9	26.95
15	4	2	60	90	4	82	24.69
19	5	1	90	90	4	48.7	43.8*
8	6	2	90	90	5	59.3	26.7
9	7	1	90	60	3	43.1	38.85
14	8	2	120	30	4	40.2	24.12
5	9	2	90	30	3	56	25.4
13	10	2	60	30	4	61	18.33
3	11	1	120	60	4	30.9	37.1
11	12	1	90	60	5	40.2	36.2
12	13	3	90	60	5	69.6	20.87
25	14	2	90	60	4	55.6	25
16	15	2	120	90	4	46	27.59
7	16	2	90	30	5	54	24.2
6	17	2	90	90	3	66.9	30.1
10	18	3	90	60	3	70.7	21.2
17	19	1	90	30	4	45	40.4
23	20	2	60	60	5	74	22.21
20	21	3	90	90	4	81.6	24.47
1	22	1	60	60	4	54	32.4
18	23	3	90	30	4	70	21
2	24	3	60	60	4	86	17.11
2	25	3	120	60	4	58.6	23.54

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.5: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT4-2 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
5	1	2	90	30	3	37	33
13	2	2	60	30	4	61	18.33
17	3	1	120	30	4	45	40.4
3	4	1	120	60	4	30.9	37.1
4	5	3	60	60	4	58.9	23.54
1	6	1	120	60	4	54	32.4
16	7	2	120	90	4	46	27.59
14	8	2	90	30	4	40.2	24.12
12	9	3	90	60	5	69.6	20.87
25	10	2	90	60	4	55.6	25
26	11	2	60	60	4	55.6	25
21	12	2	90	60	3	86	25.73
11	13	1	90	60	5	40.2	36.2
7	14	2	90	30	5	54	24.2
20	15	3	90	90	4	81.6**	24.47
23	16	2	60	60	5	74	22.21
15	17	2	60	90	4	82	24.69
19	18	1	90	90	4	48.7	43.8*
18	19	3	90	30	4	70	21
22	20	2	120	60	3	44.4	26.65
2	21	3	60	60	4	86	17.11
9	22	1	90	60	3	43.1	38.8
24	23	2	120	60	5	44.9	26.95
8	24	2	90	90	5	59.3	26.7
10	25	3	90	60	3	70.7	21.2
6	26	2	90	90	3	66.9	30.1

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.6: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT5-3 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
4	1	3	120	60	4	58.9	32.54
14	2	2	120	30	4	40.2	24.12
17	3	1	90	30	4	45	40.4
244	4	2	120	60	5	44	26.95
8	5	2	90	90	5	59.3	26.7
9	6	1	920	60	3	43.1	38.8
11	7	1	90	60	5	40.2	36.2
2	8	3	60	60	4	86	17.11
23	9	2	60	60	5	74	22.21
5	10	2	90	30	3	56	25.4
20	11	3	90	90	4	81.6	24.47
26	12	2	90	60	4	55.6	25
27	13	2	90	60	4	55.6	25
19	14	1	90	90	4	48.7	43.8*
22	15	2	120	60	3	44.4	26.65
25	16	2	90	60	4	55.6	25
15	17	2	60	90	4	82	24.69
16	18	2	120	90	4	46	27.59
10	19	3	90	60	3	70.7	21.2
13	20	2	60	30	4	61	18.33
6	21	2	90	90	3	66.9	30.1
21	22	2	60	60	3	86**	25.73
12	23	3	90	60	5	69.6	21.87
3	24	1	120	60	4	30.9	37.1
1	25	1	60	60	4	54	32.4
7	26	2	90	30	5	54	24.2
18	27	3	90	30	4	70	21

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.7: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT6-4 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
25	1	2	90	60	4	55.6	25
9	2	1	90	60	3	43.1	38.8
22	3	2	120	60	3	44.4	26.65
24	4	2	120	60	5	44.9	29.95
19	5	1	90	90	4	48.7	43.8*
28	6	2	90	60	4	55.6	25
26	7	2	90	60	4	55.6	25
3	8	1	120	60	4	30.9	37.1
5	9	2	90	30	3	56	25.4
8	10	2	90	90	5	59.3	26.7
11	11	1	90	60	5	40.2	36.2
1	12	1	60	60	4	54	32.4
16	13	2	120	90	4	46	27.59
2	14	3	60	60	4	72	21.6
13	15	2	60	30	4	61	18.33
12	16	3	90	60	5	69.6	21.87
15	17	2	60	90	4	82	24.69
21	18	2	60	60	3	86**	25.73
4	19	3	120	60	4	58.9	23.54
20	20	3	90	90	4	81.6	24.47
14	21	2	120	30	4	40.2	24.12
23	22	2	60	60	5	74	22.1
10	23	3	90	60	3	70.7	76
18	24	3	90	30	4	70	21
27	25	2	90	60	4	55.6	25
17	26	1	90	30	4	45	40.4
6	27	2	90	90	3	66.9	74.4
7	28	2	90	30	5	54	24.2

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.8: Bakır (II) için Box-Behnken tasarımı (BBT7-5 tekrar ile).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
10	1	3	90	60	3	43.1	38.8
15	2	2	60	90	4	82	24.69
1	3	1	60	60	4	54	32.4
29	4	2	90	60	4	55.6	25
2	5	3	60	60	4	86**	17.11
4	6	3	120	60	4	58.9	23.54
27	7	2	90	60	4	55.6	25
28	8	2	90	60	4	55.6	25
19	9	1	90	90	4	48.7	43.8*
11	10	1	90	60	5	40.2	36.2
9	11	1	90	60	3	43.1	38.8
22	12	2	120	60	3	44.4	26.65
17	13	1	90	30	4	56	25.2
23	14	2	60	60	5	74	22.21
20	15	3	90	90	4	81.6	24.47
6	16	2	90	90	3	66.9	30.1
16	17	2	120	90	4	46	27.59
12	18	3	90	60	5	69.6	20.87
5	19	2	90	30	3	56	25.4
18	20	3	90	30	4	70	21
24	21	2	120	60	5	44.9	26.95
26	22	2	90	60	4	55.6	25
14	23	2	120	30	4	40.2	24.12
3	24	1	120	60	4	30.9	37.1
7	25	2	90	30	5	54	24.2
13	26	2	60	30	4	61	18.33
21	27	2	60	60	3	86**	25.73
8	28	2	90	90	5	59.3	26.7
25	29	2	90	60	4	55.6	25

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.9: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT1-0 tekrar ile small type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
9	1	1	90	60	4	39.3	35.4
4	2	1	120	30	5	29.3	35.12
7	3	1	120	90	5	34	40.82*
5	4	3	60	30	5	75	15.01
2	5	3	120	30	3	52.7	21.09
14	6	2	90	90	4	74.4	33.5
3	7	3	60	90	5	80**	15.92
12	8	2	120	60	4	47.7	28.63
6	9	1	60	90	3	58	34.98
8	10	1	60	30	3	39	23.48
10	11	3	90	60	4	76	22.8
11	12	2	60	60	4	72	21.6
13	13	2	90	30	4	56	25.2
15	14	2	90	60	3	59.1	26.6
1	15	3	120	90	3	61	24.38
16	16	2	90	60	5	61.3	27.6

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.10: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT2-1 tekrar ile small type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
3	1	3	60	90	5	80**	15.92
7	2	1	120	90	5	34	40.82*
4	3	1	120	30	5	29.3	35.14
12	4	2	120	60	4	47.7	28.63
2	5	3	120	30	3	52.7	21.09
13	6	2	90	30	4	56	25.2
1	7	3	120	90	3	61	24.38
17	8	2	90	60	4	55.6	25
16	9	2	90	60	5	61.3	27.6
10	10	3	90	60	4	76	22.8
5	11	2	60	30	5	75	15.01
11	12	2	60	60	4	54	32.4
6	13	1	60	90	3	58	34.98
8	14	1	60	30	3	39	23.48
15	15	2	90	60	3	59.1	26.6
14	16	2	90	90	4	74.4	33.5
9	17	1	90	60	4	39.3	35.4

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.11: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT3-1 tekrar ile full type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
9	1	1	60	30	5	49	29.24
2	2	3	60	30	3	72	14.38
23	3	2	90	60	33	43.1	38.8
8	4	3	120	90	5	61	24.38
13	5	1	60	90	5	43	25.6
12	6	3	120	30	5	49.8	19.92
14	7	3	60	90	4	80**	15.92
17	8	1	90	60	4	39.3	35.4
18	9	3	90	60	5	76	22.8
15	10	1	120	90	3	34	40.82
4	11	3	120	30	5	52.7	21.09
10	12	3	60	30	4	75	15.01
20	13	2	120	60	4	47.7	28.63
25	14	2	90	60	3	55.6	25
7	15	1	120	90	3	34.8	41.8*
22	16	2	90	90	4	74.4	33.5
3	17	1	120	30	3	20.6	25.96
1	18	1	60	30	3	39	23.48
11	19	1	120	30	5	29.3	35.14
6	20	3	60	90	3	91	18.29
19	21	2	60	60	4	72	21.6
5	22	1	60	90	3	58	34.98
16	23	3	120	90	5	60.5	24.18
21	24	2	90	30	4	56	25.2
24	25	2	90	60	5	61.3	27.6

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.12: Bakır (II) için Merkezi Komposit tasarımı (MKT4-2 tekrar ile full type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
9	1	1	120	90	3	34	40.82
7	2	1	120	90	3	34.8	41.8*
14	3	3	90	60	5	76	22.8
5	4	1	120	30	5	29.3	35.14
8	5	3	60	30	4	75	15.01
18	6	3	90	60	4	76	22.8
4	7	3	60	90	3	91	18.29
11	8	3	60	30	5	75	15.01
20	9	3	120	90	5	60.5	24.18
22	10	3	60	30	4	75	15.01
13	11	2	120	60	4	47.7	28.63
15	12	3	120	30	5	52.7	21.09
23	13	3	60	30	3	72	14.38
26	14	2	90	60	4	55.6	25
19	15	3	90	60	4	76	22.8
24	16	3	60	90	5	89	17.71
25	17	3	60	90	3	91**	18.29
16	18	2	90	60	4	55.6	25
3	19	1	90	60	4	39.3	35.4
21	20	3	60	90	4	80	15.92
10	21	1	90	60	4	39.3	35.4
2	22	2	90	60	4	55.6	25
6	23	3	120	90	5	60.5	24.18
12	24	1	60	90	5	43	25.6
17	25	1	60	30	5	49	29.24
1	26	3	120	30	3	52.7	21.09

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.13: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT5-3 tekrar ile full type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
25	1	2	90	60	4	55.6	25
3	2	1	120	30	3	20.6	25.96
1	3	1	60	30	3	39	23.48
19	4	2	60	60	4	72	21.6
2	5	3	60	30	3	72	14.38
23	6	2	90	60	3	59.1	26.6
16	7	3	120	90	5	60.5	24.18
13	8	1	60	90	5	43	25.6
9	9	1	60	30	5	49	29.24
4	10	3	120	30	3	52.7	21.09
8	11	3	120	90	3	61	24.38
24	12	2	90	60	5	61.3	27.6
27	13	2	90	60	4	55.6	25
21	14	2	90	30	4	56	25.2
18	15	3	90	60	4	76	22.8
14	16	3	60	90	5	89	17.71
6	17	3	60	90	3	91**	18.29
15	18	1	120	90	5	34	40.82
7	19	1	120	90	3	34.8	41.8*
11	20	1	120	30	5	29.3	35.14
5	21	1	60	90	3	58	34.98
17	22	1	90	60	4	39.3	35.4
22	23	2	90	90	4	55.6	25
20	24	2	120	60	4	47.7	28.63
26	25	2	90	60	4	55.6	25
10	26	3	60	30	5	75	15.01
12	27	3	120	30	5	49.8	19.92

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.14: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT6-4 tekrar ile full type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
7	1	1	120	90	3	34.8	41.8*
14	2	3	60	90	5	80	15.92
3	3	1	120	30	3	21.6	25.96
16	4	3	120	90	5	60.5	24.18
8	5	3	120	90	3	61	24.38
20	6	2	120	60	4	47.7	28.63
1	7	1	60	30	3	39	23.48
12	8	3	120	30	5	49.8	19.92
21	9	2	90	30	4	56	25.2
10	10	3	60	30	5	75	15.01
25	11	2	90	60	4	55.6	25
4	12	3	120	30	3	52.7	21.09
6	13	3	60	90	3	91**	18.29
5	14	1	60	90	3	58	34.98
24	15	2	90	60	5	61.3	27.6
11	16	1	120	30	5	29.3	35.14
26	17	2	90	60	4	55.6	25
27	18	2	90	60	4	55.6	25
28	19	2	90	60	4	55.6	25
2	20	3	60	30	3	72	14.38
13	21	1	60	90	5	43	25.6
17	22	1	90	60	4	39.3	35.4
23	23	2	90	60	3	59.1	26.6
9	24	1	60	30	5	74	22.21
19	25	2	60	60	4	72	21.6
22	26	2	90	90	4	82	24.69
15	27	1	120	90	5	34	40.82
18	28	3	90	60	4	76	22.8

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.15: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT7-5 tekrar ile full type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
6	1	3	60	90	3	91**	18.29
1	2	1	60	30	3	39	23.48
14	3	3	60	90	5	80	15.92
23	4	2	90	60	3	59.1	26.6
15	5	1	120	90	5	34	40.82
27	6	2	90	60	4	55.6	25
29	7	2	90	60	4	55.6	25
20	8	2	120	60	4	47.7	28.63
22	9	2	90	90	4	55.6	25
11	10	1	120	30	5	29.3	35.14
2	11	3	60	30	3	72	14.38
16	12	3	120	90	5	60.5	24.18
10	13	3	60	30	5	75	15.01
18	14	3	90	60	4	76	22.08
3	15	1	120	30	3	21.6	25.96
13	16	1	60	90	5	43	25.6
9	17	1	60	30	5	49	29.24
26	18	2	90	60	4	55.6	25
25	19	2	90	60	4	55.6	25
12	20	3	120	30	5	49.8	19.92
8	21	3	120	90	3	61	24.38
24	22	2	90	60	5	61.3	27.6
4	23	3	120	30	3	52.7	21.09
7	24	1	120	90	3	34.8	41.8*
28	25	2	90	60	4	55.6	25
19	26	2	60	60	4	72	20.6
21	27	2	90	30	4	56	25.2
17	28	1	90	60	4	39.3	35.4
5	29	1	60	90	3	58	34.98

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.16: Bakır (II) için Merkezi Kompozit tasarımı (MKT8-6 tekrar ile full type).

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
3	1	1	120	30	3	21.6	25.96
16	2	3	120	90	5	60.5	24.18
6	3	3	60	90	3	91**	18.29
4	4	3	120	30	3	52.7	21.09
10	5	3	60	30	5	75	15.01
5	6	1	60	90	3	58	34.98
14	7	3	60	90	5	80	15.92
7	8	1	120	90	3	34.8	41.8*
29	9	2	90	60	4	55.6	25
30	10	2	90	60	4	55.6	25
21	11	2	90	30	4	56	25.2
18	12	3	90	60	4	76	22.8
27	13	2	90	60	4	55.6	25
22	14	2	90	90	4	74.7	33.5
9	15	1	60	30	5	49	29.24
13	16	1	60	90	5	43	25.6
20	17	2	120	60	4	47.7	28.63
17	18	1	90	60	4	39.3	35.4
12	19	3	120	30	5	49.8	19.92
19	20	2	60	60	4	72	21.6
1	21	1	60	30	3	39	23.48
2	22	3	60	30	3	72	14.38
23	23	2	90	60	3	59.1	26.6
26	24	2	90	60	4	55.6	25
24	25	2	90	60	5	61.3	27.6
28	26	2	90	60	4	55.6	25
15	27	1	120	90	5	34	40.82
25	28	2	90	60	4	55.6	25
8	29	3	120	90	3	61	24.38
11	30	1	120	30	5	29.3	35.14

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.17: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.1-0 tekrar ile small type).

