

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



FONKSİYONALİZE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİL VİYOLET VE
BAKIR GİDERİMİ

ELİF ÇALGAN

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Prof. Dr. Tamer KARAYILDIRIM

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Fonksiyonelize Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Metil Viyolel ve Bakır Giderimi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Elif ÇALGAN

ÖZET

**FONKSİYONALİZE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLER
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİL VİYOLET VE BAKIR
GİDERİMİ
DOKTORA TEZİ
ELİF ÇALGAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ ELİF ÖZMETİN)**

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

Bu çalışmada spesifik kirleticilerden olan metil viyolet ve bakırın çok duvarlı karbon nanotüplerden MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri kullanılarak giderimi hedeflenmiştir. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH'ın özellikleri FTIR, SEM, BET analizleri ile belirlenmiştir. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile metil viyolet ve bakır adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri denenmiş metil viyolet ve bakır için sonuçların Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında yalancı birinci derece, ikinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve İntrapartikül difüzyon kinetik modelleri denenmiş her iki kirletici için de sonuçlar yalancı ikinci dereceye uyum sağlamıştır. Optimizasyon ve modelleme için Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarımı ve Yapay Sinir Ağları ayrı ayrı kullanılmıştır. Modelleme çalışmalarında giderim verimi ve adsorbent kapasitesini veren denklemler türetilmiş, parametrelerin etkisini gösteren ANOVA analizleri yapılmış ve parametrelerin ikili etkileşimlerini gösteren grafikler elde edilmiştir. Ayrıca bu modeller kullanılarak prosesi optimum yapan şartlar belirlenmiştir. YYY ile yapılan optimizasyonda MWCNT-COOH ile metil viyolet ve bakır gideriminde sırasıyla %99 ve %97 giderim verimi; 259,5 mg/g ve 21,68 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır. MWCNT-OH ile metil viyolet ve bakır gideriminde ise sırasıyla %95 ve %45,1 giderim verimi; 176,5 mg/g ve 16,7 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Metil viyolet, bakır, karbon nanotüp, adsorpsiyon, YYY, YSA

Bilim Kod / Kodları : 90316, 90319

Sayfa Sayısı : 201

ABSTRACT

REMOVAL OF METHYL VIOLET AND COPPER FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING FUNCTIONALIZED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

PH.D THESIS

ELİF ÇALGAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. ELİF ÖZMETİN)

BALIKESİR, JUNE - 2023

In this study, the removal of methyl violet and copper, which are specific pollutants, was aimed by using MWCNT-COOH and MWCNT-OH adsorbents from multi-walled carbon nanotubes. The properties of MWCNT-COOH and MWCNT-OH were determined by FTIR, SEM, BET analyses. Isotherm, kinetic and optimisation studies of methyl violet and copper adsorption with MWCNT-COOH and MWCNT-OH were carried out. Langmuir, Freundlich and Temkin models were tested in isotherm studies and the results for methyl violet and copper were found to be compatible with Langmuir isotherm. In adsorption kinetics studies, pseudo-first order, second order, pseudo-second order, Elovich and Intraparticle diffusion kinetics models were tested and the results for both pollutants were compatible with pseudo-second order. Central Composite Design of Response Surface Method and Artificial Neural Networks were used separately for optimisation and modelling. In the modelling studies, equations giving the removal efficiency and adsorbent capacity were derived, ANOVA analyses showing the effect of the parameters were performed and graphs showing the binary interactions of the parameters were obtained. In addition, the optimum conditions for the process were determined by using these models. In the optimisation with RSM, 99% and 97% removal efficiency; 259.5 mg/g and 21.68 mg/g maximum adsorption capacity values were obtained for methyl violet and copper removal with MWCNT-COOH, respectively. In the removal of methyl violet and copper with MWCNT-OH, removal efficiencies of 95% and 45.1%; maximum adsorption capacity values of 176.5 mg/g and 16.7 mg/g were obtained, respectively.

KEYWORDS: Methyl Violet, copper, carbon nanotubes, adsorption, RSM, ANN

Science Code / Codes : 90316, 90319

Page Number : 201

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tekstil Atıksuları	2
1.1.1 Tekstil Atıksuyu Karakterizasyonu.....	2
1.1.2 Boyar Maddeler.....	4
1.1.2.1 Metil Viyolet	7
1.1.2.2 Boyar Maddelerin Arıtım Yöntemleri.....	8
1.2 Ağır Metaller.....	10
1.2.1 Bakır.....	13
1.3 Adsorpsiyon	17
1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	18
1.3.1.1 Freundlich İzotermi	19
1.3.1.2 Langmuir İzotermi.....	20
1.3.1.3 Temkin İzotermi	21
1.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği	21
1.3.3 Adsorbentler	23
1.4 Karbon Nanotüpler.....	25
1.5 Yanıt Yüzey Yöntemi	32
1.6 Yapay Sinir Ağları	33
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	36
2.1 Materyal	36
2.1.1 MWCNT-COOH ve MWCNT-OH.....	36
2.1.2 Metil Viyolet	37
2.1.3 Bakır.....	38
2.2 Adsorbentlerin Süspansiyon pH'sına Etkisi	38
2.3 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	38
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	40
2.5 Optimizasyon Çalışmaları.....	42
2.5.1 YYY Deney Tasarımı ve Uygulanması	42
2.5.2 YSA Çalışmaları	46
3. BULGULAR TARTIŞMA	47
3.1 Adsorbentlerin Süspansiyon pH'sına Etkisi	47
3.2 BET Yüzey Alanı Tayini	47
3.3 Metil Viyolet Giderim Çalışmaları	47
3.3.1 Denge Süresinin Belirlenmesi.....	47
3.3.2 Adsorpsiyon Çalışmaları	49

3.3.2.1 Sıcaklık Etkisi.....	49
3.3.2.2 pH Etkisi.....	50
3.3.2.3 İzoterm Çalışmaları	52
3.3.3 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	60
3.3.3.1 Sıcaklık Etkisi.....	60
3.3.3.2 pH Etkisi.....	62
3.3.3.3 Başlangıç MV Konsantrasyonunun Etkisi	64
3.3.3.4 Karıştırma Hızının Etkisi.....	66
3.3.3.5 K/S Oranının Etkisi	67
3.3.3.6 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin Karşılaştırılması	69
3.3.3.7 MV Adsorpsiyonunda İntrapartikül Difüzyon Modeli.....	77
3.3.3.8 MV Adsorpsiyonu için Yarı Ampirik Kinetik Eşitlik.....	79
3.3.4 Optimizasyon	80
3.3.4.1 YYY Çalışmaları.....	80
3.3.4.2 YSA Çalışmaları.....	100
3.3.5 FT-IR Analizleri.....	108
3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	109
3.4 Bakır Giderim Çalışmaları.....	110
3.4.1 Denge Süresinin Belirlenmesi.....	110
3.4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	112
3.4.2.1 Sıcaklık Etkisi.....	112
3.4.2.2 pH Etkisi.....	113
3.4.2.3 İzoterm Çalışmaları	115
3.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	124
3.4.3.1 Sıcaklık Etkisi.....	124
3.4.3.2 pH Etkisi.....	126
3.4.3.3 Başlangıç Bakır Konsantrasyonunun Etkisi	128
3.4.3.4 Karıştırma Hızının Etkisi.....	130
3.4.3.5 K/S Oranının Etkisi	132
3.4.3.6 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin Karşılaştırılması	134
3.4.3.7 Bakır Adsorpsiyonu için Yarı Ampirik Kinetik Eşitlik.....	143
3.4.4 Optimizasyon	143
3.4.4.1 YYY Çalışmaları.....	144
3.4.4.2 YSA Çalışmaları.....	164
3.4.5 FT-IR Analizleri.....	171
3.4.6 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	174
4. SONUÇLAR	175
5. KAYNAKLAR	178
ÖZGEÇMİŞ	199

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Pamuk bazlı bir tekstil endüstrisine ait işletme akım şeması ve atıksuların özellikleri.	3
Şekil 1.2: Metil viyolete boyasının kimyasal yapısı.	8
Şekil 1.3: Boyar madde atıklarının sektörel dağılımı.	8
Şekil 1.4: Tekstil atıksularından boyar madde giderim teknolojileri.	9
Şekil 1.5: Atıksulardan bakır giderim yöntemleri.	15
Şekil 1.6: Bakır-pH diyagramı.	17
Şekil 1.7: Karbon nanotüp yapılarının gösterimi a. MWCNT ve b. SWCNT.	26
Şekil 1.8: Kısmen açık uçlu SWCNT’lerde farklı adsorpsiyon bölgeleri 1) İç kısımlar 2) Ara kanallar 3) Dış Oluklar 4) Dış yüzey.	27
Şekil 1.9: İki değerlikli metal iyonlarının CNT yüzeyine sorpsiyon diyagramı.	28
Şekil 1.10: Merkezi kompozit tasarımları.	32
Şekil 1.11: Yapay sinir ağları temel hücre yapısı.	34
Şekil 2.1: Metil viyoletin yapısı.	38
Şekil 2.2: Kalibrasyon grafiği.	39
Şekil 2.3: MV adsorpsiyon kinetiği deney düzeneği.	41
Şekil 2.4: Bakır adsorpsiyon kinetiği deney düzeneği.	42
Şekil 3.1: MWCNT-COOH ve MWCNT-OH’ın süspansiyon pH’sına etkisi.	47
Şekil 3.2: MWCNT-COOH ile MV giderimi için süre çalışması.	48
Şekil 3.3: MWCNT-OH ile MV giderimi için süre çalışması.	48
Şekil 3.4: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık etkisi.	49
Şekil 3.5: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık etkisi.	50
Şekil 3.6: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH etkisi.	51
Şekil 3.7: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH etkisi.	51
Şekil 3.8: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.	52
Şekil 3.9: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.	53
Şekil 3.10: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.	53
Şekil 3.11: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.	54
Şekil 3.12: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.	54
Şekil 3.13: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.	55
Şekil 3.14: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.	55
Şekil 3.15: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.	56
Şekil 3.16: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.	56
Şekil 3.17: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.	57
Şekil 3.18: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi.	57
Şekil 3.19: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi.	58
Şekil 3.20: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.	61

Şekil 3.21: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	62
Şekil 3.22: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.	63
Şekil 3.23: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.	63
Şekil 3.24: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	65
Şekil 3.25: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	65
Şekil 3.26: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.....	66
Şekil 3.27: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.....	67
Şekil 3.28: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.....	68
Şekil 3.29: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi....	68
Şekil 3.30: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	70
Şekil 3.31: Farklı pH değerlerinde MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	70
Şekil 3.32: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.	71
Şekil 3.33: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	71
Şekil 3.34: Farklı K/S oranlarında MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	72
Şekil 3.35: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.....	72
Şekil 3.36: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.	74
Şekil 3.37: Farklı pH değerlerinde MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	74
Şekil 3.38: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.	75
Şekil 3.39: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	75
Şekil 3.40: Farklı K/S oranlarında MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	76
Şekil 3.41: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.	76
Şekil 3.42: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunu için sıcaklık değişimi için intrapartikül difüzyon model.	78
Şekil 3.43: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunu için sıcaklık değişimi için intrapartikül difüzyon model.	78
Şekil 3.44: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	82
Şekil 3.45: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için etkili faktörlerin önem sıralaması.	84
Şekil 3.46: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.	85
Şekil 3.47: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	86

Şekil 3.48: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.	88
Şekil 3.49: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.....	89
Şekil 3.50: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	91
Şekil 3.51: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için etkili faktörlerin önem sıralaması.	93
Şekil 3.52: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.	94
Şekil 3.53: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	95
Şekil 3.54: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.	97
Şekil 3.55: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.	98
Şekil 3.56: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.	102
Şekil 3.57: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.	102
Şekil 3.58: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.	104
Şekil 3.59: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.	105
Şekil 3.60: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.	106
Şekil 3.61: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.	107
Şekil 3.62: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a) MWCNT-COOH b)MWCNT-COOH-MV.....	108
Şekil 3.63: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a)MWCNT-OH b)MWCNT-OH-MV.....	109
Şekil 3.64: SEM görüntüleri a) MWCNT-COOH b) MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu sonrası.....	110
Şekil 3.65: SEM görüntüleri a) MWCNT-OH b) MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu sonrası.	110
Şekil 3.66: MWCNT-COOH ile bakır giderimi için süre çalışması.	111
Şekil 3.67: MWCNT-OH ile bakır giderimi için süre çalışması.....	111
Şekil 3.68: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık etkisi.....	112
Şekil 3.69: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık etkisi.	113
Şekil 3.70: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH etkisi.	114
Şekil 3.71: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH etkisi.....	114
Şekil 3.72: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.....	116
Şekil 3.73: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.....	117
Şekil 3.74: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.....	117
Şekil 3.75: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.....	118

Şekil 3.76: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.....	118
Şekil 3.77: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.....	119
Şekil 3.78: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.....	119
Şekil 3.79: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.....	120
Şekil 3.80: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.....	120
Şekil 3.81: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.....	121
Şekil 3.82: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi.....	121
Şekil 3.83: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi ..	122
Şekil 3.84: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	125
Şekil 3.85: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.	126
Şekil 3.86: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.....	127
Şekil 3.87: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.	128
Şekil 3.88: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç bakır konsantrasyonunun etkisi.	129
Şekil 3.89: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç bakır konsantrasyonunun etkisi.....	130
Şekil 3.90: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.....	131
Şekil 3.91: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.....	132
Şekil 3.92: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.....	133
Şekil 3.93: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.	134
Şekil 3.94: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	136
Şekil 3.95: Farklı pH'larda MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	136
Şekil 3.96: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.	137
Şekil 3.97: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	137
Şekil 3.98: Farklı K/S oranlarında MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	138
Şekil 3.99: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.....	138
Şekil 3.100: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	140
Şekil 3.101: Farklı pH'larda MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.	140
Şekil 3.102: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.	141

Şekil 3.103: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	141
Şekil 3.104: Farklı K/S oranlarında MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.....	142
Şekil 3.105: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.....	142
Şekil 3.106: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	146
Şekil 3.107: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için etkili faktörlerin önem sıralaması.	148
Şekil 3.108: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.	149
Şekil 3.109: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	150
Şekil 3.110: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.	152
Şekil 3.111: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.....	153
Şekil 3.112: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	155
Şekil 3.113: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için etkili faktörlerin önem sıralaması.	157
Şekil 3.114: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.	158
Şekil 3.115: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.	159
Şekil 3.116: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.	161
Şekil 3.117: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.	162
Şekil 3.118: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.166	
Şekil 3.119: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.....	166
Şekil 3.120: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için YSA modelinin eğitim grafiği.	168
Şekil 3.121: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için YSA modelinin eğitim grafiği.....	169
Şekil 3.122: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.	170
Şekil 3.123: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.	170
Şekil 3.124: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a) MWCNT-COOH b) MWCNT-COOH-bakır.	172
Şekil 3.125: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a) MWCNT-OH b) MWCNT-OH-bakır.	173
Şekil 3.126: SEM görüntüleri a) MWCNT-COOH b) MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu sonrası.....	174
Şekil 3.127: SEM görüntüleri a) MWCNT-OH b) MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu sonrası.....	174

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Boyar madde arıtma metotlarının avantaj ve dezavantajları.	10
Tablo 1.2: Bakır giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.	16
Tablo 1.3: Karbon nanotüpler kullanılarak yapılan ağır metal giderimi çalışmaları.	30
Tablo 1.4: Karbon nanotüpler kullanılarak yapılan boyar madde giderimi çalışmaları.	31
Tablo 2.1: MWCNT-COOH'ın özellikleri.	36
Tablo 2.2: MWCNT-OH'ın özellikleri.	37
Tablo 2.3: Metil viyoleto giderimi için deney tasarım faktörleri ve seviyeleri.	42
Tablo 2.4: Metil viyoleto giderimi için deney tasarımı.	43
Tablo 2.5: Bakır giderimi için deney tasarım faktörleri ve seviyeleri.	44
Tablo 2.6: Bakır giderimi için deney tasarımı.	45
Tablo 3.1: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R^2 değerleri.	58
Tablo 3.2: MWCNT-COOH ile MV gideriminde Langmuir izotermi değerleri.	59
Tablo 3.3: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R^2 değerleri.	59
Tablo 3.4: MWCNT-OH ile MV gideriminde Langmuir izotermi değerleri.	60
Tablo 3.5: MWCNT-COOH üzerine metil viyoleto adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.	69
Tablo 3.6: MWCNT-OH üzerine metil viyoleto adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.	73
Tablo 3.7: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için intra partikül difüzyon modeli verileri.	77
Tablo 3.8: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için intra partikül difüzyon modeli verileri.	77
Tablo 3.9: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.	81
Tablo 3.10: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.	83
Tablo 3.11: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e değerleri için ANOVA analizi.	87
Tablo 3.12: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.	90
Tablo 3.13: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.	92
Tablo 3.14: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e değerleri için ANOVA analizi. ...	96
Tablo 3.15: MV giderim verimi (%) için optimum şartlar ve sonuçlar.	99
Tablo 3.16: MV adsorbent kapasitesi için optimum şartlar ve sonuçlar.	99
Tablo 3.17: Farklı MWCNT'lerin maksimum MV adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	100
Tablo 3.18: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve YSA model sonuçları.	101
Tablo 3.19: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve YSA model sonuçları.	103
Tablo 3.20: MWCNT-COOH ile MV giderimi için test deneyleri ve sonuçları.	105
Tablo 3.21: MWCNT-OH ile MV giderimi için test deneyleri ve sonuçları.	106
Tablo 3.22: MV giderim verimi (%) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.	107

Tablo 3.23: MV adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.	107
Tablo 3.24: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R^2 değerleri.	122
Tablo 3.25: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde Langmuir izotermi değerleri.	123
Tablo 3.26: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R^2 değerleri.	123
Tablo 3.27: MWCNT-OH ile bakır gideriminde Langmuir izotermi değerleri.	124
Tablo 3.28: MWCNT-COOH üzerine bakır adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.	135
Tablo 3.29: MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.	139
Tablo 3.30: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.	145
Tablo 3.31: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.	147
Tablo 3.32: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için ANOVA analizi.	151
Tablo 3.33: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.	154
Tablo 3.34: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.	156
Tablo 3.35: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için ANOVA analizi.	160
Tablo 3.36: Bakır giderim verimi (%) için optimum şartlar ve sonuçlar.	163
Tablo 3.37: Bakır adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) için optimum şartlar ve sonuçlar.	163
Tablo 3.38: Farklı MWCNT'lerin maksimum bakır adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	164
Tablo 3.39: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.	165
Tablo 3.40: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve YSA model sonuçları.	167
Tablo 3.41: MWCNT-COOH ile bakır giderimi için test deneyleri ve sonuçları.	169
Tablo 3.42: MWCNT-OH ile bakır giderimi için test deneyleri ve sonuçları.	170
Tablo 3.43: Bakır giderim verimi (%) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.	171
Tablo 3.44: Bakır adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.	171

SEMBOL LİSTESİ

C₀	: Başlangıçta kirletici konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Denge anında kirletici konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: Herhangi t anında kirletici konsantrasyonu (mg/L)
q_e	: Denge halinde adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: Herhangi t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
k₁	: Yalancı birinci derece hız sabiti (dk ⁻¹)
k₂	: Yalancı ikinci derece hız sabiti (mg.g ⁻¹ .dk ⁻¹)
K_F	: Freundlich sabiti
K_L	: Langmuir sabiti (L/mg)
r₀	: Adsorbent tanecik yarıçapı (cm)
D	: Difüzyon katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık (°C, K)

KISALTMALAR

CNT	: Karbon nanotüp
MWCNT-COOH	: Karboksilli çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH	: Hidroksilli çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
BET	: Yüzey alanı ölçümü
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
YSA	: Yapay Sinir Ağları
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
ANOVA	: Varyans Analizi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KM	: Katı Madde
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
MSE	: Ortalama Karesel Hata
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
İBGYYSA	: İleri Beslemeli Geri Yayılımlı Yapay Sinir Ağları

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan saygıdeğer hocam Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN' e tüm emekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Mehmet DOĞAN ve Prof. Dr. Ahmet GÜNAY hocalarıma doktora süresince verdikleri tüm katkılar için teşekkür ederim.

Arş. Gör. Dr. Yeliz SÜZEN'e bilgi, deneyim ve manevi destekleriyle yanımda olduğu için teşekkür ediyorum ve aynı laboratuvarı paylaştığımız için çok mutlu olduğumu ayrıca belirtmek istiyorum. Arş. Gör. Dr. Mustafa KORKMAZ'a tüm katkıları için teşekkür ediyorum. Öğr. Gör. Dr. Ayla GÜNGÖR'e akademik kariyerim süresince destek ve katkıları için teşekkür ediyorum.

Annem Gülser TEKİN, babam Servet TEKİN ve kardeşim Serhat TEKİN'e her zaman yanımda olduklarını hissettirdikleri için minnettarım. Canım eşim Arş. Gör. Dr. Haris ÇALGAN'a bu süreçte benimle yol arkadaşlığı ettiği ve hayatımı kolaylaştırmaya çalıştığı için teşekkür ederim. Hayata gelişi en güzel hediye ve motivasyon kaynağı olan canım oğlum Taha Çınar'a onu çok sevdiğimi söylemek isterim.

Eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm hocalarıma ayrıca teşekkürü borç bilirim.

Balıkesir, 2023

Elif ÇALGAN

1. GİRİŞ

Günümüzde sanayileşmenin artması ile ağır metal ve boyar madde kirlilikleri ekosistem ve canlı yaşamı için risk oluşturmaktadır. Su kirliliği açısından değerlendirildiğinde günden güne temiz su kaynaklarına olan ihtiyacın artması, su ve atıksu arıtımını önemli hale getirmektedir.

Metil viyole, tekstil ve boya endüstrisinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Metil viyole (MV) boyar maddesine maruziyet insan sağlığı için tehlike arz etmekte, ayrıca su ortamlarında yaşam dengesini bozmaktadır. Ağır metallere bakır, endüstride yaygın kullanımı, insanlar için toksik ve kanserojen etki gibi birçok sağlık problemine neden olması sebepleriyle önemli bir kirleticidir. Bu sebeplerle metil viyole boyar maddesi ve bakır gibi spesifik kirleticiler su ortamlarına deşarj edilmeden önce çeşitli arıtma yöntemleri ile giderilmeye çalışılmaktadır. Bu yöntemler içinde adsorpsiyon, uygulama kolaylığı, düşük işletme ve yatırım maliyeti gibi avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde doğal adsorbentler, endüstriyel atıklar, sentetik adsorbentler, tarımsal atıklar, biyokütle atıkları ve nano adsorbentler gibi çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır. Nano adsorbentler, geniş yüzey alanları, küçük boyutlu olmaları, yüksek reaktiviteleri, yüzeylerinde çok sayıda aktif bağlanma noktası bulundurmaları gibi özellikleri ile farklı kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar. Nano adsorbentlerden olan karbon nanotüpler, geniş spesifik yüzey alanları, yüksek gözeneklilik, içi boş ve katmanlı yapılara sahip olmaları, mekanik elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleri ile su ve atıksu arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. Karbon nanotüpler kirleticilerin gideriminde ham olarak kullanılabilirdiği gibi fonksiyonelleştirilmiş formlarda da kullanılmaktadır. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler ile daha yüksek giderim verimlerine ulaşıldığı literatür çalışmalarında görülmektedir.

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüplerden olan MWCNT-COOH ve MWCNT-OH kullanılarak sentetik olarak hazırlanmış metil viyole boyar maddesi ve bakır çözeltilerinin giderimi hedeflenmiştir. Çalışma iki ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV'nin; ikinci kısımda MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır gideriminin adsorpsiyon mekanizmaları, kimyasal kinetikleri detaylı olarak

incelenmiş, Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ve Yapay Sinir Ağları (YSA) ile prosesler modellenmiş ve optimizasyon yapılmıştır.