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	1	120	90	5	34	40.82*
2	2	60	90	5	63	18.72
3	3	60	30	5	75	15.05
4	3	90	90	4	81.6**	24.47
5	2	90	60	4	55.6	25
6	2	120	90	3	48.1	28.88
7	3	90	30	3	69	20.6
8	1	60	30	5	49	29.24
9	3	120	60	4	58.9	23.54
10	1	90	30	3	37	33
11	2	90	60	4	55.6	25
12	1	90	30	4	45	40.4
13	2	60	90	3	56	25.4
14	1	120	30	4	26.9	32.28
15	1	90	60	3	43.1	38.8
16	1	90	60	5	40.2	36.2
17	1	60	90	4	56	33.8
18	3	60	60	3	87	17.35
19	2	120	30	5	41.9	25.17
20	2	60	30	3	63	18.87
21	2	60	30	5	65	19.46

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.18: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.2-0 tekrar ile full type).

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	1	120	30	4	26.9	32.28
2	2	60	30	5	65	19.46
3	1	90	60	3	43.1	38.8
4	3	60	60	3	87**	17.35
5	1	60	30	3	39	23.48
6	3	90	30	3	70.7	21.2
7	1	60	90	4	56	33.8
8	2	90	90	3	66.9	30.1
9	2	90	90	3	66.9	30.1
10	1	120	90	5	34	40.82
11	1	60	30	5	49	29.24
12	1	120	90	3	34.8	41.8*
13	3	120	30	5	49.8	19.92
14	3	90	60	4	76	22.8
15	2	120	90	4	46	27.59
16	3	120	90	3	61	24.38
17	3	60	30	4	71	14.17
18	3	90	60	4	76	22.8
19	2	120	90	4	46	27.59
20	1	90	60	5	40.2	36.2
22	2	120	60	3	44.4	26.65
22	3	120	90	3	61	24.38
23	3	90	60	4	76	22.8
24	3	60	90	5	80	15.92
25	2	120	30	3	42.6	25.53

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.19: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.3-1 tekrar ile full type)

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	3	60	30	5	75	15.01
2	1	120	30	3	21.6	25.96
3	2	120	60	5	44.9	26.95
4	3	90	90	5	85.8	25.73
5	1	60	90	5	43	25.6
6	2	90	60	3	59.1	26.6
7	1	60	60	3	59	35.34
8	2	90	60	4	55.6	25
9	2	90	60	4	55.6	25
10	2	90	60	4	55.6	25
11	1	90	90	3	43.3	39
12	2	60	30	4	61	18.33
13	1	90	60	4	39.3	35.4
14	2	60	30	4	61	18.33
15	3	60	30	3	72	14.38
16	3	120	60	3	57.2	22.86
17	1	120	90	4	33.7	40.41*
18	1	90	30	5	42	37.8
19	3	60	60	4	86**	17.11
20	2	60	90	3	81	24.15
21	3	120	90	3	61	24.38
22	2	60	60	5	74	22.21
23	2	120	60	5	44.9	26.95
24	3	120	30	4	52.92	21.17
25	2	90	60	4	55.6	25
26	3	120	60	4	58.9	23.54

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.20: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.4-2 tekrar ile full type).

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	1	120	90	4	33.7	40.41
2	3	120	60	4	58.9	23.54
3	2	120	90	4	46	27.59
4	1	90	30	5	42	37.8
5	2	120	60	5	44.9	26.95
6	2	90	60	4	55.6	25
7	2	90	60	4	55.6	25
8	1	60	90	3	58	34.98
9	1	90	30	3	37	33
10	2	120	30	3	42.6	25.53
11	2	90	60	4	55.6	25
12	3	90	30	5	72	21.53
13	1	120	60	3	26.3	31.57
14	3	90	90	3	48.7	23.93
15	1	60	30	5	49	29.24
16	1	120	30	4	26.9	32.28
17	3	60	90	4	76	15.11
18	2	120	60	5	44.9	26.95
19	3	120	60	4	58.9	23.54
20	1	90	30	3	37	33
21	1	90	90	5	47.1	42.4*
22	3	60	90	5	80**	15.92
23	2	90	90	3	66.9	30.1
24	2	90	60	4	55.6	25
25	3	60	30	3	72	14.38
26	2	60	60	4	72	21.6
27	1	60	60	4	54	32.4

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.21: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.5-3 tekrar ile full type).

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	2	120	90	3	48.1	28.88
2	3	120	90	5	60.5	24.18
3	2	120	90	3	48.1	28.88
4	1	90	30	4	45	40.4
5	2	90	60	4	55.6	25
6	1	120	90	5	34	40.82*
7	2	90	30	3	56	25.4
8	2	90	90	5	59.3	26.7
9	3	90	60	3	70.7	21.2
10	3	120	30	4	52.92	21.17
11	2	120	30	5	41.9	25.17
12	2	90	60	4	55.6	25
13	2	60	30	5	65	19.46
14	3	60	90	4	76**	15.11
15	1	90	30	4	45	40.4
16	2	60	30	4	61	18.33
17	1	60	60	5	52	31.36
18	3	60	30	5	75	15.01
19	2	60	60	4	72	21.6
20	1	60	90	3	58	34.98
21	1	120	60	3	26.3	31.57
22	2	90	60	4	55.6	25
23	3	90	60	3	70.7	21.2
24	2	120	60	3	44.4	26.65
25	2	60	30	3	63	18.87
26	2	90	90	5	59.3	26.7
27	3	90	30	3	69	20.6
28	2	90	60	4	55.6	25

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.22: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.6-4 tekrar ile full type).

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	3	90	30	4	70	21
2	2	90	60	4	55.6	25
3	1	90	30	4	45	40.4
4	1	90	90	5	47.1	42.41*
5	1	60	60	5	52	31.36
6	1	60	90	4	56	33.8
7	1	120	30	5	29.3	35.14
8	1	120	90	3	34.8	41.8
9	2	90	60	4	55.6	25
10	1	90	60	3	43.1	38.8
11	1	60	90	4	56	33.8
12	1	60	60	3	59	35.34
13	2	90	60	4	55.6	25
14	3	120	60	4	58.9	23.54
15	2	90	30	3	56	25.4
16	3	60	30	3	72	14.38
17	3	60	90	5	80	15.92
18	2	120	90	5	44.7	26.79
19	1	60	90	5	43	25.6
20	1	90	30	4	45	40.4
21	2	90	60	4	55.6	25
22	2	120	30	3	42.6	25.53
23	3	90	30	5	72	20.53
24	3	120	60	4	58.9	23.54
25	2	90	60	4	55.6	25
26	3	90	90	4	81.6**	24.47
27	2	60	30	5	65	19.46
28	2	90	60	4	55.6	25
29	3	90	90	3	48.7	23.93

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.23: Bakır (II) için Optimal Custom tasarımı (OPT.7-5 tekrar ile full type).

Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
1	1	90	30	3	37	33
2	3	120	30	5	49.8	19.92
3	2	90	60	4	55.6	25
4	3	60	90	3	91**	18.29
5	2	60	60	4	72	21.6
6	1	120	90	3	34.8	41.8
7	1	60	60	3	59	35.34
8	3	90	30	4	70	21
9	2	90	60	4	55.6	25
10	2	90	60	4	55.6	25
11	1	90	60	3	37	33
12	2	90	90	5	59.3	26.7
13	2	90	60	4	55.6	25
14	3	60	60	5	89	17.71
15	2	90	90	5	59.3	26.7
16	2	60	30	3	63	18.87
17	3	90	30	4	70	21
18	2	90	60	4	55.6	25
19	1	90	60	4	39.3	35.4
20	3	60	60	4	86	17.11
21	3	120	60	3	57.2	22.86
22	1	120	30	3	20.6	25.96
23	1	120	60	5	32.2	38.65*
24	1	60	30	5	49	29.24
25	1	60	90	4	56	33.8
26	1	120	60	5	32.2	38.65*
27	2	120	30	4	40.2	24.12
28	3	120	60	3	57.2	22.86
29	3	120	90	4	60.4	24.16
30	3	120	90	4	60.4	24.16

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

Tablo 4.24: Nikel (II) için Box- Behnken tasarımı (BBT-5 tekrar ile)

Std	Çalışmalar	Faktör1 Adsorban dozaj g/L	Faktör2 Başlangıç kons. mg/L	Faktör3 Temas süresi dk.	Faktör4 pH	Cevap 1 % verim	Cevap 2 Tutma kapasitesi mg/g
4	1	2.5	100	110	6	20.7	6.89
12	2	2.5	180	60	6	73.2**	43.89*
14	3	0.5	100	110	4	34.9	11.63
3	4	2.5	100	110	2	28.7	9.57
16	5	4.5	100	110	4	50.08	16.69
10	6	2.5	20	60	6	32.1	2.14
27	7	2.5	100	60	4	27.2	9.08
5	8	0.5	20	60	4	34.4	2.29
25	9	2.5	100	60	4	27.2	9.08
2	10	2.5	100	10	6	40.9	13.63
7	11	0.5	180	60	4	17.61	10.57
21	12	2.5	20	10	4	19.8	1.32
15	13	4.5	100	10	4	23.24	7.75
8	14	4.5	180	60	4	35.1	21.07
13	15	0.5	100	10	4	16.72	5.57
6	16	4.5	20	60	4	46.8	3.12
23	17	2.5	180	10	4	13.6	8.19
22	18	2.5	20	110	4	44.3	2.95
19	19	4.5	100	60	2	37.92	12.64
20	20	4.5	100	60	6	31.6	10.53
9	21	2.5	20	60	2	36.3	2.42
17	22	0.5	100	60	2	15.8	5.27
28	23	2.5	100	60	4	34.4	11.45
1	24	2.5	100	10	2	41.84	13.95
29	25	2.5	100	60	4	31.16	10.39
26	26	2.5	100	60	4	15.16	5.05
11	27	2.5	180	60	2	21.78	13.07
24	28	2.5	180	110	4	42.3	25.6
18	29	0.5	100	60	6	30.84	10.28

*En yüksek tutma kapasitesinin olduğu deneysel çalışma. ** En yüksek giderim veriminin olduğu deneysel çalışma.

4.2.2. RSM Modelleme Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile bakır (II) ve nikel (II) gideriminde uygulanan 3 farklı RSM deney tasarımı modeli ile elde edilen verilerin yer aldığı tablolar (Tablo 4.2-4.24) incelendiğinde; bakır (II) giderimi için yapılan toplam 22 adet tasarım modellerinden en yüksek giderim veriminin MKT tasarımları için MKT5-3 tekrar modelinde (%80.29), BBT tasarımları için BBT2-0 tekrar modelinde (%74.40) ve Optimal Custom tasarımında ise OPT.1-0 tekrar modelinde (%75.21) elde edildiği görülmüştür. En yüksek tutma kapasiteleri ise MKT, BBT ve Optimal Custom için sırasıyla MKT1-0 tekrar (34.75 mg/g), BBT7-5 tekrar (31.43 mg/g) ve OPT.7-5 tekrar (32.20 mg/g) tasarım modellerinde tespit edilmiştir. Bu tasarım modellerinde elde edilen deneysel koşullar karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.25’ de verilmiştir.

Tablo 4.25: Bakır (II) için RSM modellerinde en yüksek % verim ve tutma kapasitesinin karşılaştırması.

	% Giderim Verimi			Tutma kapasitesi (mg/g)		
	MKT5	BBT2	OPT.1	MKT1	BBT7	OPT.7
% verim	80.29	74.4	75.21	46.35	52.32	52.31
Tutma kapasitesi (mg/g)	18.66	21.53	21.09	34.75	31.43	32.20
Adsorban dozajı (g/L)	2.94	2.59	2.79	1.54	1.83	1.00
Başlangıç metal kons. (mg/L)	67.73	75.99	65.61	112.28	106.62	63.94
Temas süresi (dk.)	74.13	67.84	81.55	76.94	40.68	51.20
pH	4.7	4.51	3.12	3.97	3.40	4.45

Bakır (II) giderimi için oluşturulan ve en yüksek değerlerin yer aldığı Tablo 4.25 incelendiğinde, tüm tasarım modelleri içerisinde en yüksek giderim veriminin elde edildiği tasarımın MKT5-3 tekrarlı modeli (%80.29) olduğu görülmüştür. Bu modelde; adsorban dozajı, başlangıç metal konsantrasyonu, temas süresi, pH ve tutma kapasitesi değerleri sırasıyla 2.94 g/L, 67.73 mg/L, 74.13 dk, 4.74 ve 18.66 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bakır (II) giderimi için yapılan deneysel tasarım modelleri tutma kapasitesine göre değerlendirildiğinde en yüksek tutma kapasitesinin MKT1-0 tekrarlı tasarımda 34.75 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu tasarımda oluşan deneysel koşullar ise adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH ve giderim verimi değerleri için sırasıyla 1.54 g/L, 112.28 mg/L, 76.94 dk, 3.97 ve %46.35 olarak belirlenmiştir. MKT5-3 tekrar ve MKT1-0 tekrarlı tasarımın faktörleri incelendiğinde artan başlangıç konsantrasyonu miktarı ile birim adsorban başına tutulan kirletici miktarının da arttığı pH ve temas sürelerinin ise yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmüştür. Arıtma verileri karşılaştırıldığında beklendiği gibi adsorban dozajının azalmasına bağlı olarak giderim verimlerinin de azaldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla bu iki modelden en yüksek giderim veriminin elde edildiği MKT5-3 tekrarlı tasarım modelinin sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile bakır (II) gideriminde daha uygun olduğu söylenebilir.

Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile nikel (II) gideriminde deneysel tasarım olarak farklı bir yol izlenmiş ve deney tasarım modellerinin oluşturulma amaçlarına uygun olarak minimum deneyle optimum tasarım modelini oluşturmak için RSM yöntemlerinden yaygın olarak kullanılan BBT modeli uygulanmıştır. BBT-5 tekrarlı tasarım modelinin çıktıları Tablo 4.24’de verilmiştir. Nikel (II) giderimi için oluşturulan tasarım modeli sonuçlarına göre optimum

deneysel koşullar giderim verimi %28.54, tutma kapasitesi 17.99 mg/g, adsorban dozajı 3.46 g/L, başlangıç konsantrasyonu 153.87 mg/L, temas süresi 20.75 dk ve pH 3.20 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde adsorban olarak kullanılan nanoparçacığın sulardan nikel (II) giderimi için verimli olmadığı görülmüştür.

4.2.3. RSM Hesaplamaları ve Grafikleri

Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile bakır (II) giderimi için oluşturulan RSM deney tasarımı modellerinde programa girilen veriler ile analiz yapılarak her bir fonksiyon için istatistiksel parametreler hesaplanmıştır. Bakır (II) giderimi için en uygun olduğu düşünülen tasarım modeli olan MKT5 tablosunda görüldüğü üzere, kübik ya da yüksek dereceli polinomlarda ‘alias’ gözlenmektedir. Ayrıca, ‘Adjusted R_squared’, ‘Lack of Fit’, ‘Predicted R_squared’ gibi fonksiyonları da kullanılmıştır. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’ de RSM için Design Expert 11.0 programına MKT5 deneysel tasarım verileri girildikten sonra üç boyutlu grafikleri elde etmek için yapılan hesaplamaların program çıktıları verilmiştir.

Warning: The Cubic model is aliased. ?

Fit Summary

Response 1: %removal

a)

Source	Sequential p-value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	< 0.0001		0,9128	0,8793	Suggested
2FI	0,2650		0,9219	0,7825	
Quadratic	0,3251		0,9273	0,7796	
Cubic	0,1736		0,9663	0,0801	Aliased

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

b)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Mean vs Total	82612,68	1	82612,68			
Linear vs Mean	6850,09	4	1712,52	69,05	< 0.0001	Suggested
2FI vs Linear	190,10	6	31,68	1,43	0,2650	
Quadratic vs 2FI	107,39	4	26,85	1,30	0,3251	
Cubic vs Quadratic	209,73	8	26,22	2,73	0,1736	Aliased
Residual	38,40	4	9,60			
Total	90008,39	27	3333,64			

Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Model Summary Statistics

c)

Source	Std. Dev.	R ²	Adjusted R ²	Predicted R ²	PRESS	
Linear	4,98	0,9262	0,9128	0,8793	892,50	Suggested
2FI	4,71	0,9519	0,9219	0,7825	1608,76	
Quadratic	4,55	0,9664	0,9273	0,7796	1629,86	
Cubic	3,10	0,9948	0,9663	0,0801	6803,69	Aliased

Focus on the model maximizing the **Adjusted R²** and the **Predicted R²**.