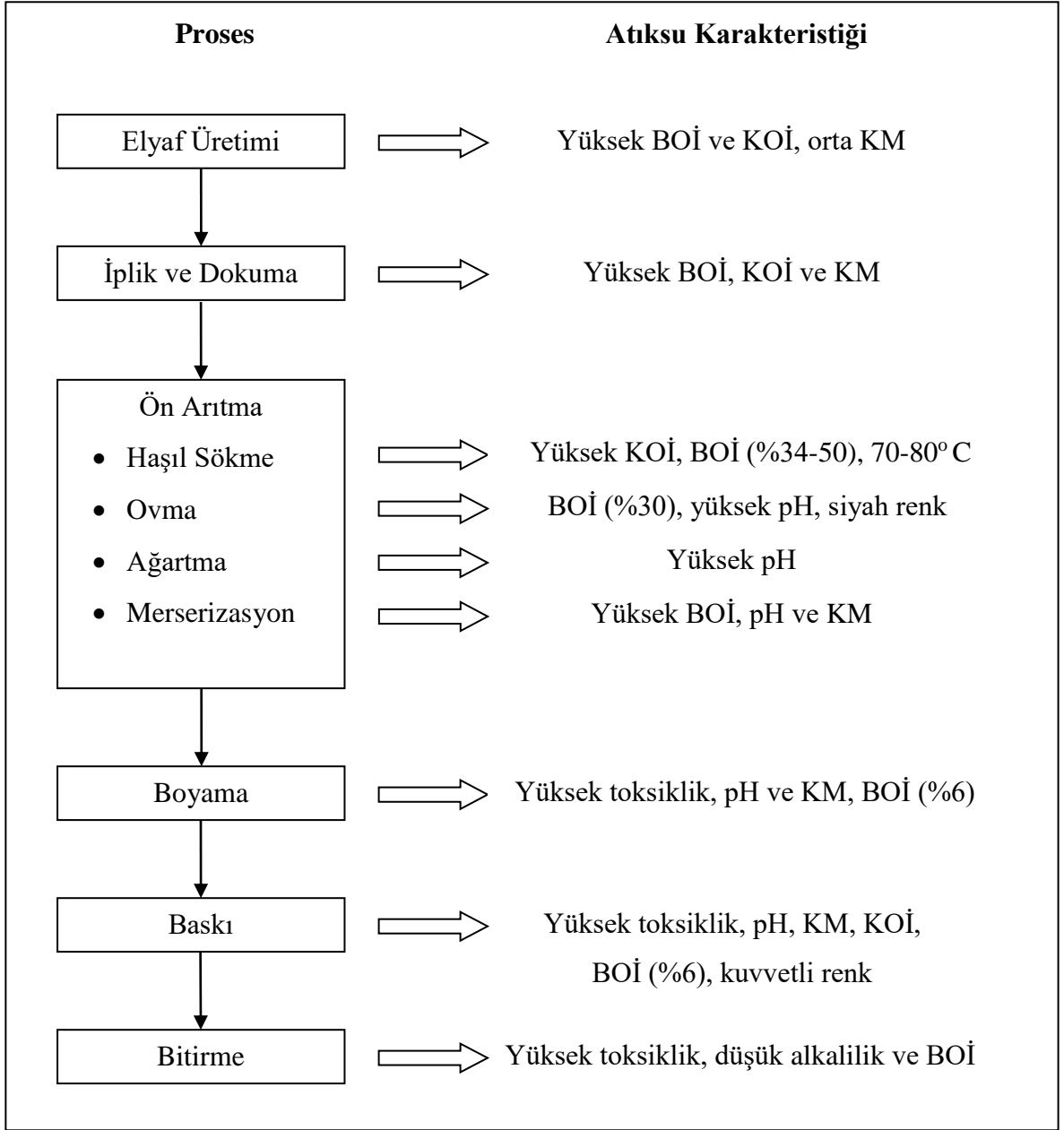
1.1 Tekstil Atıksuları

Tekstil endüstrisi, dünya çapında en çok gelişen endüstrilerden biridir. Tekstil endüstrisinde ham madde olarak elyaf kullanılmaktadır ve elyafın özelliğine göre işleme yöntemleri değişiklik gösterebilmektedir. Elyaf, yün, pamuk ve sentetik materyallerden hazırlanmaktadır. Elyaf, ipliğe, iplikler kumaş ürünlerine dönüştürülür ve sonrasında kumaşlar farklı ıslak proseslerden geçirilir. Temel olarak uygulanan işlemler, haşılama, yıkama, ağartma, merserizasyon, boyama ve apreleme olarak söylenebilir [1,2].

Tekstil endüstrisinde özellikle boyama prosesi büyük miktarda su kullanımı gerektirmektedir. Bu aşamada temel olarak fazla boyaların ve yardımcı kimyasal maddelerin temizlenmesi amacıyla su kullanılmaktadır. Boyama işleminde kullanılan boyar maddelerin yaklaşık %10-50'sinin atıksuya karıştığı tahmin edilmektedir [3].

1.1.1 Tekstil Atıksuyu Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisinin diğer tüm endüstrilerden daha fazla su kullandığı tahmin edilmektedir ve deşarj edilen atıksuyun kirlilik yükü oldukça fazladır. Ortalama büyüklükteki bir tekstil fabrikasında 1 kg kumaş üretimi için yaklaşık 200 L su tüketilmektedir [4]. Tekstil atıksuları yüksek miktarlarda renk, sıcaklık, tuzluluk, pH, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam çözünmüş katı, toplam azot, toplam fosfor, biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşikler ve ağır metaller (krom, arsenik, bakır, çinko vb.) gibi farklı biyolojik ve fizikokimyasal parametreler içermektedir [5]. İçeriğindeki yüksek miktarlardaki kirleticiler sebebiyle tekstil atıksularının arıtılması oldukça önemlidir. Şekil 1.1'de tipik bir pamuk bazlı tekstil endüstrisine ait işletme akış şeması ve bu aşamalarda üretilen atıksuların özellikleri verilmektedir.



Şekil 1.1: Pamuk bazlı bir tekstil endüstrisine ait işletme akım şeması ve atıksuların özellikleri.

Tekstil atıksularıyla ilgili temel sorun son derece kanserojen olması, alerjilere sebebiyet vermesi ve toksik etki oluşturmasıdır [6]. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde "Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları" yer almaktadır [7].

Deşarj standartlarını sağlamak amacı ile fiziksel, kimyasal, biyolojik ve kombine arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Tekstil endüstrisi atıksularında bulunan çeşitli karmaşık bileşikler içinde en kesin kirlilik kaynağı boyar maddelerdir [8].

1.1.2 Boyar Maddeler

Boyarlar, insanlar tarafından bin yıldan fazla süredir çeşitli amaçlarla kullanılmaktadırlar. Eski zamanlarda böceklerden veya bitkilerden küçük miktarlarda üretilen doğal boyalar kullanılıyordu. Fakat doğal boyaların çeşitliliğinin az olması, güneş ışığı veya yıkama ile renklerde solma yaşanması dezavantaj oluşturmaktadır. Boya molekülleri genel olarak kromoforik (boyanın renginden sorumlu) ve oksokromik (rengin yoğunluğundan sorumlu) gruplardan oluşan organik bileşiklerdir. Oksokromik gruplar kromoforik grupları desteklemelerinin yanı sıra molekülün suda çözünebilir olmasını ve liflere bağlanma kuvvetini arttırmaktadır [9].

- Kromoforik gruplar; azo (-N=N-), nitroso (-NO ya da -N-OH), karbonil (>C=O), etilen (>C=C<), nitro (-NO₂ ya da =NO-OH), sülfid (>C=S), keton-imin (>C=NH), polimetin (=HC-HC = CH-CH =), antrakınon, ftalosiyanın, trifenilmetan
- Oksokromik gruplar; amino (-NH₂), metilamino(-NHCH₃), dimetil amino (-N(CH₃)₂), hidroksil (-OH), alkoksil (-OR), elektron donör grupları (-NO₂, -CO₂H, SO₃H, -OCH₃, Cl, Br, I, At) [5]

Boyar maddeler suda çözünürlüklerine göre, çözünebilir ve çözünemez boyar maddeler olarak ikiye ayrılır. Suda çözünebilir boyar maddeler, asidik (anyonik), bazik (katyonik), reaktif ve direkt olarak, suda çözünemeyen boyar maddeler ise vat, sülfür, dispers ve pigment boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır [10].

- **Suda Çözünür Boyar Maddeler**

- a) **Asidik (Anyonik) Boyalar**

Sulu bir çözeltide asidik pH (2-6)'da boyama işlemini gerçekleştirebilen boyalardır. Bu boyalar yün, pamuk ve naylon gibi hidrofilik liflere uygulanır. Toplam kullanılan boya miktarının %30-40'ı bu boyalardan oluşmaktadır. Anyonik boyalar sülfonik asit grubu içermelerine veya alkali ortamda çözünmelerine göre sınıflandırılabilir. Bunun yanı sıra boyalar kromoforik gruplarına göre azo, antrakınon, ksantenler, triol ve difenilamin olarak da sınıflandırılırlar [10].

b) Bazik (Katyonik) Boyalar

Bu boyalar, organik bazlardan türetilir ve çözültide iyonlaşarak renkli katyonları oluşturduklarından bazik veya katyonik boyalar olarak adlandırılır. Genellikle tuz formunda satılırlar ve klorürler en yaygın olarak kullanılan tuzlardır. Bazen oksalatlar veya çinko klorür içeren çift tuzlar şeklinde de bulunabilirler. Bazik boyaların en belirgin özellikleri diğer boya sınıflarının elde edemediği tonlarda yoğun ve canlı renkler sağlamasıdır. Bu boyalar, renklilik ve parlaklık açısından üstün performans sergilerler. Bu yüzden tekstil, deri, kâğıt, ahşap ve diğer malzemelerin boyanması gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılırlar. Katyonik boyalar kimyasal sınıflarına göre difenilmetan, triarilmetan, oksazin, azin ve ksanten olarak sınıflandırılmaktadır [10–12]. Metilen mavisi, malahit yeşili, metil viyole, rodamin gibi boyalar katyonik boya sınıfına örnek verilebilir [13,14].

c) Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar, kumaş lifleriyle kimyasal olarak reaksiyona girerek güçlü bir kovalent bağ oluşturan bir tür çözünebilir anyonik tekstil boyasıdır. Bu özelliklerinden dolayı pamuk, keten ve ipek gibi doğal liflerin boyanmasında kullanılırlar. Selüloz lifindeki -OH grupları ve yündeki -OH, -SH ve -NH₂ grubu gibi lif bölgelerine reaksiyona girebilen herhangi bir grup, bir reaktif boya ile birleşik oluşturabilecek olası bir reaktif gruptur [10]. Boya ve kumaş arasında oluşan kovalent bağ, tekrar tekrar yıkama veya güneş ışığına maruz kaldıktan sonra bile rengin canlı kalmasını ve solmaya karşı dayanıklı olmasını sağlar. Reaktif boyalar ayrıca çok çeşitli parlak ve yoğun renkler sunarak canlı ve göz alıcı tasarımlara olanak tanır. Ancak diğer taraftan atıksuda kalan reaktif boyalar, hidroliz nedeniyle reaktif olmadıkları için tekrar kullanılamazlar. Düşük adsorpsiyon ve fiksasyon nedeniyle, reaktif boya atığı yüksek oranda konsantredir ve birincil veya ikincil işlemlerle arıtılması zordur. Reaktif boyalara örnek olarak pamuk ve ipek gibi tekstillerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan canlı kırmızı bir boya olan Reaktif Red 120 veya mükemmel renk haslığı sağlayan koyu mavi bir boya olan Reaktif Blue 19 verilebilir.

d) Direkt Boyalar

Direkt boyalar, özellikle suni ipek, keten, selülozik lifler, pamuk ve ipek boyamada yaygın olarak kullanılan bir boya sınıfıdır. Bu boyalar lif moleküllerine gevşek bir şekilde bağlıdır. Böylece kumaşlara uygulandıktan sonra çabuk kurumazlar. Bu tür boyalar 79,4 °C–93,3 °C arasındaki sıcaklıklarda kullanılır. Direkt boyalar, diğer boya türlerine kıyasla

ışığa ve yıkamaya karşı biraz daha düşük direnç gösterebilir de, çok çeşitli tonları mevcuttur ve iyi renk haslığı sunar. Direkt boyalar sabitleme özellikleri olmadığı için sadece soğuk su ile yıkanabilir. Diğer boyalara göre ucuz olmaları avantajları arasındadır. Örnek olarak pamuk, suni ipek ve diğer selüloz bazlı elyafların boyanmasında yaygın olarak kullanılan parlak mavi bir boya olan Direkt Blue 86 ve iyi renk haslığı sağlayan canlı kırmızı bir boya olan Direkt Red 81 verilebilir [10].

- **Suda Çözünemeyen Boyar Maddeler**

- a) **Vat boyası**

Mükemmel renk haslığı ve solmaya karşı güçlü dirençleriyle bilinen vat boyalar, pamuk gibi selüloz liflerinin yanı sıra yün ve ipek gibi doğal protein liflerinin boyanmasında kullanılır. Bu tip boyalar önce bir sıcak suda veya sodyum karbonatta çözülür. En önemli doğal vat boyası indigofera bitkisinden elde edilen indigo veya indigotindir. Bunun yanında Palantren ve Neozapon gibi Benzanthrone vat boyaları mükemmel ışık haslığı ve canlı renkleri olan vat boyası çeşitlerindedir [10].