Lack of Fit Tests

d)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Linear	545,62	20	27,28			
2FI	355,52	14	25,39			
Quadratic	248,13	10	24,81			
Cubic	38,40	2	19,20			
Pure Error	0,0000	2	0,0000			

The selected model should have insignificant lack-of-fit.

Şekil 4.4: Design Expert 11.0 tarafından önerilen tasarıma ait istatistiksel hesaplamalar (a, b, c, d).

ANOVA for Linear model

Response 1: %removal

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	6850,09	4	1712,52	69,05	< 0.0001	significant
A-adsorbent dosage(d)	4324,50	1	4324,50	174,37	< 0.0001	
B-initial conc.(Co)	2147,31	1	2147,31	86,58	< 0.0001	
C-time	378,13	1	378,13	15,25	0,0008	
D-pH	0,1606	1	0,1606	0,0065	0,9366	
Residual	545,62	22	24,80			
Lack of Fit	545,62	20	27,28			
Pure Error	0,0000	2	0,0000			
Cor Total	7395,71	26				

Coefficients in Terms of Coded Factors

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	55,31	1	0,9584	53,33	57,30	
A-adsorbent dosage(d)	15,50	1	1,17	13,07	17,93	1,0000
B-initial conc.(Co)	-10,92	1	1,17	-13,36	-8,49	1,0000
C-time	4,58	1	1,17	2,15	7,02	1,0000
D-pH	0,0944	1	1,17	-2,34	2,53	1,0000

Final Equation in Terms of Actual Factors

%removal	=	%removal	=
+55,31		+47,53704	
+15,50 * A		+15,50000 * adsorbent dosage(d)	
-10,92 * B		-0,364074 * initial conc.(Co)	
+4,58 * C		+0,152778 * time	
+0,0944 * D		+0,094444 * pH	

Şekil 4.5: Design Expert 11.0 tarafından önerilen tasarıma ait lineer fonksiyon parametreleri ve veriler (a, b, c).

Adsorpsiyon verimi (%) için cevaplar ve faktörler arasındaki ilişki, hesaplamalar sonucu ortaya çıkan fonksiyonla saptanabilir. Değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren regresyon denklemi aşağıda verilmiştir:

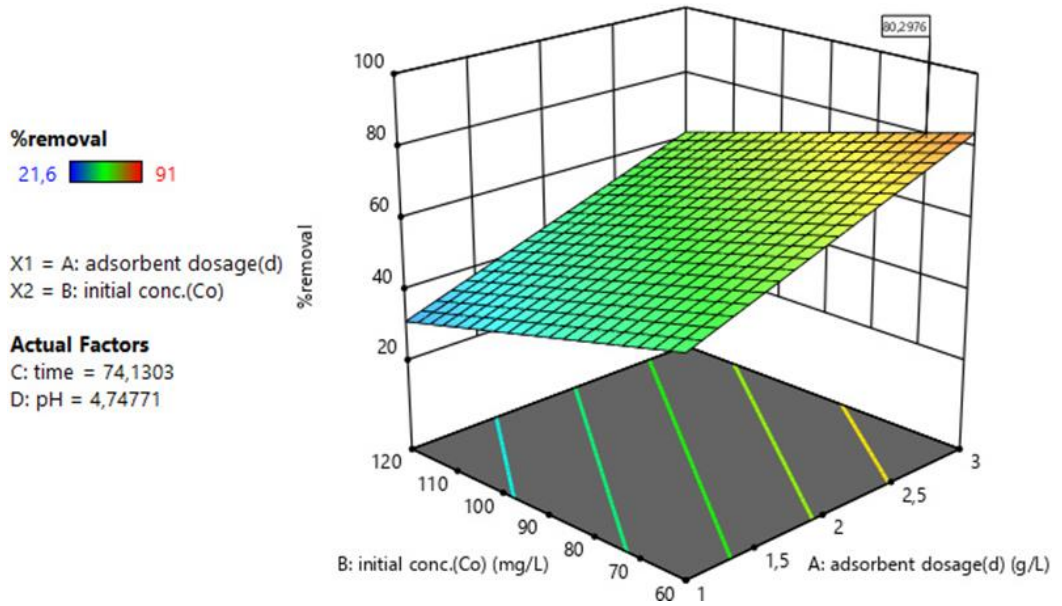
$$y_1 = +55,31 + 15,5 * A - 10,92 * B + 4,58 * C + 0,0944 * D \quad (4.2)$$

Burada, y_1 = adsorpsiyon verimi, A= adsorban dozajı (g/L), B= başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L), C= temas süresi (dk.) ve D= pH değerlerini ifade eder.

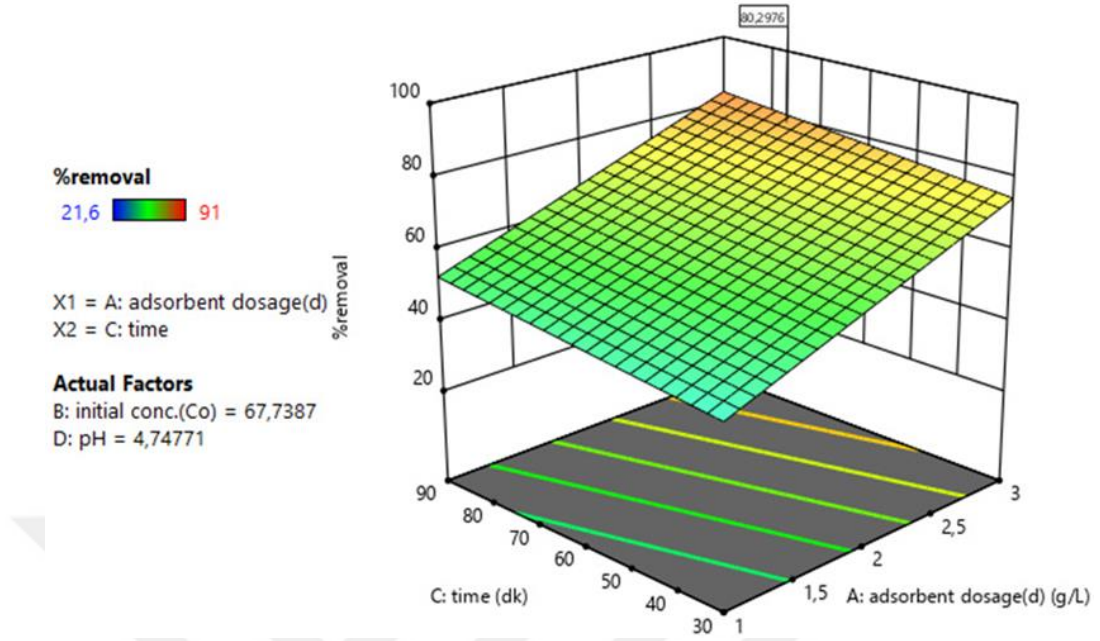
Hesaplanan her bir parametrenin önem derecesi, o parametreye ait Tablo 4.5’de verilen ‘F-Value’ ve ‘p_Value’ değerlerinden belirlenmiştir. ‘F-Value’ arttıkça ‘p_Value’ azaldıkça

parametrenin verim üzerindeki önemi de artar. Dolayısıyla adsorpsiyon verimini ve tutma kapasitesini en çok etkileyen faktörler; adsorpsiyon dozajı ve başlangıç konsantrasyonudur. İncelenen parametrelerin ve birbirleriyle olan etkileşimi ANOVA tablosundaki 'p_Value' değeri ile belirlenmektedir. ANOVA tablosundaki tüm terimlerin 'p_Value<0.005' kriterleri sağlaması, verilerin istatistiksel olarak geçerli olduğu anlaşılmaktadır. Modeldeki varyasyon miktarının bir ölçümü olan R^2 ve modeldeki değişim miktarı ölçümünü düzeltilmiş terimler ile ifadesini sağlayan R^2_{adj} değerlerinin oldukça yüksek ve yakın olması seçilen modelin uyumunu gösterir.

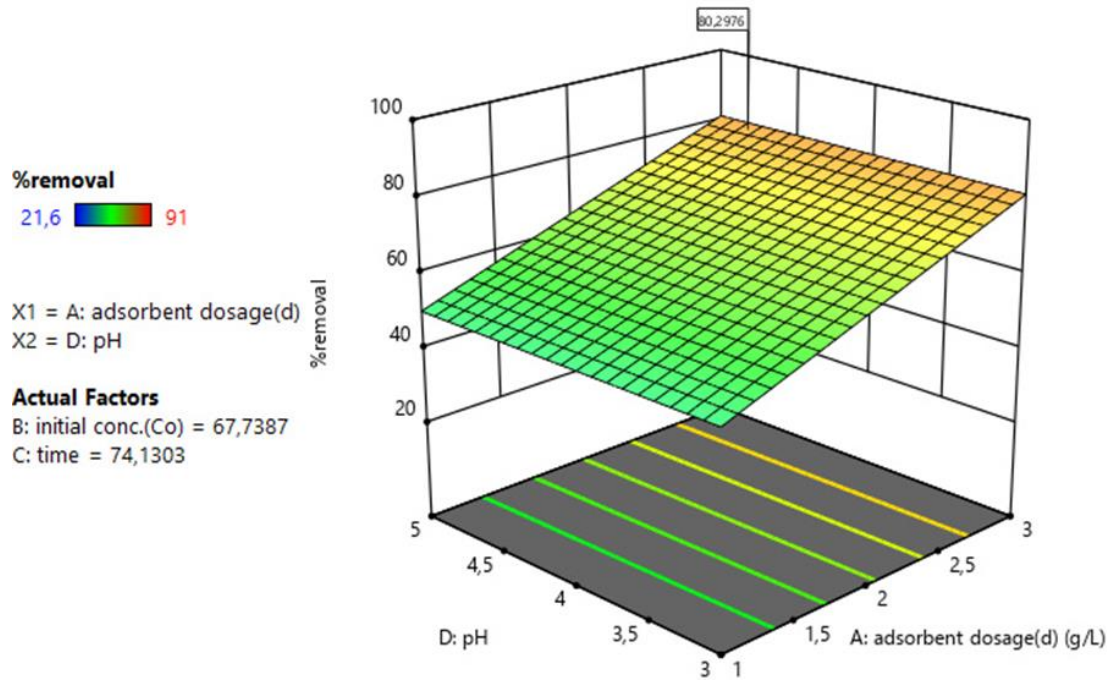
Bakır (II) ve nikel (II) giderim çalışmaları için belirlenen uygun modellerden elde edilen ve adsorpsiyon verimi ve tutma kapasitesi için oluşturulan üç boyutlu grafikleri Şekil 4.6 ile Şekil 4.29 arasında verilmiştir.



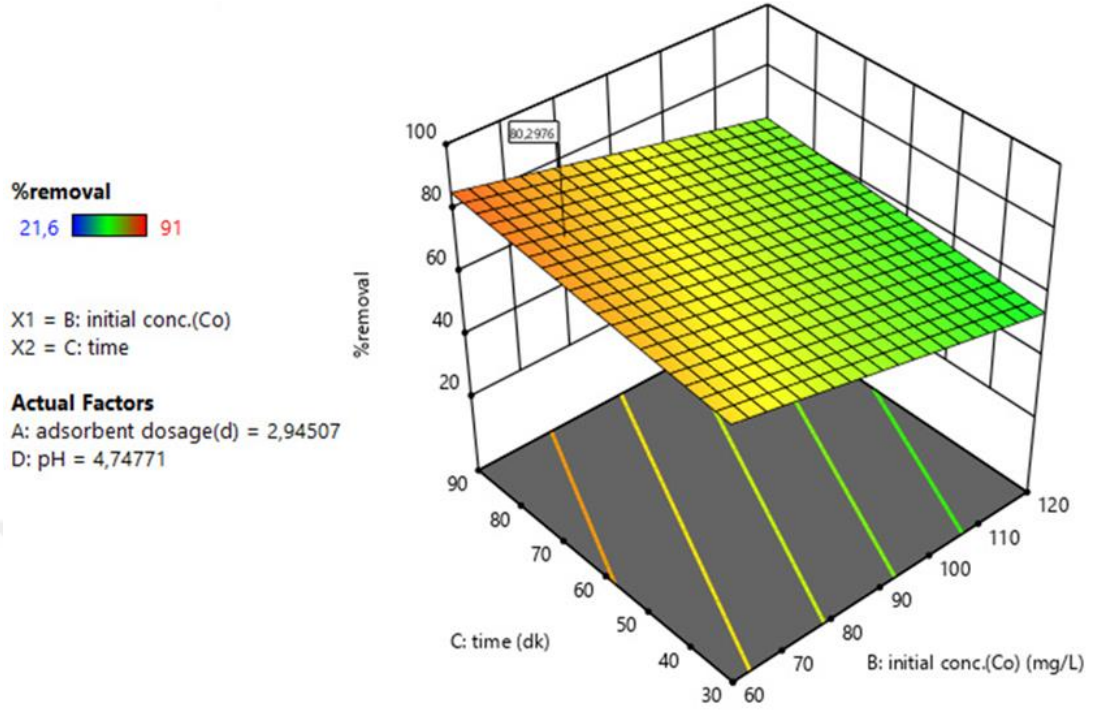
Şekil 4.6: Bakır (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).



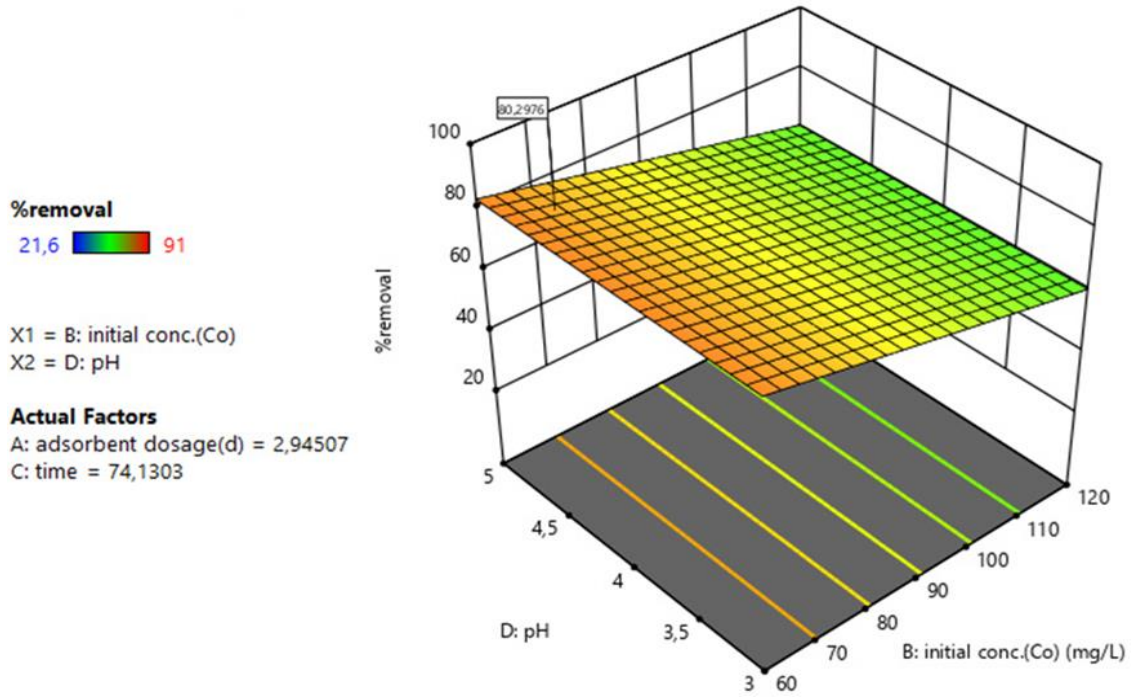
Şekil 4.7: Bakır (II) için Temas süresi-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).



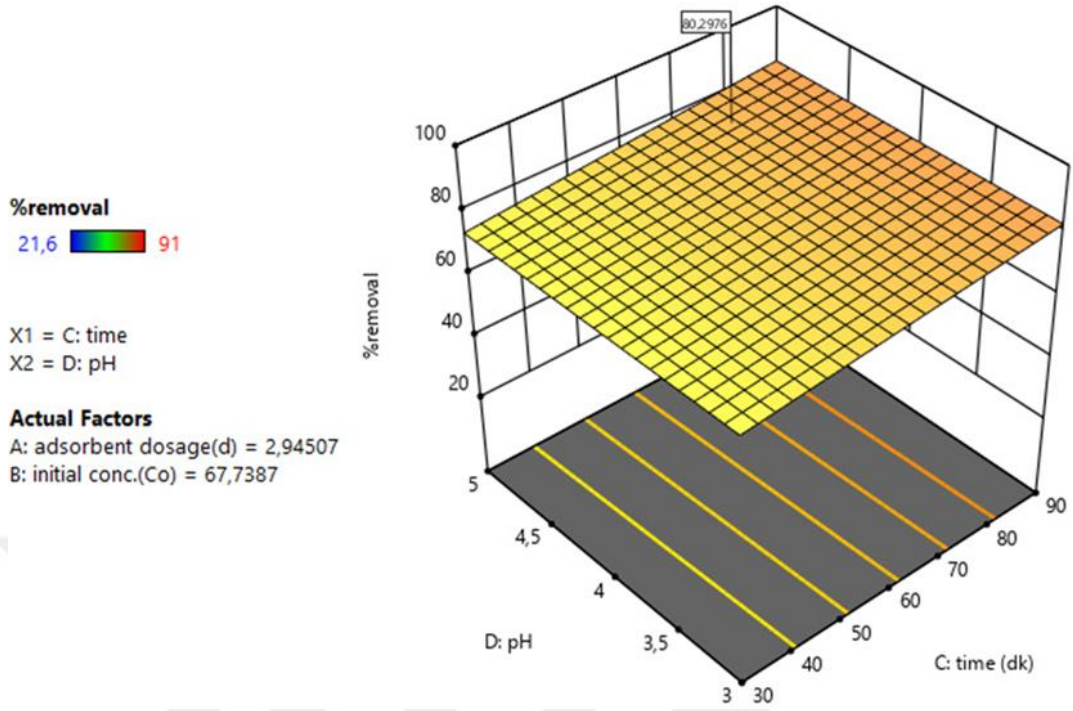
Şekil 4.8: Bakır (II) için pH-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).



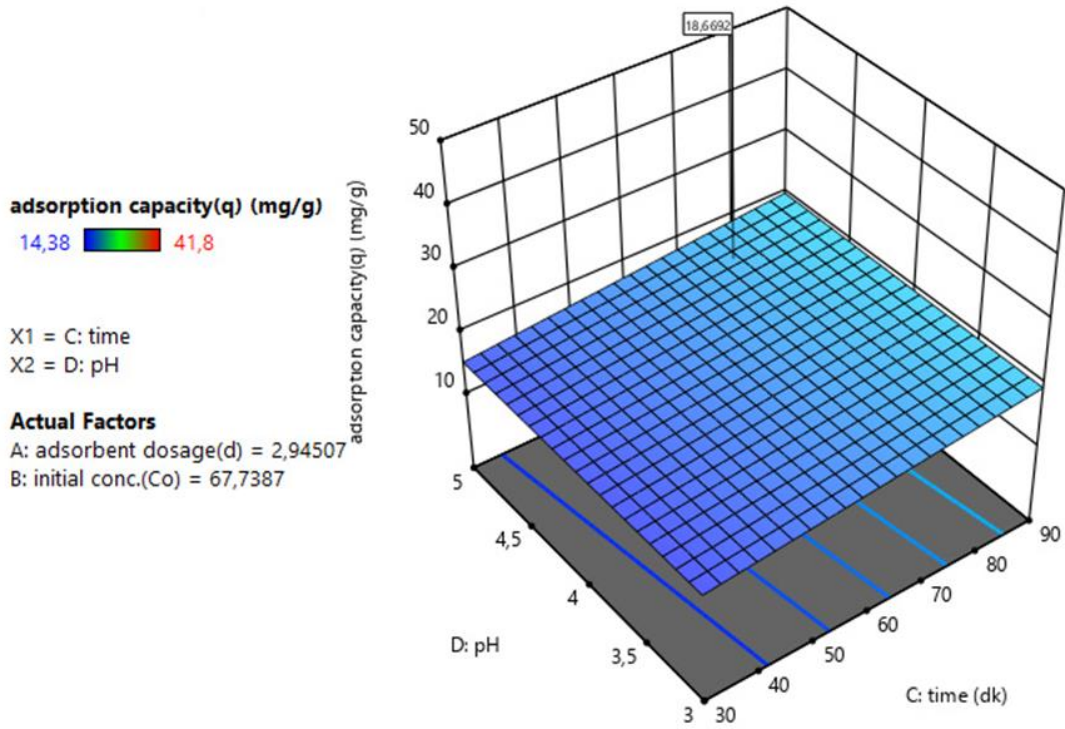
Şekil 4.9: Bakır (II) için Temas süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).



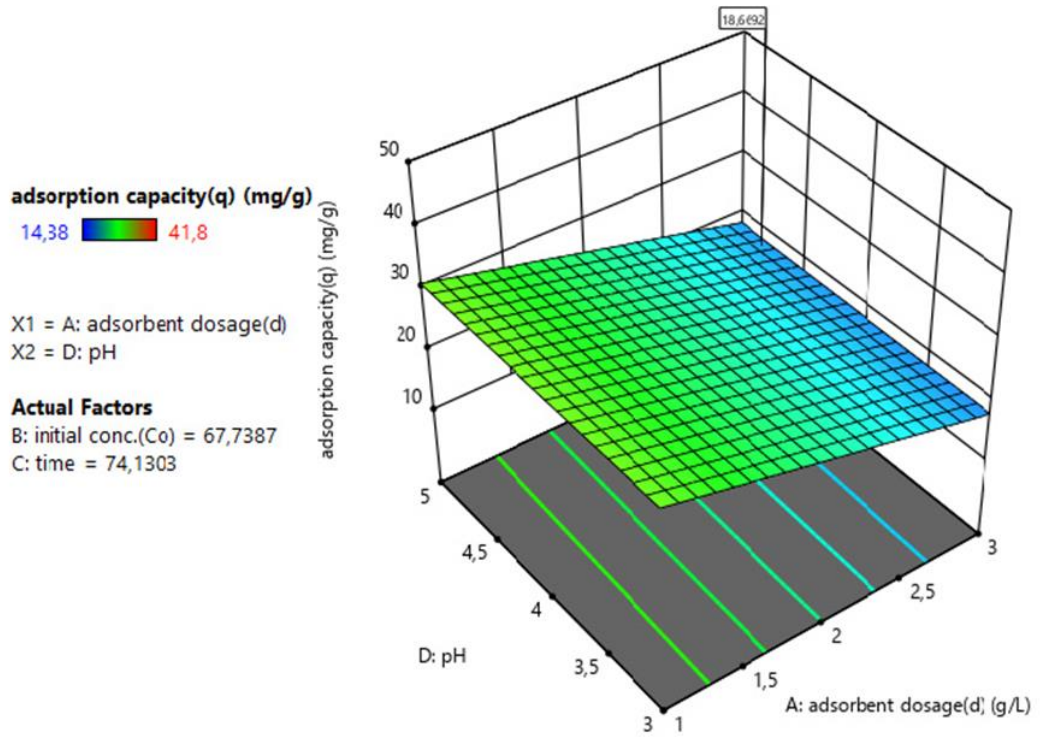
Şekil 4.10: Bakır (II) için pH-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).



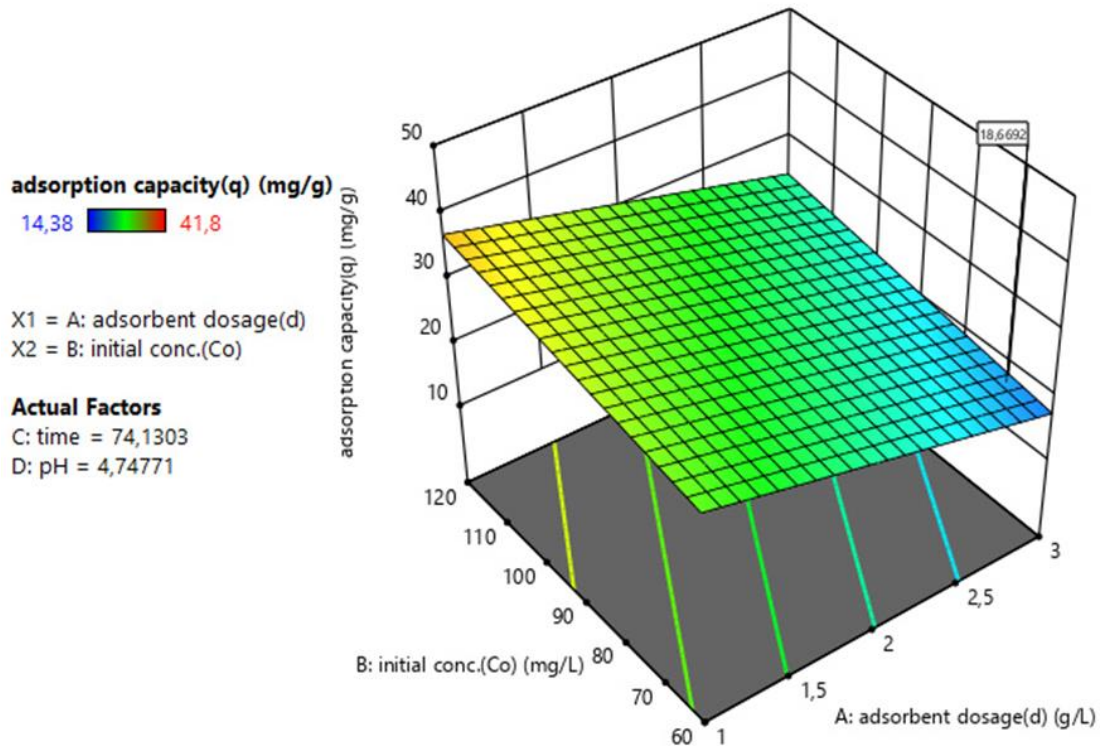
Şekil 4.11: Bakır (II) için pH-Temas süresi değişkenlerine göre giderim verimi (MKT5).



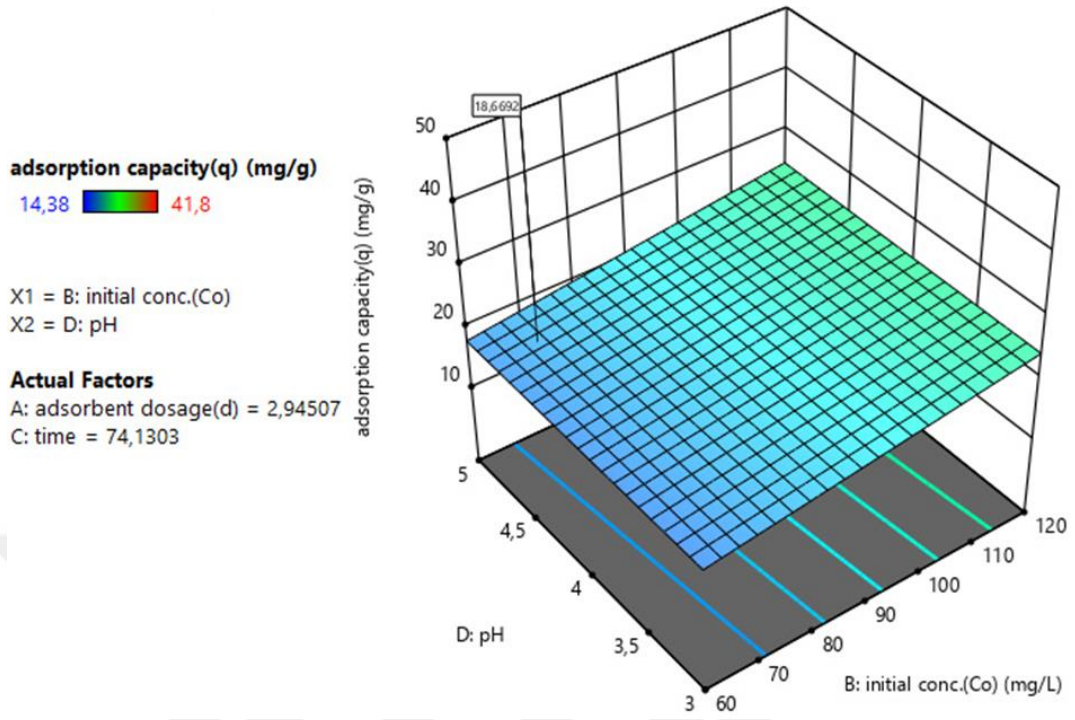
Şekil 4.12: Bakır (II) için pH-Temas süresi değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).



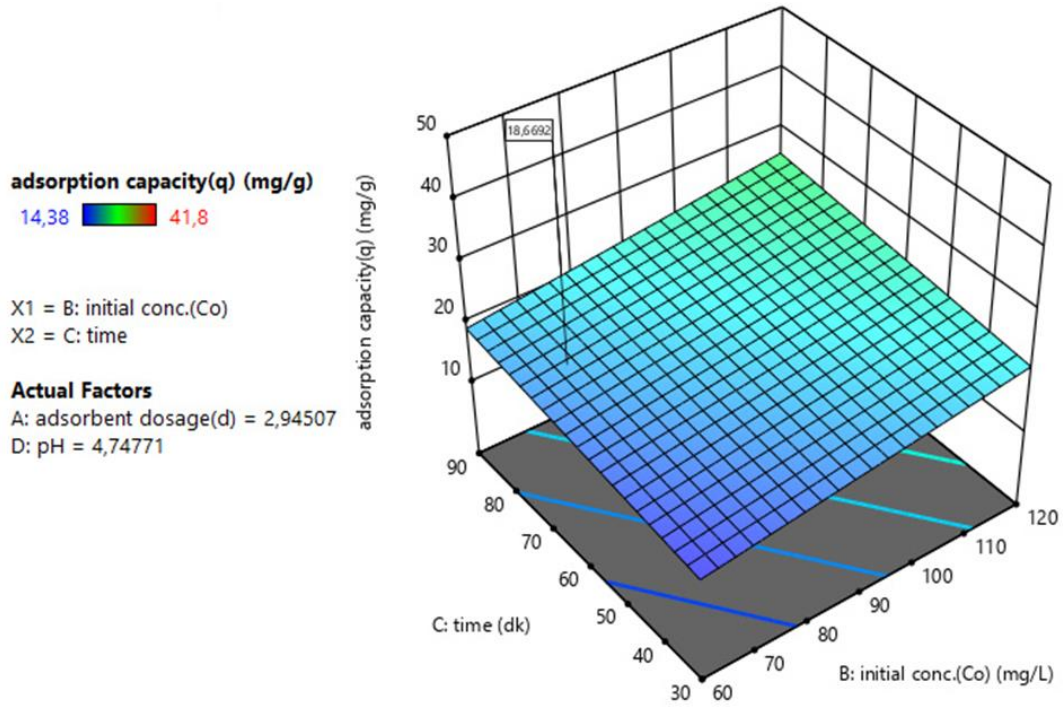
Şekil 4.13: Bakır (II) için pH-Adsorban dozaj değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).