- b) **Sülfür boyası**

İlk olarak 1873 yılında Croissant ve Bretonnière tarafından hazırlanan kükürt boyaları, özellikle pamuk olmak üzere selüloz liflerinin boyanmasında yaygın olarak kullanılan bir sentetik boya türüdür. Mükemmel renk haslıkları, yıkamaya ve ışığa karşı yüksek dirençleri ile bilinirler. Tüm boya türleri içinde en mat renk aralığına sahiptirler ve ucuzdurlar. Sülfür boyaları ile boyama işlemi, boya moleküllerinin elyaf ile kimyasal olarak reaksiyona girdiği sülfürizasyonu içerir. Bu reaksiyon, kumaşa sıkıca bağlanan ve mükemmel renk tutma ile sonuçlanan çözünmez bileşikler oluşturur. Kükürt, Leuco kükürt, çözüldürülmüş ve yoğunlaştırılmış kükürt boyaları olarak 4 kategoride incelenen bu boyalara örnek olarak pamuk ve diğer selüloz esaslı kumaşların boyanmasında kullanılan parlak mavi Sülfür Blue 2 boyası verilebilir [10,15].

- c) **Dispers boyası**

Dispers boyalar, öncelikle polyester, naylon ve asetat olmak üzere sentetik elyafların renklendirilmesinde kullanılan bir boya sınıfıdır. Bu boyalar, boyama işleminde çok ince parçacıklar halinde dağılma, sentetik elyafların yüzeyine nüfuz etme ve boyamalarına izin verme yetenekleri ile karakterize edilir. Dispers boya iyonik değildir, bu nedenle uçucudur ve boya buharları hidrofobik elyaf tarafından yüksek oranda emilir. Polyester elyafların

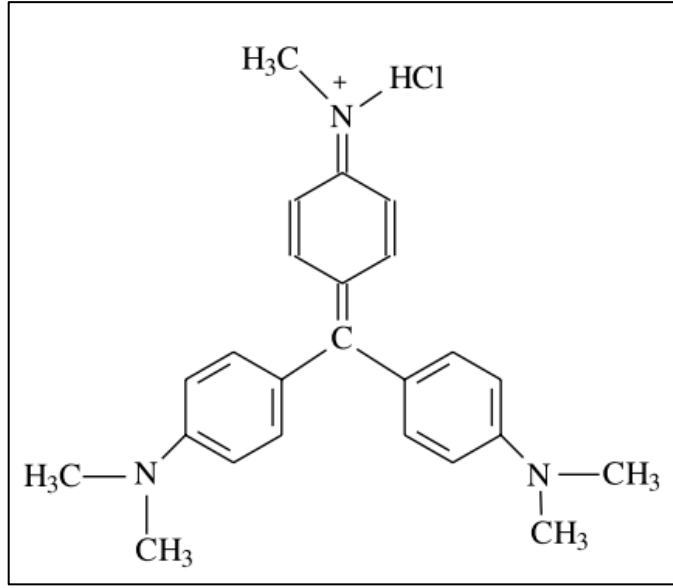
boyanmasında yaygın olarak kullanılan, mükemmel renk haslığı sunan ve genellikle giysi ve tekstil üretiminde kullanılan canlı kırmızı Dispers Red 60, poliester ve asetat elyaflarının boyanmasına uygun, iyi renk tutma sağlayan ve tekstil endüstrisinde çeşitli uygulamalar için yaygın olarak kullanılan Dispers Blue 56, yaygın kullanılan dispers boya çeşitlerindedir [10].

d) Pigment boyası

Pigment boyalar, tekstil, boya, plastik ve baskı mürekkepleri dâhil olmak üzere çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir renklendirici sınıftır. Diğer boya türlerinden farklı olarak pigment boyalar uygulandıkları ortamda çözünmezler, herhangi bir fonksiyonel grup içermezler ve substrat ile kimyasal reaksiyona girmezler. Bunun yerine, liflerle bağlayıcı olarak reaksiyona giren, asidik ve bazik çözücüler olan renkli bileşiklerdir. Pigment boyaların en önemli avantajlarından biri mükemmel ışık haslığı ve renk kararlılığıdır. Solmaya karşı oldukça dirençlidirler ve uzun süre ışığa maruz kaldıklarında bile canlı renklerini koruyabilirler. Organik pigmentler benzoik türevler iken inorganik pigmentler Zn, Fe, Mb, Sn, Pb, Al, Ca, Cr ve Mg gibi metal türevleridir [10].

1.1.2.1 Metil Viyolet

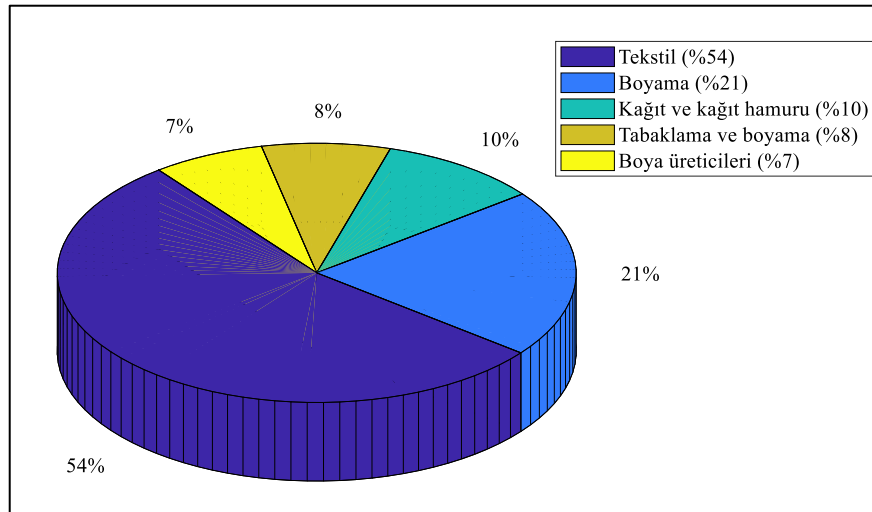
Metil viyolet (MV), tekstil, boya ve baskı mürekkeplerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metil viyolet, boyanan materyallere mor tonlarında renk verir. Metil viyolet, fiziksel temas halinde cilt ve göz tahrişine, kızarıklığa, ağrıya neden olabilmektedir. Yutulması halinde gastrointestinal sistemde, solunması halinde ise solunum yollarında hasarlara sebebiyet vermektedir. Metil viyolet katyonik boyar maddeler sınıfına girmektedir. Yapısında ikincil amino grup içermektedir. Şekil 1.2’de verilen kimyasal yapısından merkezi bir karbon atomuna bağlı üç aromatik halka olduğu görülmektedir [26]. Yapısında yer alan birkaç çift bağ elektronların görünür ışığı adsorbe edebilecek kadar delokalizasyonunu açıklar. Metil viyolet 584 nm de mor-mavi renk veren maksimum adsorpsiyonu gösteririr [16,17].



Şekil 1.2: Metil viyolet boyasının kimyasal yapısı.

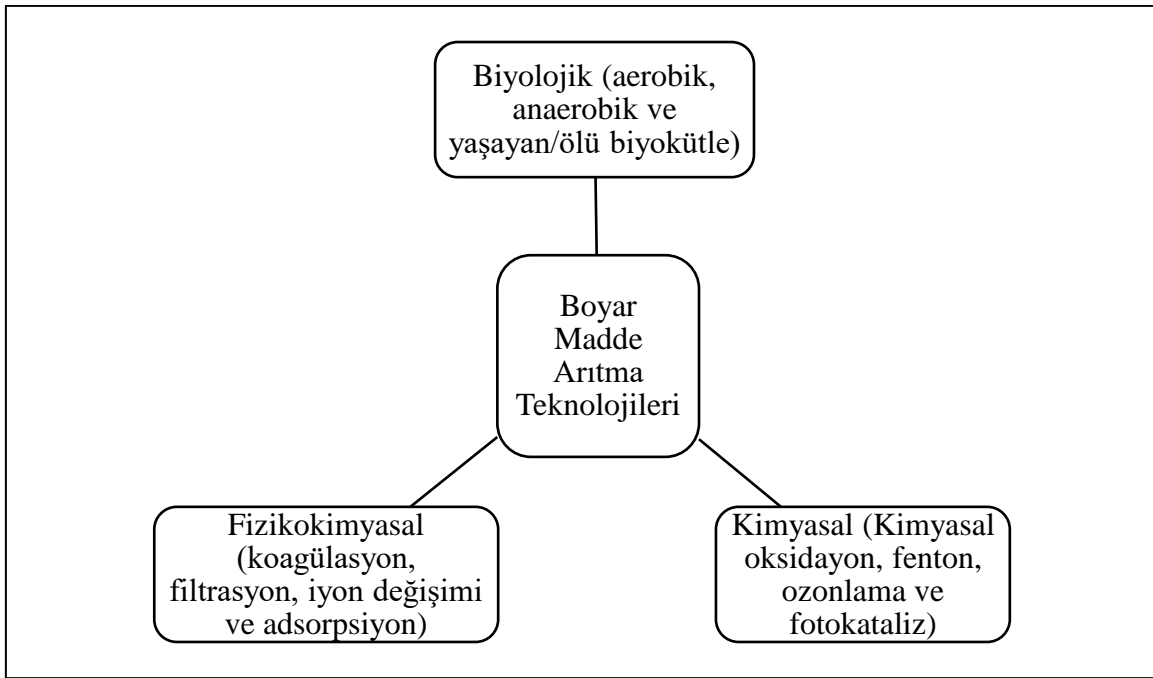
1.1.2.2 Boyar Maddelerin Arıtım Yöntemleri

Sentetik boyalar, renk verme özellikleri nedeniyle deri, kağıt, tekstil gibi önemli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada yaklaşık 10000 çeşit boya ve pigment bulunmakta ve her yıl ortalama 700000 ton ticari amaçlı boya üretildiği tahmin edilmektedir [18,19]. Boyar maddeler amaçlarına uygun olarak kullanıldıktan sonra, genel olarak çevresel su kaynaklarına deşarj edilmektedir. Boya atıklarının sektör bazlı kaynaklarının yüzdesel oranları Şekil 1.3'te verilmektedir.



Şekil 1.3: Boyar madde atıklarının sektörel dağılımı.

Boyar maddeler yeterince arıtılmadan deşarj edilirse, biyolojik aktiviteleri yavaşlatırlar, fotodegradasyonu geciktirir ve oksidasyonu engellerler. Estetik açıdan rahatsız edici olup bazı boyalar sağlık açısından da toksik ve kanserojendir [20,21]. Karsinogenez, mutajenez, kromozomal bozukluklar, teratojenite, solunum toksisitesi, dermatit, cilt tahrişleri maligniteler gibi etkileriyle insan sağlığı için büyük bir sorun oluşturmakta ayrıca küresel olarak temiz su kıtlığına sebebiyet vermektedirler [18,22]. Şekil 1.4'te tekstil atıksularından boyar madde arıtım yöntemleri gösterilmektedir [2].



Şekil 1.4: Tekstil atıksularından boyar madde giderim teknolojileri.

Atıksulardan boyar madde giderimi için ozonlama, koagülasyon, ultrafiltrasyon, oksidasyon, elektrokimyasal yöntemler, fotokatalitik degradasyon ve adsorpsiyon gibi birçok arıtma metodu kullanılmaktadır [23]. Adsorpsiyon, boyar maddelerin arıtımında en yaygın kullanılan yöntemlerdendir [19,24–29].

Arıtma metotları maliyet, tasarım ve boyar madde arıtım verimliliği açısından çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Boyar madde arıtma metotlarının avantaj ve dezavantajları Tablo 1.1'de verilmiştir [25].

Tablo 1.1: Boyar madde arıtma metotlarının avantaj ve dezavantajları.

Aıtma Teknolojileri	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal Metotlar		
Ozonlama	Çamur üretimi yok	İşletme maliyeti çok yüksek
Foto kataliz	İşletme maliyeti düşük ve ekonomik olarak uygulanabilir	Bazı foto katalizörler toksik yan ürünlere ayrışır
Fenton	Düşük fiyatlı reaktif ve yük sek verim	Bertaraf sorunları ve çamur üretimi
Biyolojik Metotlar		
Anaerobik Arıtma	Yan ürünler enerji kaynağı olarak kullanılabilir	Aerobik şartlar altında arıtma gerektirir, metan ve hidrojen sülfid üretimi
Aerobik arıtma	İşletme maliyeti düşük ve azo boya gideriminde etkili	Mikroorganizmaların büyümesi için uygun ortam gerekir ve proses oldukça yavaştır
Fizikokimyasal Metotlar		
Adsorpsiyon/Sorpsiyon	Tüm boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi	Bazı adsorbentler için düşük yüzey alanı ve yüksek maliyet, atık adsorbent oluşumu
İyon Değişimi	Sorbent kaybı yok	Dispers boyalar için etkili değil
Elektro kinetik, Koagülasyon	Ekonomik olarak uygun	Flokülasyon, filtrasyon gibi ek arıtlara ihtiyaç duyulur, çamur üretimi olur
Membran Filtrasyon	Tüm boyalar için etkili	Düşük hacimler için uygundur, çamur üretimi

1.2 Ağır Metaller

Ağır metaller, genel olarak 5 g/cm^3 'ten daha büyük yoğunluğa ve 63,5- 200,6 g/mol arasında atom ağırlıklarına sahiplerdir. Ağır metal kirliliğinin ana kaynağı modern kimyasal endüstrilerdir. Son yıllarda artan sanayileşme ile metal kaplama, pil üretimi, gübre üretimi, madencilik, böcek ilacı fabrikaları, metalurji, fosil yakıtlar, kağıt fabrikaları, tabakhaneler ve polivinil klorür gibi farklı üretim tesisleri ağır metallerin çevre kirliliğine sebep olmasına katkıda bulunmaktadır. Ağır metaller, biyolojik olarak parçalanamadıkları için canlı organizmalarda birikme eğilimi gösterirler. Güvenli sınırın üzerinde alınan ağır metaller insan sağlığını ciddi bir şekilde etkilemektedir. Bu sebeple ağır metal içeren atıksular deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Endüstriyel atıksuların arıtımında

özellikle endişe duyulan toksik ağır metaller arasında kurşun, krom, kadmiyum, civa, arsenik, nikel, bakır ve çinko bulunur [30].