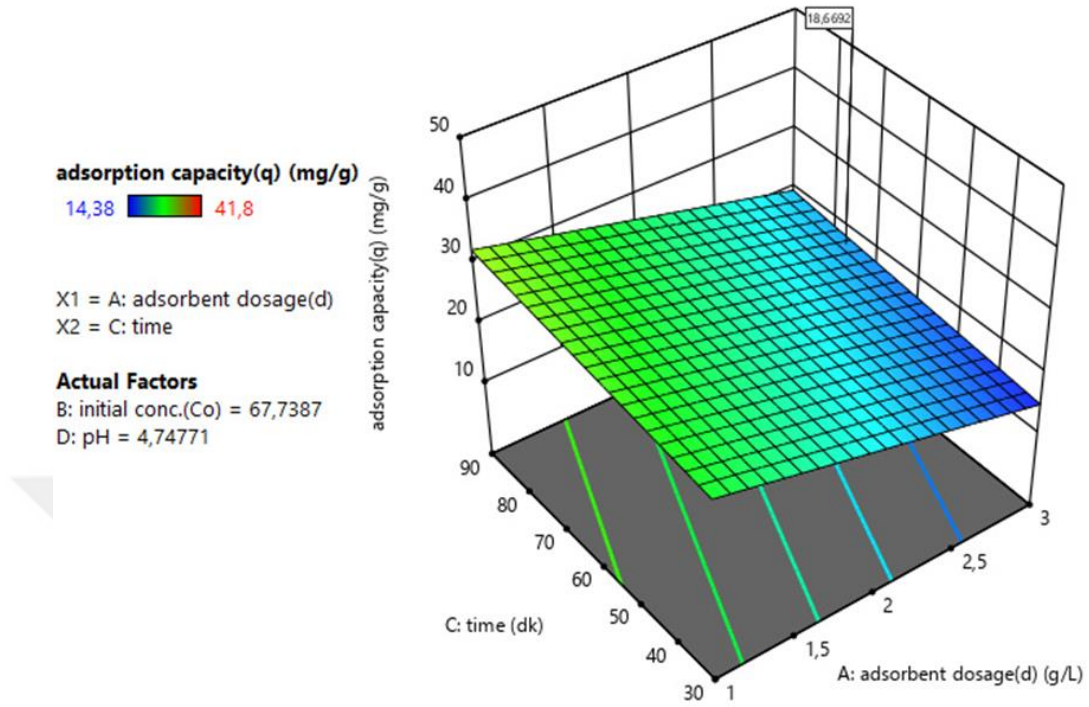
Şekil 4.14: Bakır (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).



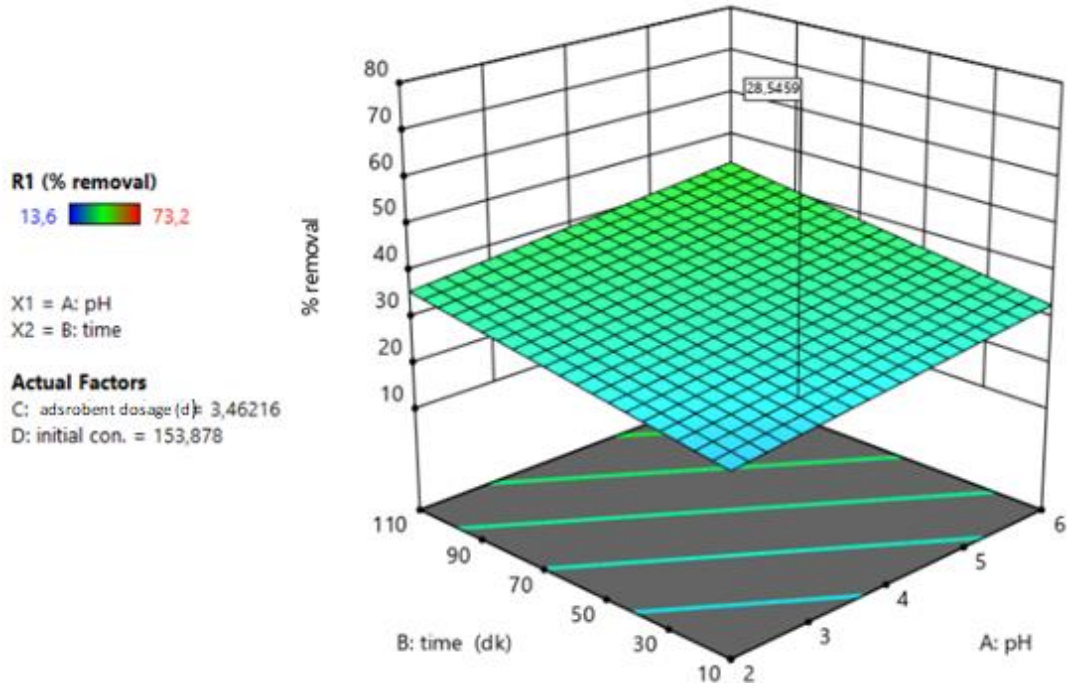
Şekil 4.15: Bakır (II) için pH-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).



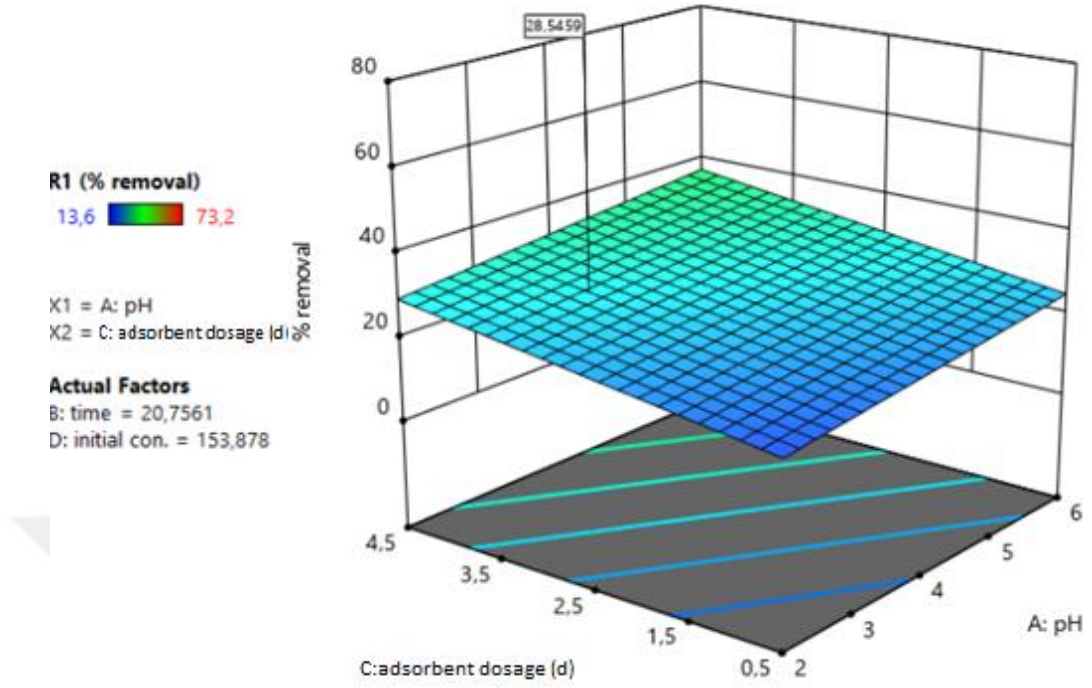
Şekil 4.16: Bakır (II) için Temas süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).



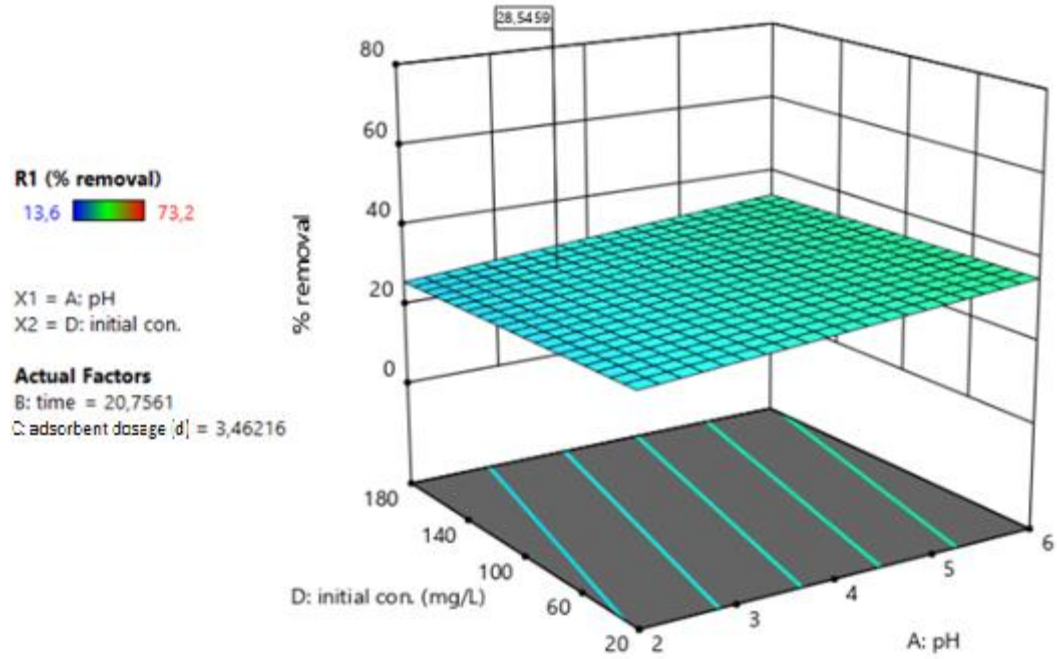
Şekil 4.17: Bakır (II) için Temas süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu değişkenlerine göre tutma kapasitesi (MKT5).



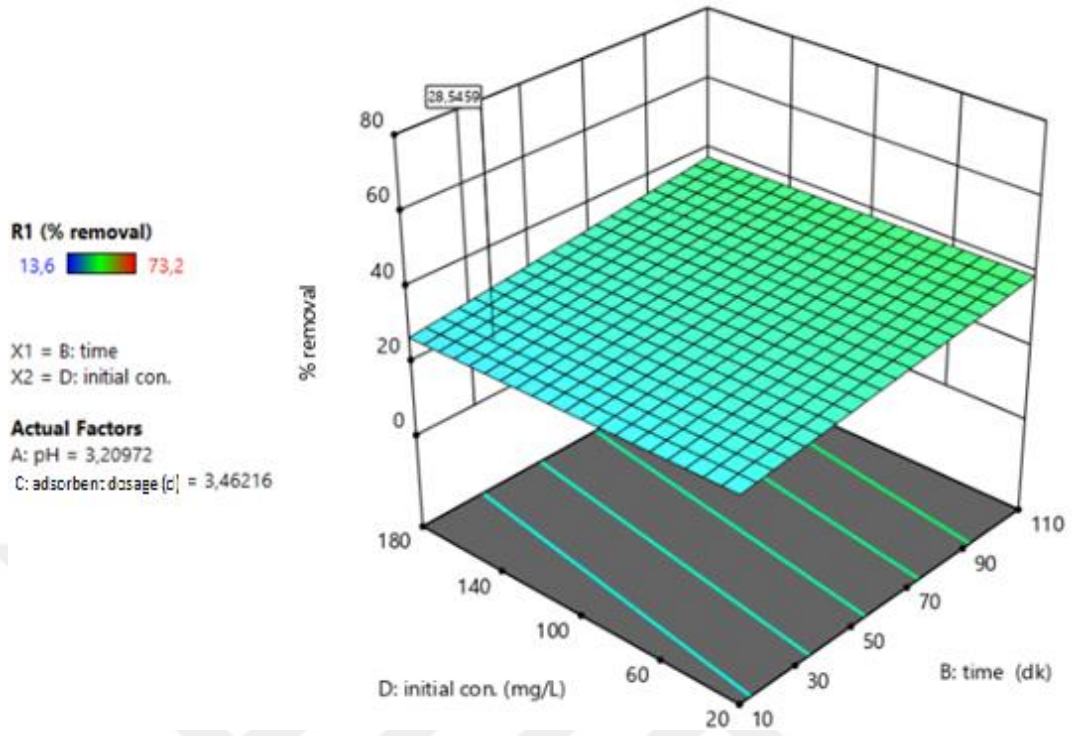
Şekil 4.18: Nikel (II) için Temas süresi-pH değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).



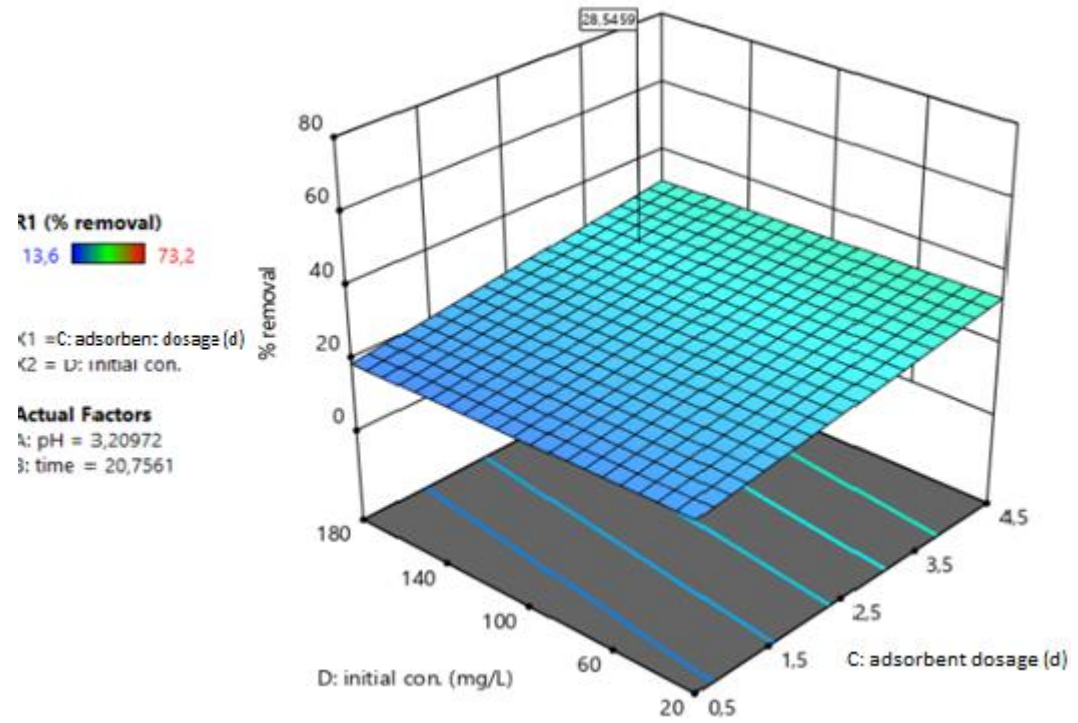
Şekil 4.19: Nikel (II) için Adsorban dozaj-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).



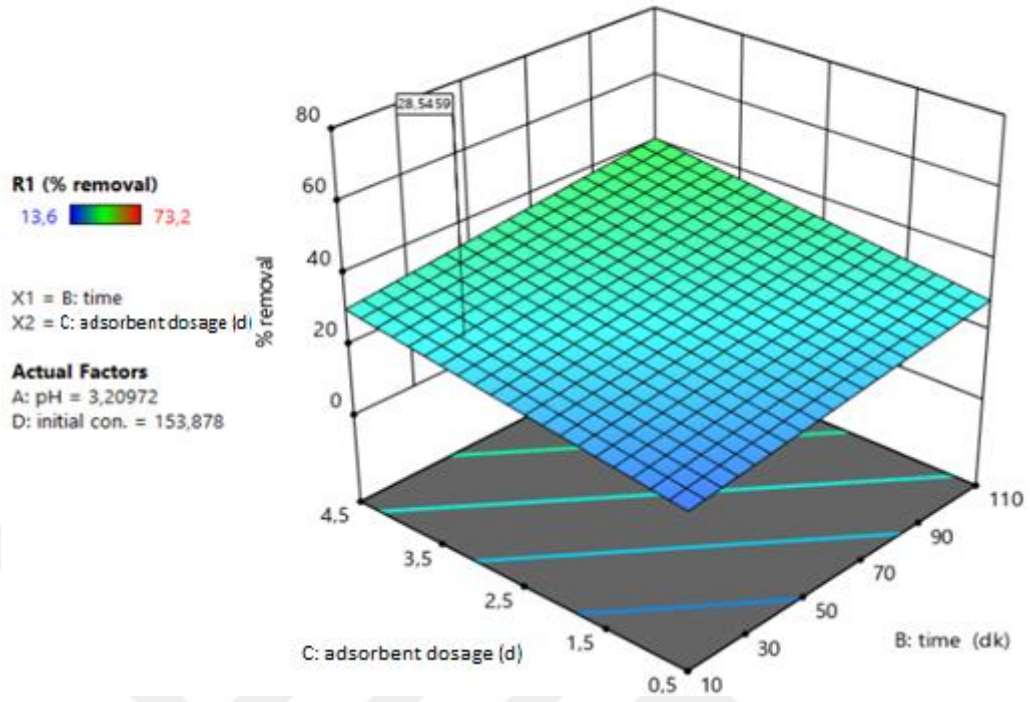
Şekil 4.20: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-pH değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).



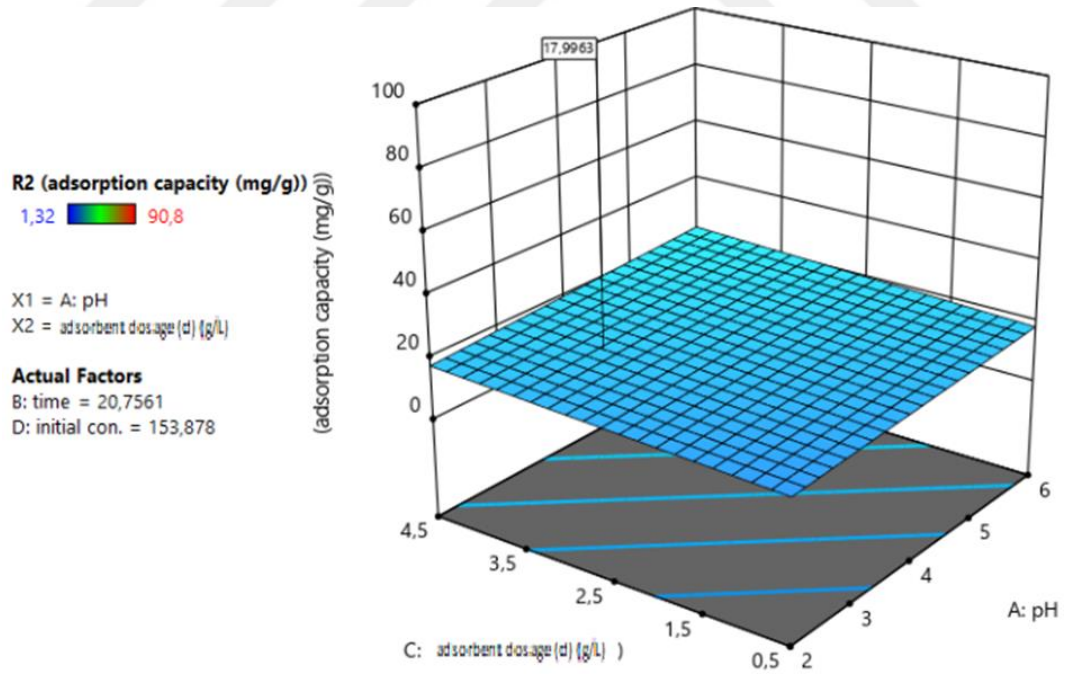
Şekil 4.21: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Temas süresi değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).



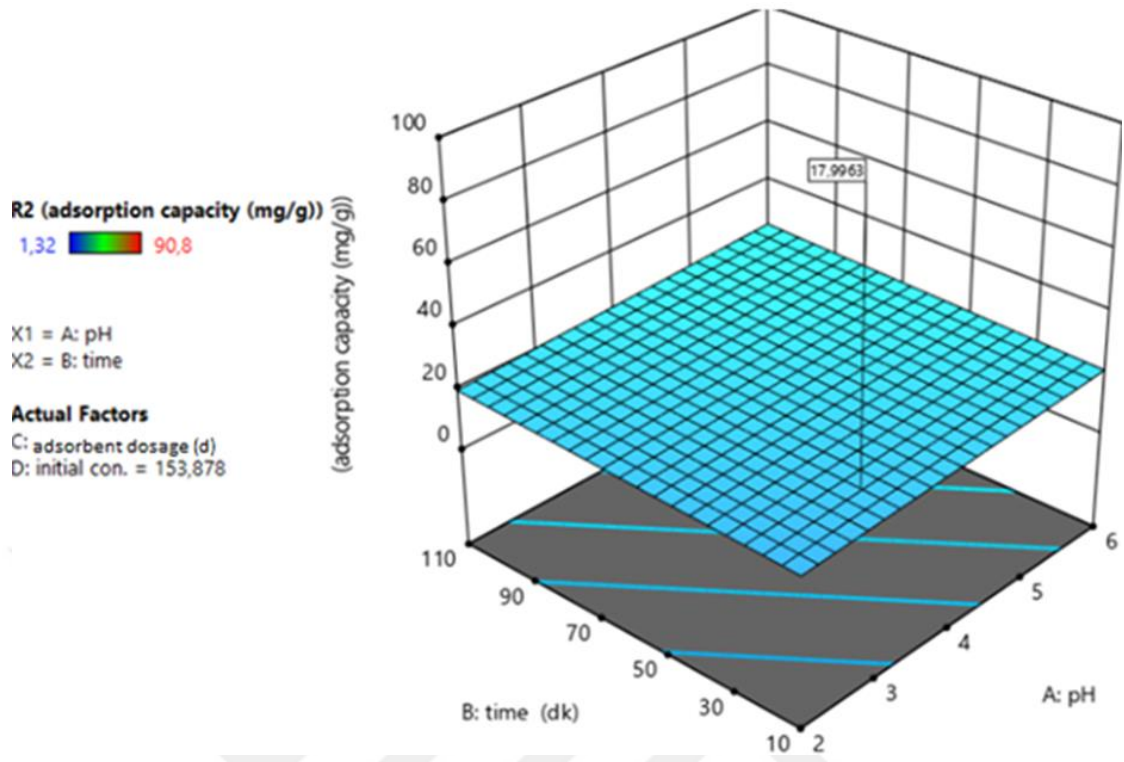
Şekil 4.22: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).



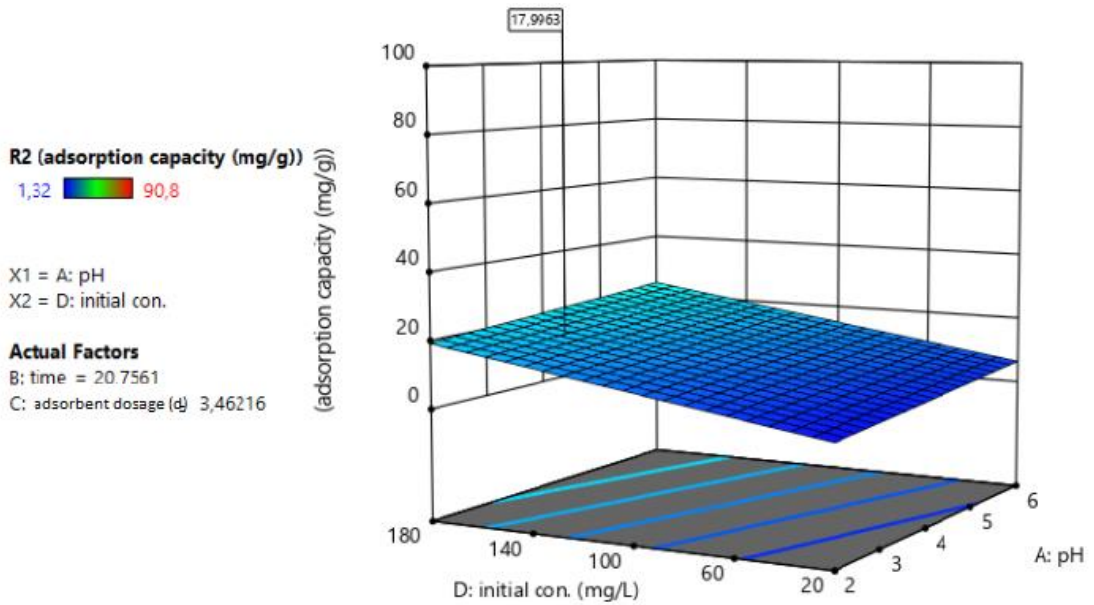
Şekil 4.23: Nikel (II) için Adsorban dozaj-Temas süresi değişkenlerine göre giderim verimi (BBT).



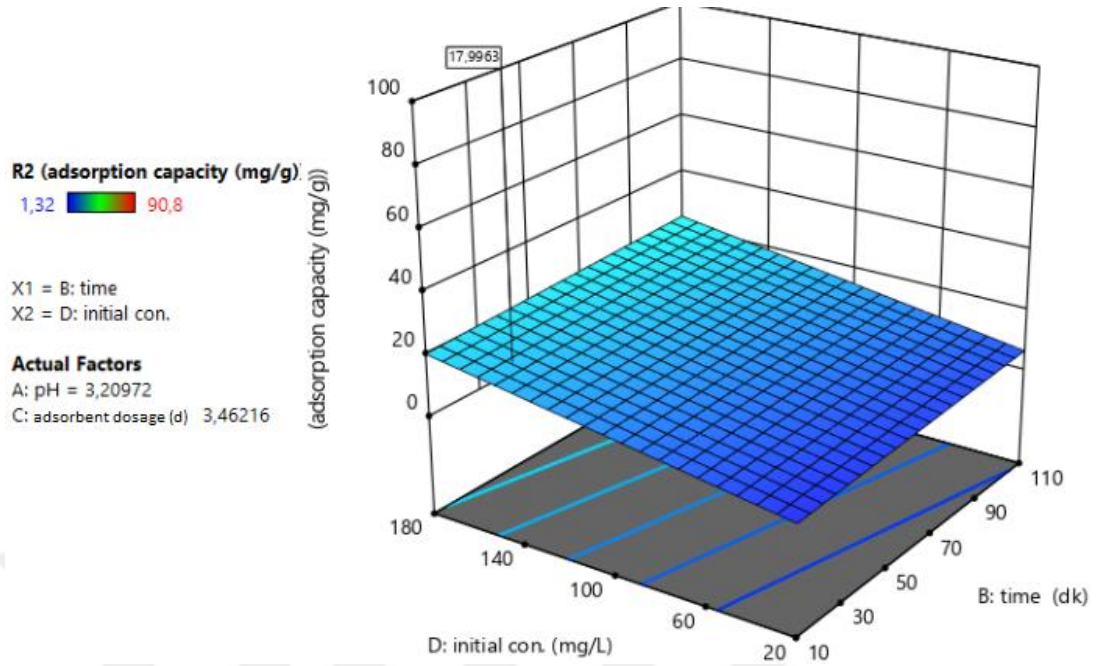
Şekil 4.24: Nikel (II) için Adsorban dozaj-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).



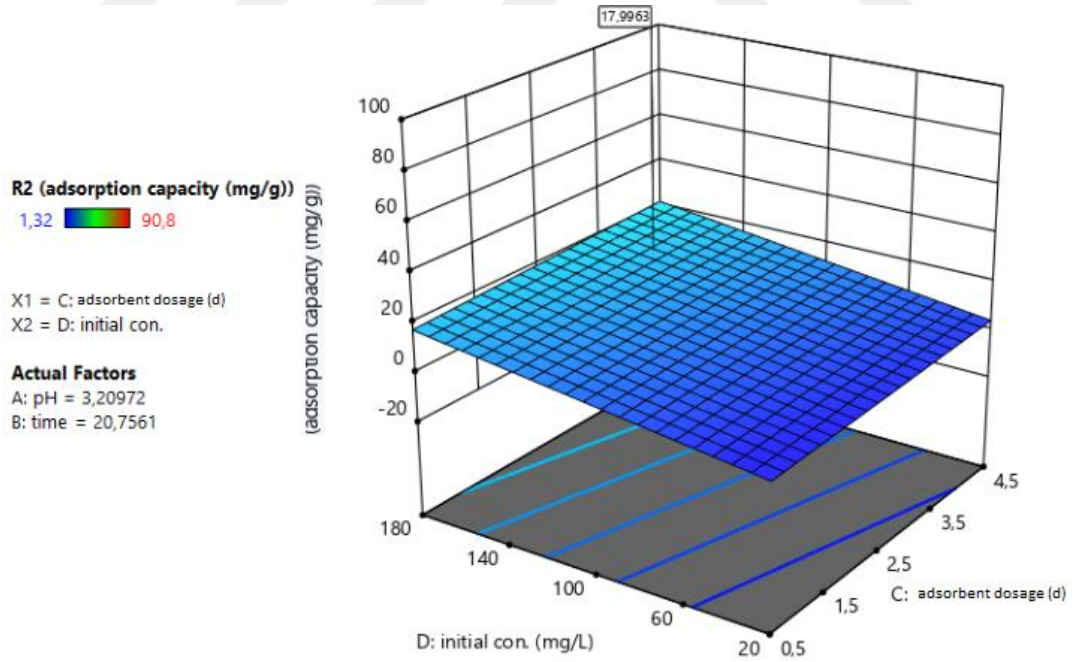
Şekil 4.25: Nikel (II) için Temas süresi-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).



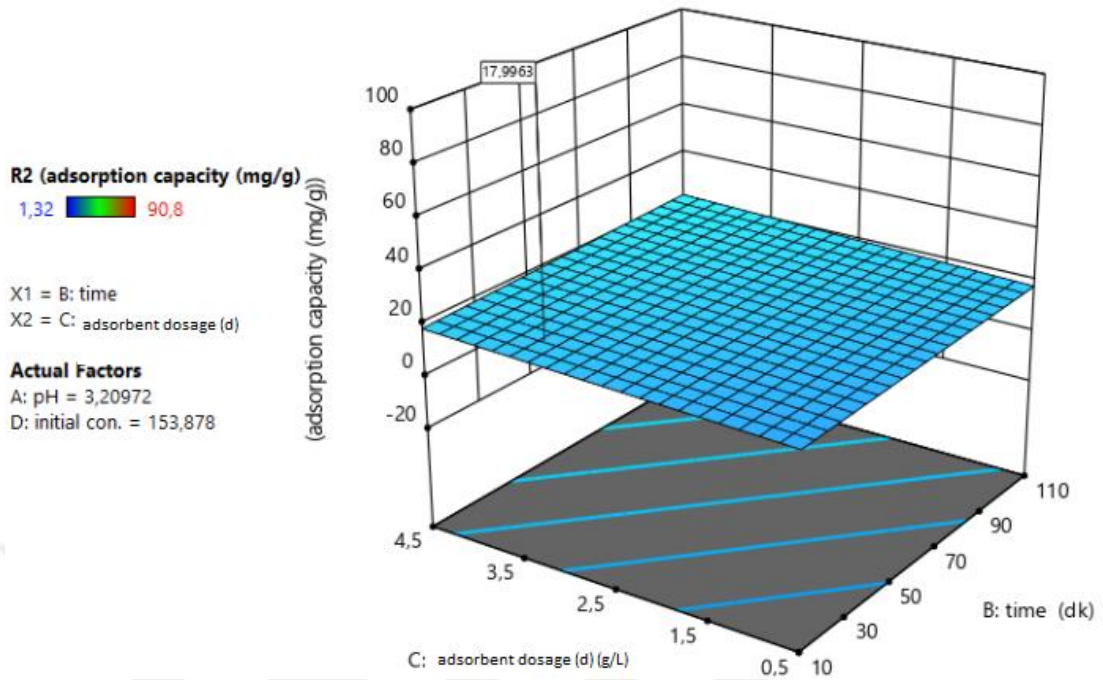
Şekil 4.26: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-pH değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).



Şekil 4.27: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Temas süresi değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).



Şekil 4.28: Nikel (II) için Başlangıç metal konsantrasyonu-Adsorban dozaj değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).

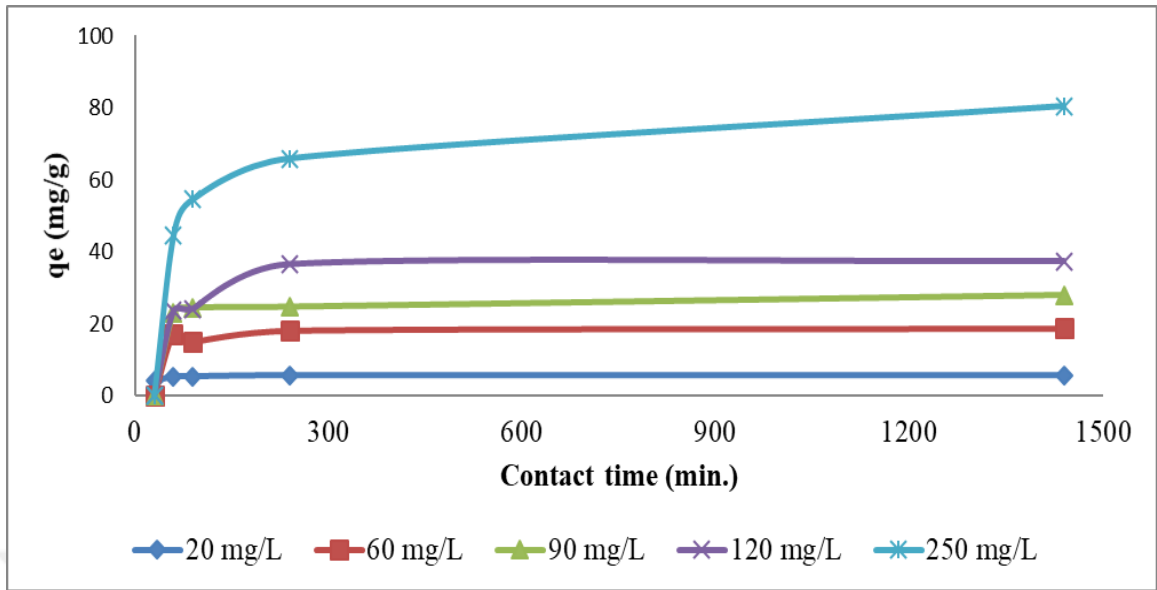


Şekil 4.29: Nikel (II) için Adsorban dozaj-Temas süresi değişkenlerine göre tutma kapasitesi (BBT).