- **Kurşun**

Kurşun, ağır, yumuşak, dövülebilir mavimsi gri yapıda bir metaldir. Kurşun, öncelikli kirletici olarak kabul edilen, oldukça zehirli bir metaldir. Ekosisteme toprak, hava ve su yoluyla giren endüstriyel bir kirleticidir. Kurşun, kansızlık, böbrek yetmezliği, beyin doku hasarı, hatta aşırı doz durumunda ölüme yol açabilecek potansiyel zehirli bir maddedir. Asit pil üretimi, metal kaplama-bitirme, mühimmat, tetraetil kurşun üretimi, seramik ve cam endüstrileri gibi tesislerden oluşan atıklar kurşun kirliliğinin ana kaynaklarıdır. Ekosisteme ve insan hayatına uzun vadede risk oluşturması sebebiyle Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme sularında kurşun için maksimum limiti 0,05 mg/L olarak belirlemiştir. Endüstriyel atıksulardan kurşun arıtımında adsorpsiyon, çöktürme, koagülasyon, iyon değişim, sementasyon, elektrodializ, elektrokoagülasyon ve ters ozmos gibi birçok arıtma yöntemi kullanılmaktadır [31].

- **Krom**

Krom (VI) biyolojik sistemler için en toksik ve mutajenik metal iyonudur. Krom tuzları yer kabuğunun %0,037-0,044 'ünü oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve oldukça sert bir metaldir. Havada oksitlenmez ve genellikle Cr (III) ve Cr (VI) formlarında bulunur. DSÖ'ye göre doğadaki en zehirli metallere biridir. Cr (VI), krom kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık 480000 ton krom tanin üretilmektedir ve bu miktar düşünüldüğünde toksisitesi sebebiyle kontrol edilmelidir.

Krom içeren atıksuların arıtılması için kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, elektroliz, iyon değişimi, ters ozmos, solvent ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon ve sıvı membranlar gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [32].

- **Kadmiyum**

Kadmiyum, Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı tarafından kategori-1 kanserojen, EPA tarafından ise grup-B1 kanserojen olarak belirlenmiştir. Kadmiyum, yer kabuğunun yaklaşık 0,1 mg/L'sini oluşturur. Bu miktar çok az olmasına karşın kadmiyumun biyolojik olarak parçalanamaması ve konsantrasyonunun antropojenik faaliyetlerle artması canlı yaşamı açısından sorun teşkil etmektedir. Başlıca kadmiyum kaynakları, galvanizli boruların aşınması, doğal tortuların erozyonu, metal rafinerilerinden yapılan deşarjlar, atık

pillerden akma, madencilik, demir olmayan metallerin eritilmesi ve rafine edilmesi, fosfatlı gübre imalatı, kadmiyum kaplı çelik hurdalarının geri dönüşümü, baskı-fotoğraf endüstrisi ve pigment üretimi işlemlerdir. Kadmiyum, böbrekler için toksik etki oluşturur ayrıca kemiklerde hasara sebebiyet verir. Aşırı dozda olması idrarda protein dökülmesine ve potasyum metabolizmasının bozulmasına sebep olur. DSÖ ve EPA, evsel kullanma amaçlı sularda Cd için 0,005 mg/L'yi maksimum kabul edilebilir konsantrasyon olarak belirlemişlerdir. Kadmiyumun sulardan arıtılması için kimyasal çöktürme, koagülasyon/flokülasyon, iyon değişimi/çözücü ekstraksiyonu, sementasyon, kompleksleştirme, elektrokimyasal işlemler, biyolojik işlemler, adsorpsiyon, buharlaştırma, filtrasyon ve membran işlemler gibi birçok arıtma tekniği kullanılabilir [33].

- **Civa**

Civa (Hg), litosfer, hidrosfer, atmosfer ve biyosfer dahil olmak üzere küresel çevrede yaygın olarak bulunan en toksik ağır metallerden biridir. Civa çevrede kalıcıdır ve uzun vadede kirlilik problemleri oluşturur. Civa elementinin bilinen bir metabolik fonksiyonu bulunmamaktadır, canlı organizmalardaki varlığı doğal veya antropojenik kaynaklardan gelen kontaminasyon ile açıklanabilmektedir. Civa mutajen, teratojen ve kanserojen bir ağır metaldir, ayrıca embriyosidal, sitokimyasal ve histopatolojik etkilere sebep olmaktadır. Civa zehirlenmelerinin belirtileri başlıca nöral bozukluklar olmakla birlikte kardiyovasküler sistemde, böbrek ve kemiklerde de hasar oluşturmaktadır. Su ve atıksulardan civa giderimi için kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, membran teknolojileri ve adsorpsiyon gibi arıtma teknikleri kullanılmaktadır [34].

- **Arsenik**

Arsenik insan vücudunda en çok bulunan 12. elementtir. Küçük miktarlarda arsenik insanlar için gereklidir fakat bu miktarın üzerine çıkıldığında zehir etkisi göstermektedir. Sularda bulunan arsenik doğal kaynaklardan veya insan faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Volkanik kayalardan, jeotermal sulardan, sedimenter kayalarda meydana gelen jeolojik oluşumlardan sulara karışmaktadır. Ayrıca madencilik, metalürji, üretim, ahşap koruma ve pestisitler de insan kaynaklı faaliyetler olup arseniğin sulara karışmasına sebep olmaktadır. İçme sularında arseniğe maruz kalan nüfuslarda kansere dayalı sağlık sorunlarının çok olması endişe oluşturmaktadır. Cilt kanseri, akciğer, mesane ve böbrek kanserleri ile tümör oluşumu, damar hastalıkları ve diyabete sebebiyet verdiği de bilinmektedir. Arsenik içeren

suların arıtımında adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, membran teknolojileri, iyon değişimi gibi birçok yöntem kullanılmaktadır [30,35].

- **Nikel**

Nikel, yer kabuğunun % 0,3'ünü oluşturmaktadır ve yer kabuğunda bulunan elementler içinde 24. sıradadır. Hava, su ve alkalilerle korozyona karşı dayanıklı olup, bu özellikleri dolayısıyla paslanmaz çelik üretimi, madeni para, metalik alaşımlar, süper alaşımlar, piller, bakır sülfat, elektro-kaplama, porselen emaye, mineral işleme gibi işlemlerde kullanılır. Kullanım alanlarının genişliği ise nikelin su ortamlarına karışmasına sebebiyet vermektedir. Tehlikeli olmayan düzeylerde nikel bazı enzim sistemlerinde aktivatör olarak ve metabolik reaksiyonlara katılarak faydalı olabilir. Fakat güvenli miktar aşıldığında oksidatif enzim aktivitesini inhibe eder, akciğerlerde, böbreklerde ciddi hasarlara sebep olur ve mide bulantısı, kusma, ishal, deri dermatiti, göğüs ağrısı ve nefes darlığı gibi problemlere sebebiyet verir. Nikel giderimi için nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, kompleksleştirme/ultrafiltrasyon, ters ozmos, koagülasyon/flokülasyon, flotasyon, elektrokoagülasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi arıtma yöntemleri kullanılmaktadır [36].

- **Çinko**

Çinko, demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan dördüncü metaldir ve doğada bulunma miktarına göre 25. sırada yer almaktadır. Çinko biyolojik olarak parçalanamaz. Çinko, insan sağlığı için gerekli iz elementlerden biridir. Bununla birlikte çinkonun sınır değerlerin üzerinde olduğu durumlarda mide krampları, cilt tahrişleri, kusma, mide bulantısı ve anemi gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Çinko çeşitli endüstrilerin sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Arıtım yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters ozmos, solvent ekstraksiyonu, sıvı ekstraksiyonu, elektrodializ, elektrokimyasal arıtma, membran ayırma ve adsorpsiyon bulunmaktadır [37,38].

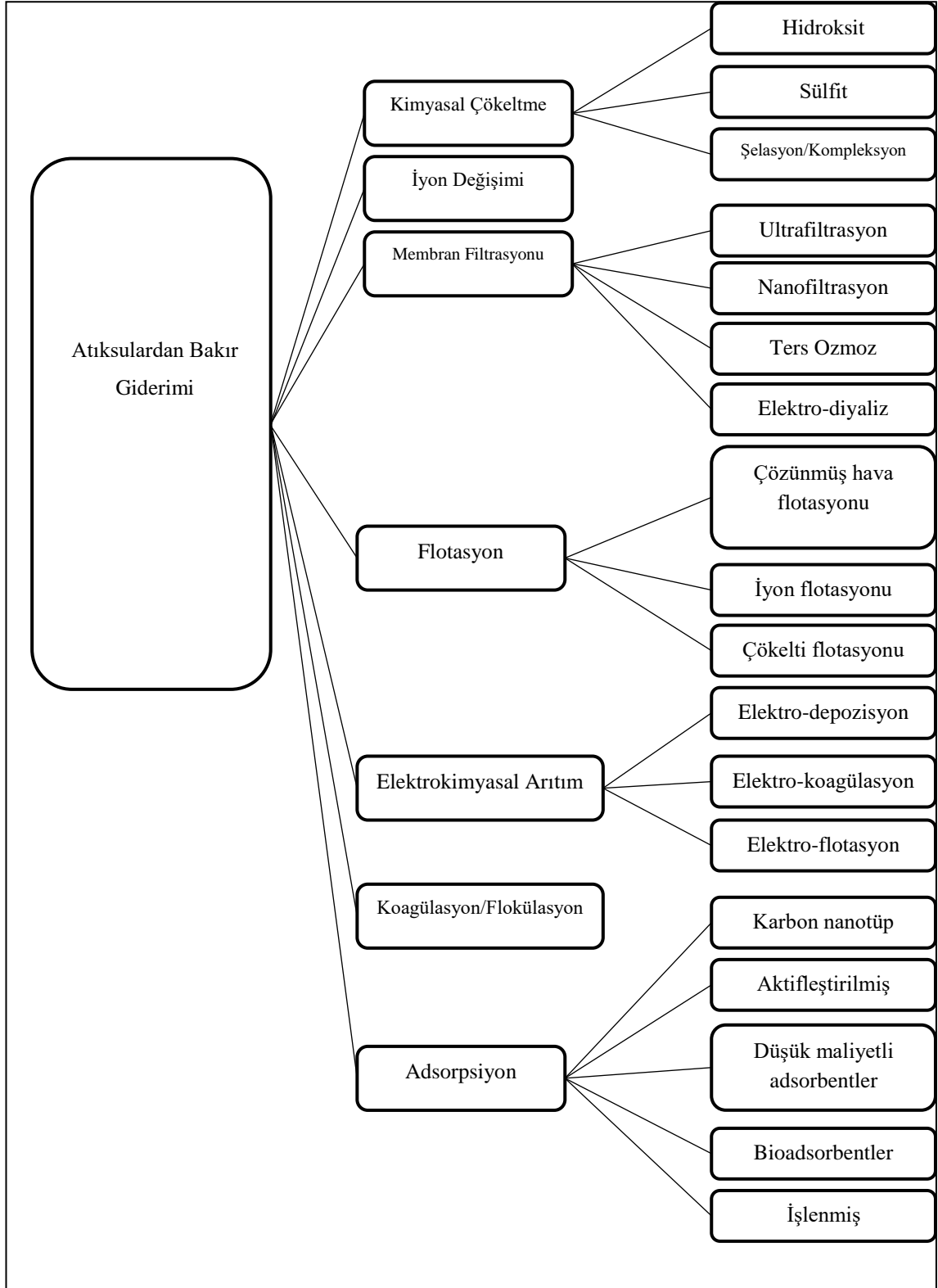
1.2.1 Bakır

Bakır, medeniyetin başlangıcından itibaren insanlar tarafından kullanılan ilk metallere biridir. İlk olarak M.Ö. 8000'de madeni paralarda ve süs eşyalarında kullanılırken, M.Ö. 5500 civarında yapılan bakır aletler taş devrinin bitmesinde etkili olmuştur. Bakırın kalayla alaşımıyla tunç, çinko ile alaşımından ise pirinç elde edilmiştir [39]. Bakır ve alaşımları

tarih boyunca yaygın kullanılmış olup günümüzde de geniş kullanım alanına sahiptir. Bakır, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, imalat ve montaj kolaylığı, korozyona karşı direnç, yüksek geri dönüştürülebilirlik, iyi görünüm gibi özellikleri sebebiyle elektrik kabloları, klima boruları, sıhhi tesisat, çatı kaplama gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [40]. Bakır kirliliğinin büyük bir kısmı metal kaplama, elektrokaplama, dağlama ve oyma baskı, kağıt hamuru, kağıt, mukavva, ahşap koruyucu kullanan fabrikalar ve gübre endüstrisi atıklarından kaynaklanmaktadır [41,42] .

Bakır, insanlarda enzim sentezi, doku ve kemik gelişimi için gerekli olan önemli bir iz elementtir. Ancak bakır (Cu^{2+}) sınır değerlerin üzerinde vücuda alındığında toksik ve kanserojendir. Karaciğerde birikim, kusma, mide bulantısı, solunum sıkıntıları, karın ağrısı, karaciğer ve böbrek yetmezliği, gastrointestinal kanama gibi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Toprak bitki örtüsü içinde zararlı etkileri bulunmaktadır. Tatlı su kaynaklarında ve su ekosisteminde fazla miktarda bulunan Cu^{2+} , tatlı su hayvanlarının osmo-düzenleyici mekanizmasına zarar verir ve insanlarda mutagenize sebep olurlar. EPA, endüstriyel atıklarda 1,3 mg/L'ye kadar Cu^{2+} konsantrasyonuna izin vermektedir [43]. DSÖ, içme sularında sınır olarak 2 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonunu belirlemiştir [44,45]. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğe göre içme sularında sınır değer 2 mg/L Cu^{2+} olarak belirlenmiştir [46].

Su ve atıksulardan Cu^{2+} giderimi için kimyasal çöktürme [47,48], iyon değişimi [49,50], membran filtrasyonu [51,52], flotasyon [53], elektrokimyasal arıtma [54,55], koagülasyon/flokülasyon [56,57] ve adsorpsiyon gibi birçok arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 1.5'te atıksulardan bakır gideriminde kullanılan arıtma yöntemleri gösterilmektedir [43].



Şekil 1.5: Atıksulardan bakır giderim yöntemleri.

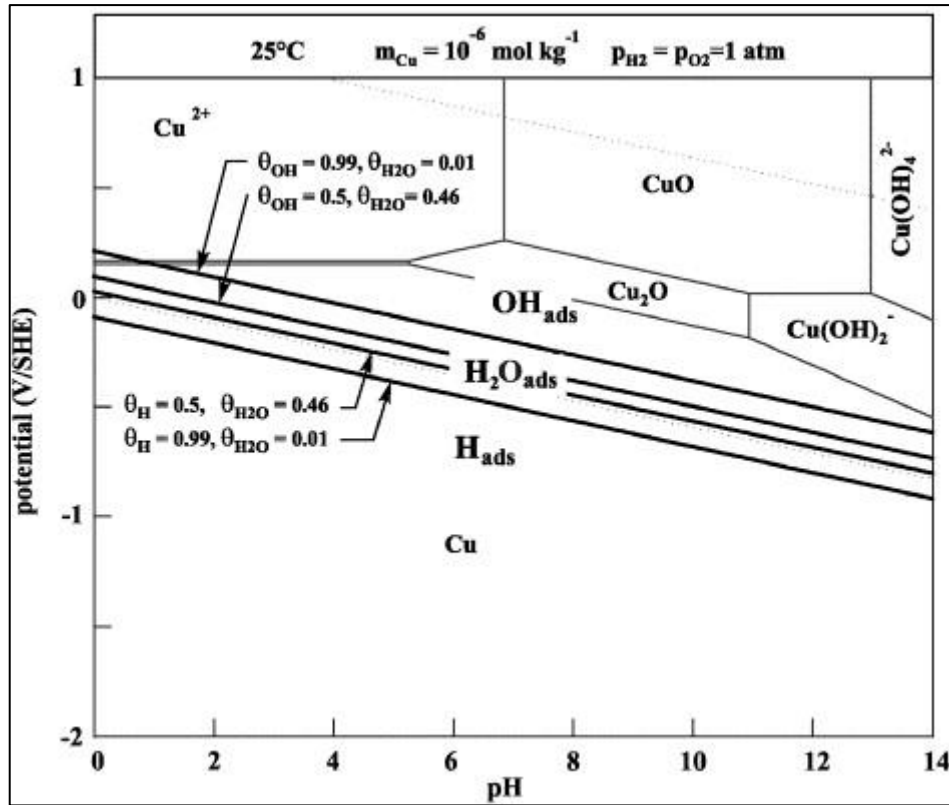
Bakır gideriminde kullanılan arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.2’de özetlenmiştir [43].

Tablo 1.2: Bakır giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.

Proses	Materyal	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal Çöktürme	Kireç, alkali, sülfid/flokülanlar yüzey aktif maddeler, asit, baz	Düşük metal konsantrasyonları elde edilir Büyük miktarlardaki atıksuların arıtımında kullanılabilir Uygulaması kolay	Fazla miktarda kimyasal ihtiyacı, pH'yı optimumda tutmak, çamur bertaraf problem, sıcaklık, pH, çöktürücü kons. gibi birçok faktörün kontrol edilmesi gerekir
İyon Değişimi	Doğal veya sentetik iyon değiştirici reçineler	Yüksek arıtma kapasitesi, yüksek oranda metal giderimi	Büyük ölçekli uygulanamaz, sentetik reçineler pahalı olabilmektedir
Membran filtrasyon	Membranlar, sürfaktanlar	Atıksuların yeniden kullanımı için sınır değerlere ulaşmada oldukça başarılı, değerli materyalin geri kazanımı, çevreye zararın önlenmesi	Membranların kirlenmesi, ilk yatırım maliyeti, bakım ve işletme maliyeti
Koagülasyon/Flokülasyon	Alüminyum, demir tuzları gibi reaktifler	Büyük ölçekli atıksu arıtımında uygulanabilmekte	Reaktiflerin pahalı olması, büyük miktarlarda çamur üretimi ve bertaraf sorunları Enerji maliyeti, tasarım ve uygulama maliyeti, seyreltik konsantrasyonlarda verimde azalma, büyük hacimlerdeki atıksulara sulara uygulanamaz
Elektrolitik Geri Kazanım	Elektrik enerjisi	Daha az kimyasal tüketimi, saf metalin geri kazanımı, yüksek arıtım verimi	Kimyasal rejenerasyon gereksinimi, arıtma tesisinde kirlilik ve korozyon, tükenen adsorbanların atılması, her bir döngüde adsorpsiyon kapasitesinde azalma
Adsorpsiyon	Akışkan yatak, rejenerasyon ortamı, sabit ve düzgün akış için pompa	Ağır metaller için sınır değerlere kadar arıtma verimliliği	Kimyasal maliyeti, membranların kirlenmesi
Ters Ozmos	Membran destekli reçineler	Atıksulardan metal gideriminde yüksek arıtma verimliliği	

Arıtma yöntemleri içinde adsorpsiyon, uygulama kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti gibi özellikleriyle bakır iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan en yaygın yöntemdir [40,45]. Literatürde farklı adsorbentlerle bakır giderim çalışmaları mevcuttur [40,42,58–63].

Cu(II) türlerinin sulu çözeltilerde Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ formlarında bulunabileceği bilinmektedir. $\text{pH} < 7,5$ 'te baskın Cu(II) türü her zaman Cu^{2+} 'dir [64]. Yapılan bir çalışmada bakır için elde edilen örnek bir pH diyagramı Şekil 1.6'da verilmektedir [65].



Şekil 1.6: Bakır-pH diyagramı.

1.3 Adsorpsiyon

Adsorbat, adsorbent ile temas ettiğinde bir bölümü adsorbent tarafından tutulmaktadır. Adsorbatın adsorbent yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, iç kısımlarına nüfus etmesine adsorbsiyon; yüzeye tutunma ve iç kısımlara nüfus etme olaylarının birlikte oluşmasına ise sorpsiyon denilmektedir [66]. Adsorpsiyon işlemi, sıcaklık, adsorbent-adsorbat yapısı, ortamda başka kirleticilerin varlığı, pH, temas süresi, partikül boyutu, karıştırma hızı gibi çeşitli faktörler tarafından kontrol edilmektedir [67]. Adsorpsiyon işlemi, adsorbent ile

adsorbat arasındaki etkileşim kuvvetine göre fiziksel, kimyasal ve iyonik (elektrostatik) adsorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır [68].

- **Fiziksel Adsorpsiyon**

Van der Waals kuvvetleri etkisiyle oluşmaktadır ve adsorpsiyon tersinirdir. Adsorbat ile adsorbent molekülleri arasındaki çekim kuvveti, adsorbat ile çözücü molekülleri arasındaki kuvvetten büyük olduğu durumda, adsorbat adsorbent yüzeyine tutunacaktır [69]. Fiziksel adsorpsiyonda, aktivasyon enerjisi gerekmemektedir ve adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den düşüktür [70].

- **Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorbat ile adsorbent arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşmaktadır. Daha kuvvetli kimyasal bağlar bulunmaktadır ve proses tersinmezdir. Adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekmektedir ve adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den büyüktür [70].

- **İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon**

Çözeltide iyonik karakterli bulunan adsorbatların, adsorbent yüzeyi üzerindeki yüklü olan bölgelere elektrostatik çekim kuvvetleri ile çekilmesi sonucunda oluşmaktadır [68].

1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve denge şartlarında kirletici (adsorbat) ile adsorbent arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının tanımlanması, adsorbent yüzey özelliklerinin ve kapasitesinin belirlenmesi ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması için kritik önem taşımaktadır [71]. Adsorpsiyon dengesi (adsorplanan kirletici miktarı ile çözeltide kalan kirletici miktarı arasındaki denge), adsorbent ile adsorbatın yeterli süre temas ettirilmesiyle kurulur [72].

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins and Radke–Prausnitz izotermi gibi birçok denge izoterm modelleri kullanılmaktadır [73].

Adsorpsiyon işlemi sonucunda, R (%) yüzde giderim verimi, q_t (mg/g) herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi ve q_e (mg/g) denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için kullanılacak olan formüller sırasıyla Denklem (1.1), Denklem (1.2) ve Denklem (1.3)'te verilmiştir [74,75].

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1.1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1.2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (1.3)$$

C_0 : Başlangıç anında ortamdaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_t : t anında ortamdaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge anında ortamdaki kirletici konsantrasyonu (mg/L)

V: Çözelti Hacmi (L)

m: Adsorbent miktarı (g)

1.3.1.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, ideal olmayan ve tek tabakalı oluşumla açıklanamayan, tersinir adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Denklem (1.4) ve Denklem (1.5)'te (doğrusal denklem) verilen ampirik model çok tabakalı adsorpsiyon, heterojen yüzey üzerindeki adsorpsiyon ısısının ve adsorbata karşı ilginin eşit olmadığı adsorpsiyon işlemlerini açıklamak için uygulanabilmektedir [71].

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.4)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (1.5)$$

K_f ve $1/n$ değeri Freundlich izoterm sabitleri olup sıcaklık ve adsorbent-adsorbat çiftine bağlıdır. “n” sabiti adsorpsiyon enerji dağıtımını ile ilgilidir, K_f adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır [76]. $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizilerek, doğrunun eğimi ve kaymasından n ve K_f sabitleri bulunmaktadır [75].

1.3.1.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olduğunu ve homojen bir yüzey üzerinde olduğunu, adsorbent yüzeyindeki tüm aktif noktaların adsorbatlara karşı eşit enerji ve ilgiye sahip olduğunu; aynı zamanda aktif noktaların enerji olarak birbirinden bağımsız olduğunu varsaymaktadır [77,78]. Langmuir izotermi'nin ampirik modeli Denklem (1.6)'da, lineer formu Denklem (1.8)'de verilmiştir [72,79].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (1.7)$$

Burada C_e denge anında çözültide kalan kirletici miktarı (mg/L), q_e denge anında adsorpsiyon miktarı (mg/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L Langmuir sabitini (L/mg) ifade etmektedir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilerek eğim ve kayma noktasından q_m ve K_L değerleri hesaplanabilmektedir [79,80].