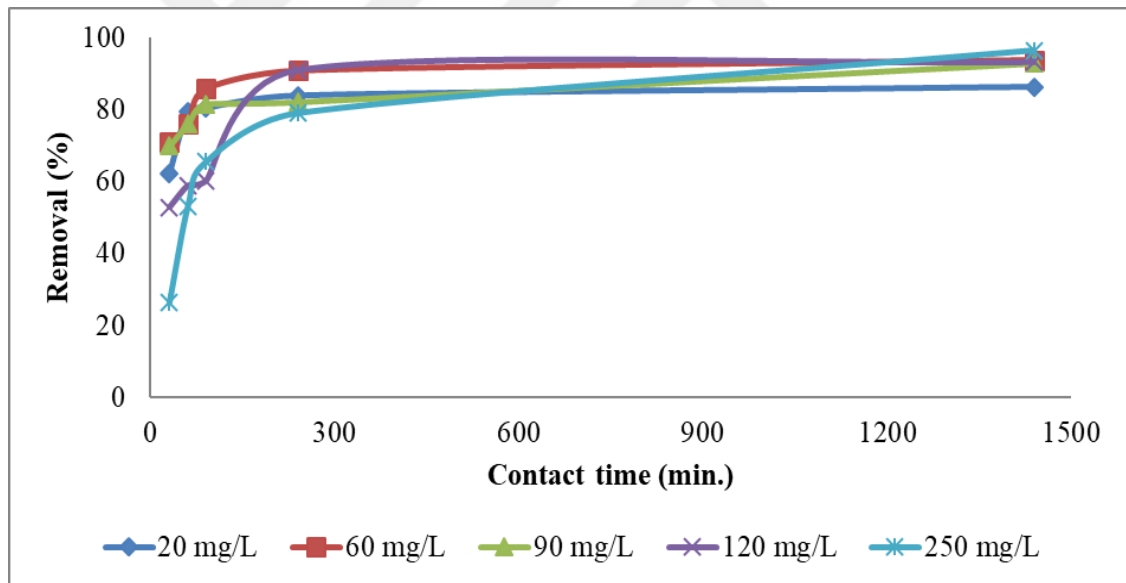
4.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ

4.3.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılır. Bu çalışmada, bakır (II) adsorpsiyon izoterm modellerini oluşturabilmek için başlangıç metal konsantrasyon değerleri 20, 60, 90, 120, 250 mg/L olan çözeltilerle çalışmalar yapılmıştır. Her bir başlangıç metal konsantrasyonu için 30, 60, 90, 240 ve 1440 dakika temas sürelerinde elde edilen giderim verimleri ve tutma kapasitesinin grafiği Şekil 4.30-4.31 de verilmiştir. Şekil 4.30 ve 4.31 değerlendirildiğinde ilk 90 dakika içerisinde giderim verimi ve tutma kapasitesinin arttığı 90 dakikadan sonra ise çok fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Buna göre sucul ortamlardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacık ile Cu (II) adsorpsiyonunun 90 dakikalık temas süresi içerisinde dengeye geldiği söylenebilir.



Şekil 4.30: Co_{0.1}Zn_{0.9}O nanoparçacığının temas süresine bağlı değişim grafiği.

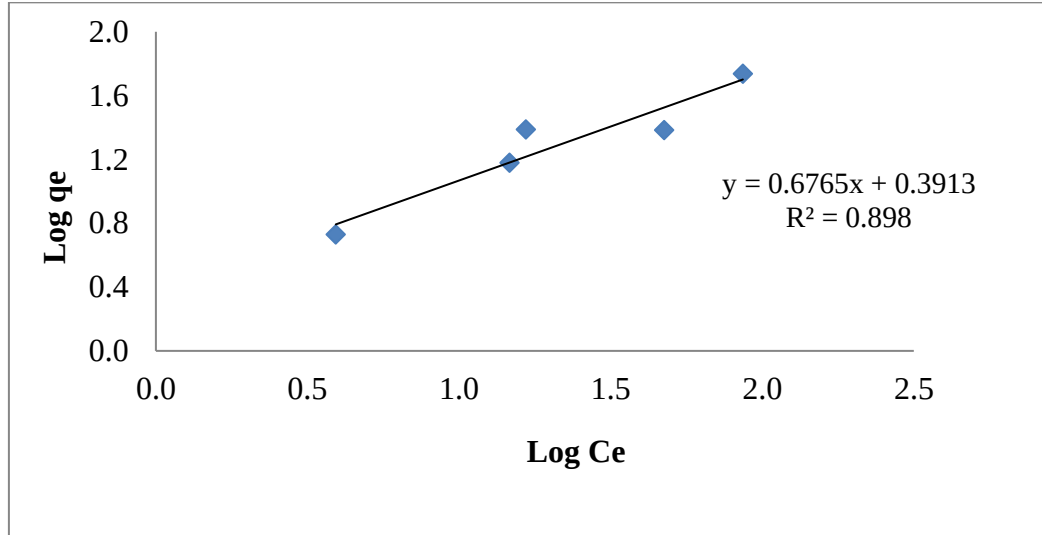


Şekil 4.31: Bakır (II) giderim veriminin temas süresine bağlı değişim grafiği.

Bu çalışmada; Co_{0.1}Zn_{0.9}O nanoparçacığı ile bakır (II) adsorpsiyon verileri Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Elovich izoterm denklemlerine uygulanmıştır. İzoterm sabitleri ve R² değerleri formül ve grafik eğrileri ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu ortaya çıkan değerler Tablo 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.26: Bakır (II) için Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c), Dubinin-Radushkevich (d) ve Elovich (e) izoterm parametreleri (pH=4, d=3g/L, t=90dk).

a)	Langmuir			b)	Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2		K_f (mg/g)	n	R^2
	77.52	0.01718	0.585		2.4620	1.4781	0.898
c)	Temkin			d)	Dubinin-Radushkevich		
	K_T (L/mg)	b	R^2		q_d (mg/g)	E (L/mg)	R^2
	0.2916	180.818	0.883		28.657	912.87	0.60
e)	Elovich						
	q_m (mg/g)	K_e	R^2				
	68.4931	1.004	0.133				



Şekil 4.32: Freundlich izotermi grafiği.

Adsorpsiyon işleminde R^2 değerinin bire çok yakın olmasına göre izoterm uygunluğuna karar verilir. Freundlich izotermiinde R^2 değeri 0.898'dir. Bu çalışmanın Freundlich izoterm modeline

uygun olduğu görülmüştür. Bakır gideriminde Freundlich izoterminin uygunluk göstermesi bakır (II) adsorpsiyonu için yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin görev aldığını göstermektedir ve adsorbe edilen moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayılmaktadır.

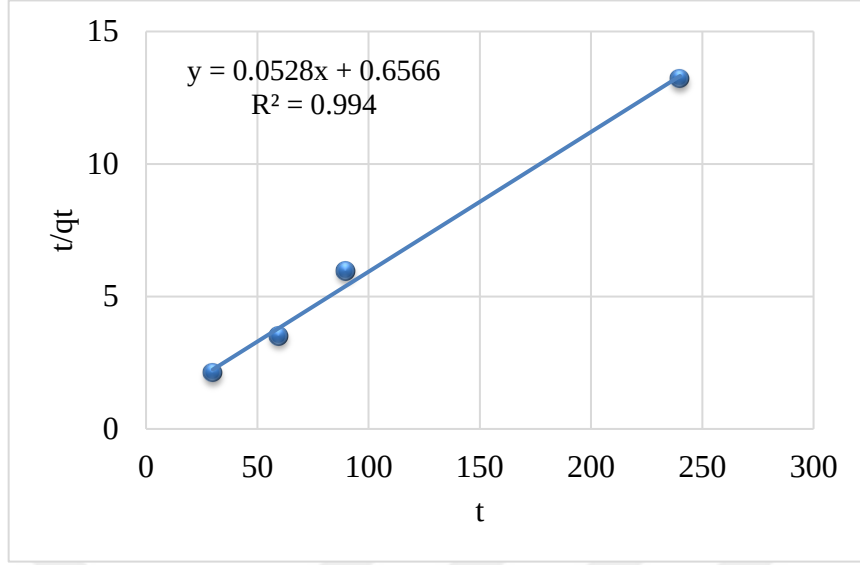
Ayrıca, K_f ve n değerleri Freundlich izoterminde, sırasıyla Tablo 4.26 ve Şekil 4.32'de verilen parametreler ve izoterm grafiği, adsorban / adsorbat sisteminin ve adsorpsiyon sisteminin uygunluğu hakkında bilgi verir. $n < 1$ ise, adsorpsiyon sistemi daha heterojendir ve adsorpsiyon yüksek konsantrasyonlarda daha verimlidir. n birliğe eşitse, adsorpsiyon doğrusaldır. $n > 1$ olduğunda, bu sistemin düşük konsantrasyonlarda daha verimli olduğunu gösterir. Sistemin n değerinin birden büyük olması adsorplanma işleminin iyi olduğunu gösterir.

4.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada bakırın (II) $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için pseudo first order ve pseudo second order kinetik modelleri göz önünde bulundurulmuştur. Kinetik modellerden elde edilen parametreler ve R^2 değerleri Tablo 4.27'de verilmiştir. Tablo 4.27'de de görüleceği gibi, bakır (II) giderimi için pseudo second order (ikinci dereceden) modelinden hesaplanan korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.994$) pseudo first order modelinden hesaplanan korelasyon katsayısından daha yüksek elde edilmiştir. Ayrıca, bu modelden elde edilen $q_{e,cal}$ değeri ile deneysel olarak elde edilen $q_{e,exp}$ değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Pseudo second order kinetik modelin grafiği Şekil 4.33'de gösterilmiştir.

Tablo 4.27: Bakır (II) adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.

Pseudo first order				Pseudo second order			
R^2	k_1	$q_{e,cal}$	$q_{e,exp}$	R^2	k_2	$q_{e,cal}$	$q_{e,exp}$
0.7687	0.0087	5.018	18.76	0.9941	0.0042	18.93	18.76



Şekil 4.33: Pseudo second order kinetik modelinin t/q nin zamana karşı eğim grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Endüstrinin gelişimine paralel olarak sanayide kullanılan ağır metal miktarları ve çeşitleri de artmıştır. Bu kullanım artışına bağlı olarak endüstriyel atıksularda bulunan, çevre ve insan sağlığı açısından önemli riskler oluşturan ağır metallerin miktarları da artmıştır. Arıtılmadan deşarj edilen atıksularda bulunan ağır metallerin insan ve canlı sağlığı üzerine birçok zararları olması sebebiyle, sulardan etkili arıtma (giderim) yöntemleri ile arıtılması gerekmektedir. Bu çalışmada, sulardan ağır metal (bakır (II) ve nikel (II)) gideriminde etkin yöntemlerden olan adsorpsiyon yöntemi ile deneysel çalışmaların minimizasyonu için son yıllarda yaygın olarak kullanılan Response Surface Methodology (RSM) yöntemi (deneysel tasarım için) kullanılmıştır. RSM deneysel çalışmalarda deney sayısını azaltarak zamandan tasarruf etmek ve maliyeti düşürmek için kullanılan bir deneysel tasarım metodudur. RSM yöntemi Design Expert 11.0 programı kullanılarak oluşturulmuş ve RSM yöntemi içinde yer alan 3 farklı model için toplam 23 adet tasarım modeli elde edilmiştir. Koşullarını bu tasarım modellerinin oluşturduğu toplam 114 adet deneysel çalışma yapılmıştır. Ayrıca, bu çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda adsorban olarak hidrotermal yöntemle sentezlenen $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı kullanılmıştır.

Sulardan bakır (II) ve nikel (II) giderimine adsorban dozajının, başlangıç metal konsantrasyonunun, temas süresinin ve pH'ın etkisi incelendiği bu çalışmada; bakır (II) giderimi için adsorban dozajı olarak 1,2 ve 3 g/L, başlangıç konsantrasyonu için 20, 60, 90,120 ve 250 mg/L, temas süresi için 30-60-90-240-1440 dk ve pH için 3,4 ve 5 değerleri kullanılmıştır. Nikel (II) giderimi için ise bu değerler sırasıyla, 0.5, 2.5 ve 4.5 g/L- 20, 100 ve 180 mg/L – 10, 60 ve 110 dk – 2, 4 ve 6 olarak alınmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon izoterm modelleri için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskovich ve Elovich modelleri, kinetik çalışma için ise pseudo first order (birinci dereceden) ve pseudo second order (ikinci dereceden) modelleri uygulanmıştır.

Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile bakır (II) gideriminde 3 farklı RSM yöntemi olan Merkezi Kompozit Tasarım (MKT-8 farklı), Box-Behnken Tasarım (BBT-7 farklı) ve Optimal custom tasarım (7 farklı) modellerinden elde edilen 22 farklı konfigürasyon değerleri incelendiğinde en yüksek giderim verimi MKT5-3 tekrarlı modelinde %80.29 olarak elde edilmiştir. Bu modelden belirlenen deneysel koşullar ise adsorban dozajı, başlangıç metal konsantrasyonu, temas süresi, pH ve tutma kapasitesi değerleri için sırasıyla 2.94 g/L, 67.73

mg/L, 74.13 dk, 4.74 ve 18.66 mg/g olarak bulunmuştur. Bakır (II) giderimi için yapılan deneysel tasarım modelleri tutma kapasitesine göre değerlendirildiğinde en yüksek tutma kapasitesi MKT1-0 tekrarlı tasarımda 34.75 mg/g olarak elde edilmiştir. MKT1-0 tasarımında tespit edilen deneysel koşullar ise adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH ve giderim verimi değerleri için sırasıyla 1.54 g/L, 112.28 mg/L, 76.94 dk, 3.97 ve % 46.35 olarak belirlenmiştir. Bakır (II) giderimi için tasarlanan modellerden en yüksek giderim verimi ve tutma kapasitesinin belirlendiği MKT5-3 tekrar ve MKT1-0 tekrarlı tasarımların faktörleri incelendiğinde artan başlangıç metal konsantrasyonu miktarı ile birim adsorban başına tutulan kirletici miktarının da arttığı görülmüştür. Bununla birlikte pH ve temas süreleri ise yaklaşık olarak birbirlerine eşit bulunmuştur. Giderim verimleri karşılaştırıldığında, beklendiği gibi adsorban dozajının azalmasına bağlı olarak giderim veriminin de daha düşük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu iki modelden en yüksek giderim veriminin elde edildiği MKT5-3 tekrarlı tasarım modelinin sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile bakır (II) gideriminde daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Sulardan $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile nikel (II) gideriminde deney sayılarının minimize etmek için bakır (II) gideriminde olduğu gibi 3 farklı RSM yöntemi kullanılmamıştır. Bu amaçla, nikel (II) gideriminde deneysel çalışmaları tasarlamak için RSM yönteminde yer alan ve yaygın olarak kullanılan Box-Behnken (BBT) modeli uygulanmıştır. Nikel (II) giderimi için BBT (5 tekrarlı) modeli ile oluşturulan toplam 29 adet deneysel çalışma yapılmıştır. BBT-5 tekrarlı tasarım modelinin sonuçlarına göre optimum deneysel koşullar; giderim verimi % 28.54, tutma kapasitesi 17.99 mg/g, adsorban dozajı 3.46 g/L, başlangıç konsantrasyonu 153.87 mg/L, temas süresi 20.75 dk ve pH 3.20 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde adsorban olarak kullanılan nanoparçacığın sulardan nikel (II) giderilmesi için verimli olmadığı görülmüştür.