Webber ve Chakravorti'nin tanımladıkları boyutsuz bir sabit olan ve genel olarak ayırma faktörü olarak adlandırılan R_L , Denklem (1.8) ile hesaplanabilmektedir [81].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.8)$$

Burada C_0 , başlangıçta çözültideki kirletici miktarı (mg/L), K_L ise Langmuir sabitini (L/mg) ifade etmektedir. R_L değeri adsorpsiyon modelinin uygunluğuna dair bilgi vermektedir. $R_L > 1$ olduğu durumda modelin uygun olmadığını, $R_L = 1$ olduğunda doğrusal, $0 < R_L < 1$ aralığında olması modelin uyumluluğunu ve $R_L = 0$ olduğu durumda tersinmez olduğunu söylemektedir [71].

1.3.1.3 Temkin İzotermi

Temkin modeli adsorpsiyonun çok tabakalı gerçekleştiğini varsaymaktadır [82]. Bu izoterm, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimleri hesaba katmaktadır. Ekstrem konsantrasyon değerleri göz ardı edildiğinde katmandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının logaritmik değil lineer olarak azalacağını varsaymaktadır. Denklem (1.11)'de verilen model eşitliğine göre $\ln(C_e)$ 'ye karşı q_e grafiği çizilerek eğim ve kayma noktası bulunur [83].

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (1.9)$$

A_T : Denge bağlama sabiti (L/g)

b_T : Temkin izoterm sabiti

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol/K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

B: RT/b_T

1.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmaktadır. Birinci dereceden kinetik model, İkinci dereceden kinetik model, Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Elovich model, Langmuir, Crank, Boyd, Bangham, Weber ve Morris, İntra partikül difüzyon model gibi birçok kinetik model bulunmaktadır [84,85].

- **Yalancı Birinci Derece Kinetik Model**

1898 yılında Lagergren tarafından tanımlanmıştır. Bir çözünenin, sulu çözeltiliden adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan kinetik modellerdendir [86]. Yalancı birinci derece kinetik modelin diferansiyel ve lineer eşitliği sırası ile Denklem (1.10) ve Denklem (1.11) de verilmektedir [87].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.10)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

q_t , herhangi bir t anında adsorplanan kirletici miktarı (mg/g), q_e denge anında adsorplanan kirletici miktarı (mg/g), k_1 yalancı ikinci dereceden kinetik model sabitidir (dk^{-1}) Burada lineer hali verilen denkleme göre t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiği çizilerek eğimden k_1 değeri hesaplanabilmektedir [88].

- **İkinci Derece Kinetik Model**

İkinci dereceden kinetik modelinin diferansiyel ve lineer hali Denklem (1.12) ve Denklem (1.13)'te verilmiştir.

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_2 C_t^2 \quad (1.12)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (1.13)$$

k_2 ikinci derece kinetik model sabiti olup t 'ye karşı $1/C_t$ grafiği çizilerek k_2 ve R^2 hesaplanabilmektedir [89].

- **Yalancı İkinci Derece Kinetik Model**

Yalancı ikinci dereceden model, katı fazın adsorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır ve diğer modellerin aksine tüm adsorpsiyon aralığındaki davranışı tahmin etmektedir [86].

Yalancı ikinci derece kinetik model için diferansiyel ve lineer denklem, Denklem (1.14) ve Denklem (1.15)'te verilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 q_e - q_t^2 \quad (1.14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.15)$$

Bu denklemdeki k_2 yalancı ikinci derece kinetik model sabitini ($g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$) vermektedir. Denklem (1.15) de t 'ye karşılık t/q_t grafiği çizilerek k_2 ve R^2 hesaplanır [79,90].

- **Elovich Modeli**

Katı yüzey üzerindeki ürünlerin desorpsiyonu olmadan adsorbatın, kimyasal olarak adsorpsiyonunu içeren reaksiyonlarda artan yüzey kaplaması nedeniyle adsorpsiyon hızının zamanla azaldığını ifade etmektedir. Model eşitliğinin diferansiyel ve lineer hali Denklem (1.16) ve Denklem (1.17)'de verilmektedir [86]. a, ilk adsorpsiyon hızı, b ise desorpsiyon sabitidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (1.16)$$

$$q_t = (1/b) \ln(ab) + (1/b) \ln(t) \quad (1.17)$$

- **İntrapartikül Difüzyon Modeli**

İntrapartikül difüzyon modeli Denklem(1.18)'de verilmiştir. k_i , intra partiküler difüzyon model sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-0,5}$) ve C, sınır tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabittir (mg/g) [91].

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (1.18)$$

D, difüzyon katsayısı (cm^2/s) olup Denklem (1.19) ile hesaplanmaktadır. r_0 , adsorbent tanecik yarıçapı (cm) dir. r_0 , değeri $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ olarak (küresel tanecik) kabul edilir [92].

$$t_{0,5} = \frac{0,03 \cdot r_0^2}{D} \quad (1.19)$$

1.3.3 Adsorbentler

Adsorpsiyon prosesi, uygulama kolaylığı ve düşük maliyetli olması gibi avantajlarıyla atıksu arıtımında tercih edilmektedir. Adsorbent seçimi ise kirletici konsantrasyonuna ve kirletici türüne bağlıdır. Aynı zamanda seçilecek adsorbentin toksik olmaması, maliyetinin düşük olması, kolay ulaşılabilir ve kolayca rejenere edilebilir olması gerekmektedir [93]. İdeal bir adsorbent, çevreye duyarlı olmalı, yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmalı, düşük konsantrasyonlardaki kirleticilere karşı yüksek seçicilik göstermeli, adsorpsiyon sonrasında kirletici yüzeyden kolayca ayrılabilir, geri dönüştürülebilir olmalıdır [94].

Adsorbentler, doğal adsorbentler, endüstriyel atıklar, sentetik adsorbentler, tarımsal atıklar, biyokütle atıkları ve nano adsorbentler olarak sınıflandırabilir [93].

- **Doğal adsorbentler**

Doğal adsorbentler, doğal olarak oluşmuş, büyük miktarlarda doğada bulunan adsorplama özelliği gösteren malzemelerdir. Çok sayıda doğal adsorbent bulunmaktadır. Ağır metallerin, boyaların ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında en yaygın kullanılan doğal adsorbentler kitin, zeolit, kil, turba yosunu, odun ve kömür olup, bu adsorbentlerle yapılan çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar alınmaktadır [95]. Klinoptilolit [96], perlit [97], aktif karbon [98] ile metil viyole, aktif karbon [63], zeolit [99], bentonit [100] ile bakır giderimi gibi birçok çalışma mevcuttur.

- **Endüstriyel atıklar**

Endüstriyel atıklar, endüstrilerde üretilmekte olup yüksek miktarlarda elde edilmesi kolay ve ucuz adsorbentlerdir. Bu adsorbentlerin su ve atıksu arıtımında ağır metal, boyar madde ve organik bileşen gibi toksik kimyasalların gideriminde etkinliği ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [93]. Palm yağı külü [101], kırmızı çamur [102], çay fabrikası atıkları [103], küspe külü [104], zeytinyağı endüstrisi atıkları [105], kahve atıkları [106] gibi endüstri kaynaklı adsorbentlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Talaş ile metil viyole [107] ve kırmızı çamur ile bakır giderimi [108] gibi çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

- **Tarımsal atıklar**

Zirai atıklar, meyve ve sebze kabukları küçük bir işlem后将 düşük maliyetli adsorbentler olarak kullanılmaktadırlar. Yapılarında ağırlıklı olarak lignin ve selülöz bulunur. Spesifik yapıları ve kimyasal özellikleri ile alternatif adsorbent olarak kullanılmaktadırlar. Yapılarında bulunan alkol, fenol, aldehit, karboksil ve keton gibi spesifik gruplar sayesinde çeşitli kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar [109]. Portakal kabuğu [110], greyluft kabuğu [111], limon kabuğu [112], muz kabuğu [113], pirinç kabuğu [114], buğday kepeği [115] ve hindistan cevizi kabuğu [116] gibi tarımsal atıkların su ve atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanımına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Tarım atıkları ile metil viyole [117], palmye kabuğu [118], hindistan cevizi kabuğu [119], patates kabuğu [120] ile bakır giderimi gibi çalışmalar mevcuttur.

- **Biyokütle**

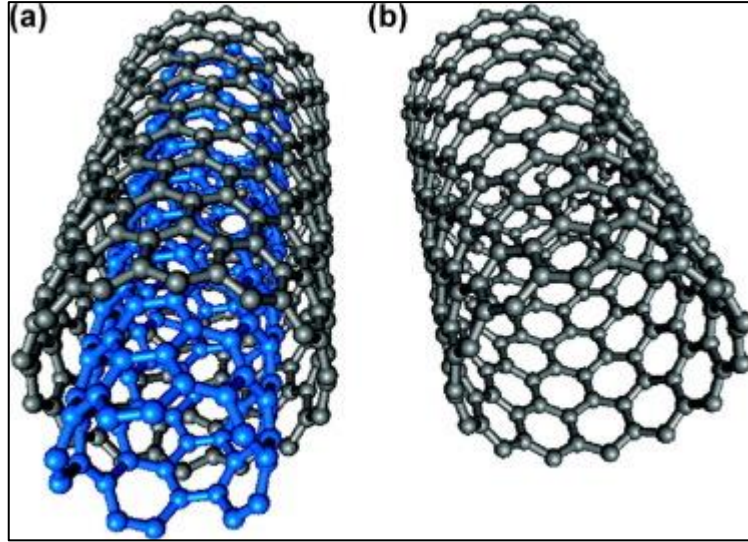
Sulardan toksik madde gideriminde, biyosorpsiyon ve biyokütle birikiminden faydalanılmaktadır. Hem yaşayan hem de ölü mikrobiyal materyaller yardımıyla (algler [121], mantarlar [122], mayalar [43] ve bakteriler [123] yapılan çalışmalarda yüksek miktarda toksik element giderimlerine ulaşılmıştır. Mantar biyokütlesi ile metil viyoleto [124], maya ile bakır [125] giderimi gibi çalışmalar mevcuttur.

- **Nano adsorbentler (Nano partiküller)**

Boyutları 1-100 nm aralığında olan partiküller, nano partiküller olarak adlandırılmaktadırlar. Geleneksel materyaller ile karşılaştırıldığında nano adsorbentler, küçük boyutlu olmaları, katalitik potansiyelleri, yüksek reaktiviteleri, büyük yüzey alanları, kolayca ayrılabilmeleri, yüzeylerinde çok sayıda aktif bağlanma noktası bulundurma gibi özellikleri ile potansiyel olarak su ve atıksu arıtımında kullanılan önemli adsorbentlerdir [67,94]. Aktif karbon, karbon fiberler, aerogeller ve karbon nanotüpler karbon bazlı nano adsorbentler sınıfına girmektedirler [126].

1.4 Karbon Nanotüpler

Karbon, karbonun allotropları olarak bilinen birçok moleküler formda var olma özelliğine sahiptir. Bu allotroplar karbon elementinin farklı yapısal modifikasyonları olarak düşünülebilir. Karbon nanotüpler (CNT), tüp benzeri bir yapı içinde sarılmış silindirik grafit (allotropik karbon formu) levhalardan oluşur [30]. Karbon ailesinin üyesi olan karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiştir [127]. Daha sonra benzersiz fizikokimyasal özellikleri sebebiyle araştırmaların odak noktası olmuşlardır. CNT'ler, tabaka sayılarına göre tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) olarak sınıflandırılmaktadırlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler), tek bir grafen levhadan oluşan silindirik bir şekle sahipken, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) eş merkezli iki veya daha fazla grafen levhaların yaklaşık 0,34 nm boşlukla istiflenmesi şeklinde oluşmaktadırlar. Şekil 1.7'de MWCNT ve SWCNT'lerin yapıları verilmiştir [30,128]. MWCNT'ler SWCNT'ler ile karşılaştırıldığında yapısal karmaşıklıkları ve çeşitlilikleri iyi tanımlanamamıştır. Bunun yanı sıra daha düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptirler. Fakat MWCNT'ler SWCNT'lere kıyasla toplu olarak sentezlenebilme, katalizör olmadan üretilebilme ve düşük üretim maliyeti gibi avantajlara sahiptirler [128].



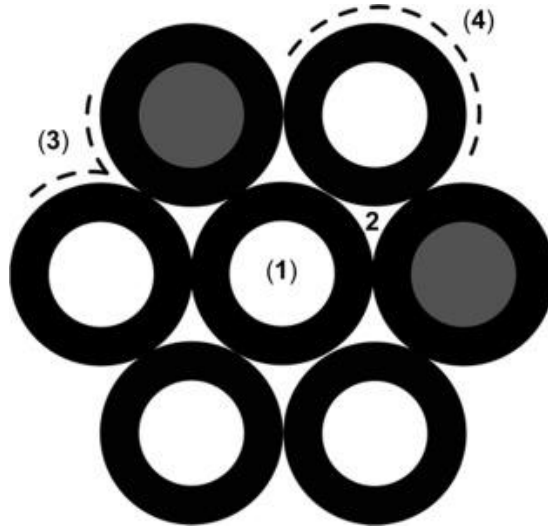
Şekil 1.7: Karbon nanotüp yapılarının gösterimi a. MWCNT ve b. SWCNT.