Adsorpsiyon izoterm modelleri için incelenen 5 farklı model arasından en uygun izoterm modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu ($R^2=0.898$) belirlenmiştir. Freundlich izoterm modelinde bulunan n değeri 1'den büyük olduğu için bu arıtma sisteminin düşük konsantrasyonlarda daha verimli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon kinetiğini (hız) belirlemek için hesaplanan parametrelere göre pseudo second order (ikinci dereceden) modelin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu kinetik modelin R^2 değeri 0.994 ise olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, kinetik denklemlerinden elde edilen q_e değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değeri

karşılaştırıldığında pseudo second order q_e değerinin (18.93) ve deneysel q_e (18.76) değerine çok yakın olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, nanoteknolojik yöntemlerle elde edilen $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı ile sulardan bakır (II) ve nikel (II) gideriminin incelendiği bu çalışmada; bu nanoparçacığın sucul ortamlardan bakır (II) giderimi için uygun olduğu fakat nikel (II) giderimi için uygun bulunmadığı belirlenmiştir. Özellikle bakır (II)'nin geri kazanılması istenilen durumlarda atıksulardan bakır (II) gideriminde yaygın olarak kullanılan kimyasal arıtmaya alternatif olarak $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı kullanılabileceği söylenebilir. Bu sayede kimyasal arıtma sonucu ortaya çıkan aşırı miktardaki arıtma çamurunun bertarafı gibi olumsuzluklarda minimize edilmiş olur. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}$ nanoparçacığı içerisinde yer alan elementlerin farklı konfigürasyonları ile özellikle kompozit atıksulardan bakır (II) giderimi ve geri kazanımı için daha seçici nanoparçacıklar sentezlenebilir. Yapılan çalışmaların endüstriyel uygulanabilirliğini belirlemek için gelecekte bu ve benzeri yeni nanoparçacıklarla pilot ölçekli çalışmalar düşünülebilir. |

KAYNAKLAR

- [1]. Ali R.M., Hamada H.A., Hussein M.M. ve Malash G.F., 2016, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, *Mechanism and economic analysis, Ecol. Eng.*, 91, 317–332.
- [2]. Dissanayake D.M.R.E.A., Wijesinghe W.M.K.E.H., Iqbal S.S., Priyantha N. ve Iqbal M.C.M., 2016, Isotherm and kinetic study on Ni (II) and Pb (II) biosorption by the fern *Asplenium nidus L.*, *Ecol. Eng.*, 88, 237–241.
- [3]. Sezgin, N., 2012, *Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri, İstanbul.
- [4]. Chen S.P., Hong J.X., Yang H.X. ve Yang J.Z., 2013, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite, *Journal of environmental radioactivity*, 126, 253-258.
- [5]. Omar H., Arida H. ve Daifullah A., 2009, Adsorption of Co-60 radionuclides from aqueous solution by raw and modified bentonite, *Applied clay science*, 44, 21-26.
- [6]. Atar N., Olgun A. ve Wang S., 2012, Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, *Chemical engineering journal*, 192, 1-7.
- [7]. Osma E., Serin M., Leblebici Z. ve Aksoy A. 2012, Heavy metals accumulation in some vegetables and soils in Istanbul, *Ekoloji*, 82, 1-8.
- [8]. Predescu A. ve Nicole A., 2012, Adsorption of Zn, Cu and Cd from wastewaters by means of maghemite nanoparticles, *University Politehnica of Bucharest scientific bulletin Series B*, 74, 255-264.
- [9]. Ahn C.K., Park D., Woo S.H. ve Park J.M., 2009, Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants, *Journal of hazardous materials*, 164, 1130-1136.
- [10]. Rajic N., Stojakovic D., Jovanovic M., Zabukovec L.N., Mazajc M. ve Kaucic V., 2010, Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite, *Applied surface science*, 257, 1524-1532.
- [11]. Fu, F. ve Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *journal of environmental management*, 92, 407-418.
- [12]. Moiseenko, T.I. ve Kudryavseva, L.P., 2001, Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical, Enterprises in the Kola Region, Russia, *Environmental pollution.*, 114, 285-297.
- [13]. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., *Metallerin çevresel etkileri-I*, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

- [12]. Moiseenko, T.I. ve Kudryavseva, L.P., 2001, Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical, Enterprises in the Kola Region, Russia, *Environmental pollution*, 114, 285-297.
- [14]. Barakat, M.A., 2011, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian journal of chemistry*, 4 (4), October 2011, Pages 361-377
- [15]. Warner, C.L., 2012, Manganese doping of magnetic iron oxide nanoparticles: *Tailoring Surface reactivity for a regenerable heavy metal sorbent*, 28 (8), February 2012, Pages 3679-4038.
- [16]. Babel S. ve Kurniawan T.A., 2003, Various treatment Technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater on overview, *in: proceeding of the 1 st international symposium on Southeast Asian water environment*, 24-25 October 2003, Bangkok, Thailand, 433-440.
- [17]. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, *Metal madenler alt komisyon bakır- pirit çalışma grubu raporu*, Ankara, 2001.
- [18]. Harput, S., 2016, *Dünyada ve Türkiye’de Bakır*, http://ellinciylilmete.com/sunum/acilis_sunumu_4.pdf, [Ziyaret tarihi:10 Ocak 2019].
- [19]. http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/40074/32914/a%C4%9F%C4%B1r_meta_l_kirlili%C4%9Fi_genel_bilgiler.pdf, [Ziyaret tarihi: 10 Ocak 2019].
- [20]. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., *Metallerin çevresel etkileri-II*, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- [21]. “*Trace elements in human nutrition and health*”, World health organization, Geneva, 1996.
- [22]. Tuğrul, D., 1999, *AAS ile Pinus Radiato’da bazı elementlerin tayini*, Yüksek Lisans, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Fakültesi, Kocaeli.
- [23]. Çağlarırnak, N. ve Hepçimen, A.Z., 2010, Ağır metal toprak kirliliğinin gıda zinciri ve insan sağlığına etkisi, *Akademik gıda* 8 (2), 31-35.
- [24]. <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum14.pdf>, [Ziyaret tarihi:25 Aralık 2018].
- [25]. Adriano, D. C., 2001, *trace elements in terrestrial environments biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [26]. Siegel, F. R., 2002, *Enironmental geochemistry of potentiall toxic metals*, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [27]. Brom, P.J.A., Rabbinse, D., Habil, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., Schins R., Stone, V., Kreyling, W. ve Lademann, J., 2006, *The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC*. Particle Fibre Toxicol 3.
- [28]. Farre, M., Gajda-Schrantz, K., Kantiani, L. ve Barceló, D., 2009, Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment, *Analytical and bioanalytical chemistry* 393.1: 81-95.

- [29]. Kutucu, B., 2010, *Nanoteknoloji ve çift duvarlı karbon nanotüplerin incelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, İstanbul,
- [30]. Hanks N.A. ve J.A. Caruso P. Zhang., 2015, *Journal of environmental management*, 164: p. 41-45.
- [31]. Haverkamp R.G. A.T. Marshall., 2009, *Journal of nanoparticle research*, 11, (6): p. 1453-1463.
- [32]. Ma X. C. Wang., 2010, *Environmental engineering science*, 27, (11): p. 989-992.
- [33]. Rao, C.N. R. Müller, A. ve Cheetham, A. K., 2005, *The Chemistry of nanomaterials Volume 1*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [34]. Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. ve Kundahl, G., 2004, *The Handbook of nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [35]. Bushan B., 2010, *Handbook of nanotechnology*, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2, 2.
- [36]. Wolfgang, L., Bottom-up methods for making nanotechnology products. [Ziyaret tarihi: 22 Ekim 2018]
- [37]. Sergeev, B. E., 2006, *Nanochemistry*, Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands.
- [38]. Fulekar, M.A. ve Pathak, B., 2018, *Types of nanoparticles*. Environmental nanotechnology, In: Boca R(ed.), Chapter 1-2, CRC Press, Taylor & Francis Group, U.S., 4-20.
- [39]. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanocrystal>, [Ziyaret tarihi: 20 Mart 2019].
- [40]. https://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon_nanotüp, [Ziyaret tarihi: 20 Mart 2019].
- [41]. Stephan, W., Richard, J. ve Alişan, G., 2003, *Physics at the nanoscale, and nanotechnology production methods with special focus on biology*.
- [42]. Zakir, A., 2007, *Processing and synthesis techniques for the preparation of nanomaterials*.
- [43]. http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9_76.html, [Ziyaret tarihi: 20 Mart 2019].
- [44]. Wu X, Webi Z, Zhang L, Wang X, Yang H.ve Jean J., 2014, Optical and magnetic ürpertiş of Fe doped ZnO nanoparticles oktakeinde by hidrotermal synthesis. *Journal of nanomaterials*; 2014:1–7.
- [45]. Palmqvist AEC., 2003, *Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions*. Current opinion in colloid & interface science 2003; 8:145–155. <http://doi.org/10.1016/S1359-0294>
- [46]. Eroğlu, V., 2002, Atıksuların tasfiyesi, *Su vakfı yayınları*, İstanbul.
- [47]. http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/7d16d00201083a2_ek.pdf, [Ziyaret tarihi: 22 Şubat 2019].
- [48]. Horan, N. J., 1990, *Biological wastewater treatment systems, theory and operation England*.

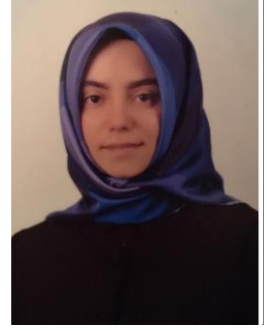
- [49]. Baruth, E. E., 2005, *Water treatment plant desing*, McGraw-Hill.
- [50]. Duran, M. ve Demirer, G.N., 1997, *Su arıtımında temel işlemler*, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara.
- [51]. Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I.D. ve Veglio, F., 2007, Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters, *Desalination*, 207, 125-133.
- [52]. Saltabas, Ö., 1998, *Ağır metallerin cansız biyokütle ile uzaklaştırılmasına etki eden faktörler*, Doktora, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [53]. Woodberry, P., Stevens, G., Northcott K., Snape I. ve Stark, S., 2007, Field trial of ion-exchange resin columns for removal of metalcontaminants, Thala Valley Tip, Casey Station, Antarctica, *Cold regions science and technology*, 48, 105-117.
- [54]. <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/bolum06.pdf>, [Ziyaret tarihi: 22 Şubat 2019]
- [55]. [Adsorpsiyon://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/uploads/67970/36658/ileri_ar%c4%b1tma_sistemleri_v%c4%b1%c4%b1%c4%b1.pptx](http://adsorpsiyon://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/uploads/67970/36658/ileri_ar%c4%b1tma_sistemleri_v%c4%b1%c4%b1%c4%b1.pptx), [Ziyaret tarihi: 22 Şubat 2019]
- [56]. <https://www.cevreportal.com/adsorpsiyon-nedir/>, [Ziyaret tarihi: 15 Kasım 2018]
- [57]. Humphrey, J. L. ve Keller, G. E., 1997, *Separation process technology*, McGraw Hill, New-York.
- [58]. Forster, C. F., 2003, *Wastewater Treatment and Technology*, Thomas Telford.
- [59]. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D. ve Aras S., 2012, Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk hijyen ve deneysel biyoloji dergisi*, 69 (4), 241.
- [60]. <http://www.selcuk.edu.tr/dosyalar/files/046016/adsorpsiyon.pdf>, [Ziyaret tarihi: 3 Mart 2019].
- [61]. Sezgin N., 2018, Removal Of Copper From Industrial Wastewater Using Manganese Ferrite Nanoparticles: Evaluation Of Equilibrium And Kinetic Model, *Environmental engineering and management journal*, vol.17, pp.2147-2156.
- [62]. Karadağ, A., 2008, *Endüstriyel atık sulardan bazı metal iyonlarının biyoadsorbent kullanarak giderimi*, Yüksek Lisans, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [63]. Demirbas, Ö., 2001, “Viktorya mavisinin perlit yüzeyine adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [64]. Özdemir, Y., 2005, *Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyine adsopsiyonu*, Yüksek Lisans, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [65]. Attard, G., ve Barnes, C., 1998, Surfaces. 1-36, *Oxford science publications*, England, Oxford.
- [66]. McKay, G., Otterburn, M.S. ve Aga, A.J., 1985, *Water, Air and soil pollution*. 24 307.
- [67]. Yiğitarıslan, S., *Çözeltide adsorpsiyon*, Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Isparta.

- [68]. Temkin, M.J. ve Pyzhev, V., 1940, *Acta Physicochim. USSR journal*, 12: 217.
- [69]. Sezgin N., 2016, MnFe₂O₄ nano spinels as potential sorbent for adsorption of chromium from industrial wastewater, *Desalination and water treatment*, no.35, pp.16495-16506.
- [70]. Hasany, S.M. ve Chaudhary M.H., 1996, Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Applied radiation and isotopes*, 47: 467.
- [71]. Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kıran, İ. ve Özcan, A., 2006, Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and purification technology*, 47: 105-112.
- [72]. Hamdaouia, O. ve Naffrechoux, E., 2007, *Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters*, J. Hazard. Mater, vol. 147, pp. 381-394.
- [73]. Orbak, İ., 2009, *Aktif karbon ile çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesi*, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74]. Robati, D., 2013, Pseudo, second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *Journal of nanostructure in chemistry*, 3, 1-6.
- [75]. Sezgin N. ve Balkaya N., 2016, Adsorption of heavy metals from industrial wastewater by using polyacrylic acid hydrogel, *Desalination and water treatment*, no.6, pp.2466-2480.
- [76]. Şahan, T., 2008, *Atıksularda bulunan bazı ağır metallerin biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu*, Doktora, YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [77]. Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., 2002, *Response surface methodology* (Ed.: John Wiley and Sons), 2nd Ed. New York.
- [78]. Uzunoğulları, P., 2010, *Patates atığında aureobasidium pullulans ile pullulan üretimi ve cevap yüzey yöntemi ile proses koşullarının optimizasyonu*, Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [79]. Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., 1995, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley & Sons,. New York, 700 pp.
- [80]. Calban, T., Colak, S. ve Yeşilyurt, M., 2006, Statistical modeling of Chevreul's salt recovery from leach solutions containing copper. *Chemical engineering and processing*, 45, 168-174.
- [81]. Walker, C.E. ve Parkhurst, A.M., 1984, Response Surface analysis of bake-jab data with a personel computer, *Cereal foods world*, 29(10), 662.
- [82]. Joglekar, A.M. ve May, A.T., 1987, Product excellence troug design of experiments, *Cereal foods world*, 23(12), 857-860.

- [83]. Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., 2002, *Response Surface Methodology* (Ed.: John Wiley and Sons), 2nd Ed. New York.
- [84]. Erdoğan, F., 2007, Yükseltilmiş D-Optimal dizayn yöntemi kullanılarak mühendislik dizaynlarında etkinliğin geliştirilmesi: ‘Sentetik Jet’ dizayn optimizasyon çalışması. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, Cilt. 3, No.1, s.51-61.).
- [85]. Türkyılmaz, H., 2011, *Kurşun iyonlarının kesikli Adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [86]. Subaşı, A., 2010, *Yanıt yüzey yöntemi yardımı ile ısı değiştirici optimizasyonu*, Yüksek Lisans, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [87]. [file:///C:/Users/merve/Downloads/chapter3ResponsesurfaceMethodology%20\(5\).pdf](file:///C:/Users/merve/Downloads/chapter3ResponsesurfaceMethodology%20(5).pdf), [ziyaret tarihi: 2 Şubat 2019) |

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sema YILDIZ
Doğum Yeri	Kağızman/ KARS
Doğum Tarihi	07.03.1990
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	05516022206
E-Posta Adresi	semaaayildizz@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Fatih Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik
Bölümü	Çevre Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	20.06.2013
Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Programı	Yüksek Lisans