Karbon nanotüpler, ark deşarjı, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. İlk iki yöntemle yüksek kalitede karbon nanotüpler üretilebilmektedir, fakat yüksek sıcaklık ve karmaşık ekipman gereksinimi bu yöntemler için dezavantaj oluşturmaktadır. CVD ise grafit liflerin ve MWCNT'lerin büyük ölçekli üretimlerinde umut vadeden yöntemlerden biridir. CVD yöntemiyle daha az yan ürünle yüksek saflıkta CNT'ler üretilebilmekte ve üretim için düşük sentez sıcaklığı ile çalışılmaktadır [129]. CNT'lerin yüzeyleri reaktif değildir, CNT'lerin fullerin benzeri uçları daha reaktif olabilmektedir. Bu sebeple CNT'lerde fonksiyonelleştirme ile fonksiyonel gruplar (-COOH, -OH, -C=O vb.) oluşturulmaktadır [130].

Geniş spesifik yüzey alanları, yüksek gözeneklilik, içi boş ve katmanlı yapıya sahip olmaları, mekanik elektriksel özellikleri, yüksek kimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleri ile sensörlerde, katalizör destekleyicilerde, elektronik, optik, enerji depolama ve atıksu arıtma gibi alanlarda kullanılmaktadırlar [131,132]. CNT yüzeyindeki grafit tabakalarda altıgen karbon atomu dizileri, CNT'lerin diğer molekül ve atomlarla güçlü π - π elektronik ve hidrofobik bağlar kurulmasını sağlayarak CNT'lerin gelecek vaat eden bir adsorbent türü olmasına yol açmaktadır [133]. Atıksuların arıtımında çeşitli kirleticilerin giderimi için CNT'ler kullanılmaktadır [134–141].

Ham CNT'lerin metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri oldukça düşüktür, ancak adsorplama kapasiteleri HNO_3 , NaOCl ve KMnO_4 çözeltileri ile oksitlendikten sonra

önemli ölçüde artmaktadır. Bu durum, CNT uçlarının açılması ve oksitleyici ajanlarla oksidasyon sonrasında beşgen, yedigen gibi kusurların kırıklara yerleşmesi ile açıklanabilir. Bu şekilde CNT'lerin yüzeylerinde büyük miktarda oksijen içeren –COOH, -OH veya –C=O gibi gruplar oluşmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar, karbon yüzeyindeki negatif yükün artmasına sebep olurlar ve fonksiyonel gruplardaki oksijen atomları metal iyonlarına tek elektron çifti vererek katyon değişim kapasitelerini artırır [130]. Farklı kirleticilerin SWCNT demetlerinde adsorbe olabilecekleri olası yerler (Şekil 1.8) şöyle açıklanabilir; 1) İç kısımlar: İçi boş tüpler fakat bu kısımlar sadece tüplerin uçları açık iken kullanılabilir 2) Ara kanallar: Demet içindeki nanotüpler arasındaki yollar, 3) Dış Oluklar (Yivler): En dıştaki nanotüplerin yüzeyleri ve bir nanotüp demetinin çevresinde bulunan oyuklar, 4) Dış yüzey: Nanotüp demetlerinin dışında tek tek nanotüplerin kavisli yüzeyleri [142].



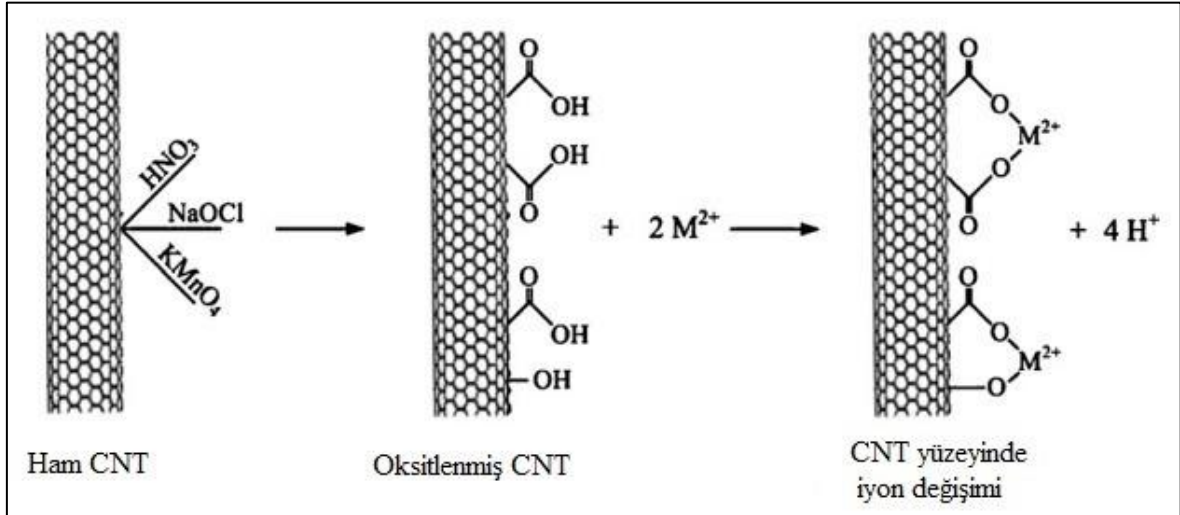
Şekil 1.8: Kısmen açık uçlu SWCNT'lerde farklı adsorpsiyon bölgeleri 1)İç kısımlar 2)Ara kanallar 3) Dış Oluklar 4) Dış yüzey.

CNT'ler geniş yüzey alanları ve kimyasal kararlılık özellikleri sebebi ile atıksulardan ağır metal (Pb, Cu, Cd, Ag, Ni vs.) gideriminde kullanılmaktadırlar [131]. CNT'lerin metal iyonlarını adsorplama kapasitesinin artırılması için, CNT'lerin üzerine oksijen içeren fonksiyonel gruplar oksidasyon yöntemi ile bağlanmaktadır [143].

Metal iyonlarının CNT'ler üzerine bağlanma mekanizmaları oldukça karışık olup elektrostatik çekim, sorpsiyon-çöktürme ve metal iyonları ile yüzeydeki fonksiyonel gruplar arasındaki kimyasal etkileşimle ilişkilendirilmektedir. Genel olarak, metal iyonları ile CNT'lerin yüzey fonksiyonel grupları arasındaki kimyasal etkileşimin ana sorpsiyon

mekanizması olduğuna inanılmaktadır. CNT'lerin karboksilik ve fenolik gruplarındaki protonlar, sıvı fazdaki metal iyonları ile yer değiştirir. Metal iyonlarının CNT'ler yüzeyine sorpsiyonu dengeye ulaşıncaya çözeltinin pH'sının düşmesi, CNT yüzeylerinden çözeltiliye verilen H^+ iyonları ile açıklanmaktadır.

Şekil 1.9'da iki değerlikli metal iyonlarının CNT yüzeyine sorpsiyonunu için diyagram verilmiştir [130].



Şekil 1.9: İki değerlikli metal iyonlarının CNT yüzeyine sorpsiyon diyagramı.

Yadav ve Srivastava (2017) çalışmalarında, adsorbent olarak karbon nanotüp kullanarak Mn^{7+} giderimi çalışmışlar ve etkili bir şekilde adsorpsiyon gözlemlemişlerdir. CNT kullanarak Mn^{7+} konsantrasyonunu 150 mg/L'den 3 mg/L'ye düşürebilmeyi başarmışlardır [144]. Huang vd. (2018), karboksilli karbon nanotüpleri çitosanla modifiye ederek (Çitosan- MWCNTs-COOH) asidik ($pH=2$) sulardan Cr (V) iyonlarını gidermeyi hedeflemişlerdir. 293 K, 303 K ve 313 K'de sırasıyla 142,9±0,9 mg/g, 151±1 mg/g ve 164±2 mg/g adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olup Langmuir izotermine uyum sağlamaktadır [145]. Salam vd. (2020), Cu (II), Zn (II), Fe (II) ve Pb (II)'nin MWCNT'ler ve 5,7-dinitro-8-quinolinol ile modifiye edilmiş MWCNT'ler ile giderilmesini çalışmışlardır. MWCNT'ler ve modifiye edilmiş MWCNT'ler FTIR, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. pH, karıştırma süresi, metal iyonlarının konsantrasyonu, iyonik güç ve adsorbent dozajının adsorpsiyon üzerindeki etkisi çalışılmıştır. MWCNT'ler ile 142,8 mg/g Cu (II), 250 mg/g Zn (II), 111,1 mg/g Fe (II) ve 200 mg/g Pb (II) adsorpsiyon kapasitelerine; modifiye edilmiş MWCNT'ler kullanıldığında ise 333,3 mg/g Cu (II), 500 mg/g Zn (II), 200 mg/g Fe (II) ve 333,3 mg/g Pb (II)

adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Kinetik alışmaları adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden modele uyum sağladığını göstermiştir [146]. Li vd. (2010), karbon nanotüplere kalsiyum aljinat bağlayarak (CNTs/CA) sulu zeltiilerden bakır giderimini hedeflemişlerdir. Adsorbentler SEM, BET ve FTIR ile karakterize edilmiştir. pH'nın 2,1 olduğu şartlarda bile % 69,9 bakır giderme verimi elde edilmiştir. CNTs/CA'nın maksimum bakır adsorplama kapasitesi 84,88 mg/g'dir [132]. Mubarak vd. (2016), boru şeklinde bir mikrodalga kimyasal buhar biriktirme tekniği kullanarak çok duvarlı karbon nanotüp sentezlemiş, yöntem esnasında nc gaz olarak asetilen ve hidrojen, katalizör olarak da ferrosin kullanmışlardır. Sentezledikleri MWCNT rneklerinin Pb (II) gideriminde test etmişlerdir. FTIR, BET, FESEM ile karakterizasyon yapmış ve pH, başlangıç Pb (II) konsantrasyonu, MWCNT dozajı, karıştırma hızı ve srenin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. pH 5, MWCNT dozu 0,1 g, karıştırma hızı 160 devir/dk, süre 22 dk ve başlangıç Pb (II) konsantrasyonu 10 mg/L alışma şartlarında % 99,9 giderim verimi elde etmişlerdir [75]. Sun vd. (2012), yüzeyi okside edilmiş MWCNT'ler sentezleyerek XRD, SEM ve FTIR ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Oksidize edilmiş MWCNT'ler ile U(VI) giderimi çalışmışlar, adsorpsiyon işlemi üzerinde temas süresi, U(VI) konsantrasyonu, pH, iyonik g, humik asit/ fulvik asit oranı ve karbonatın etkilerinin araştırmışlardır. pH ve iyonik gücün U(VI) giderimi üzerinde oldukça etkili olduğunu tespit etmişlerdir [147].

Tablo 1.3'te çeşitli CNT'ler ile ağır metal giderim çalışmalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 1.3: Karbon nanotüpler kullanılarak yapılan ağır metal giderimi çalışmaları.

Kirlenici	Adsorbent	q _m (mg/g)	Uyum sağladığı izoterm	Uyum sağladığı Kinetik Model	Ref.
Hg(II)	MWCNTs	87,72	Freundlich	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[148]
Hg(II)	MWCNTs-OH MWCNTs-COOH	120,1 127,6	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[149]
Hg(II)	MWCNTs MWCNT-OH MWCNT-COOH MWCNT-NH ₂	71,1±7,3 78,9±4,7 134±20 205±10	Dubinin-Radushkevich Dubinin-Radushkevich Dubinin-Radushkevich Freundlich Freundlich	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[150]
Cu(II)	MWCNTs	4,24±0,18		-	[64]
Cu(II)	CNTs/CA(kalsiyum alginate)	84,88	Langmuir	-	[132]
Cu(II)	MWCNT-RAFT	189 mg/ g	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[151]
Cu(II)	MWCNTs-D2EHPA-TOPO	4,9	-	-	[152]
Cu(II)	MWCNTs	3,19*10 ⁻⁵ mol/g	Langmuir	-	[153]
Pb(II)	CNTs	17,5	Langmuir/Freundlich	-	[154]
Pb(II)	MnO ₂ /CNTs	78,74	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[155]
Cr(VI)	Oksitlenmiş- MWCNTs	4,26	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[156]
Ni(II)	MWCNTs Oksitlenmiş CNTs	18,08 49,26	Langmuir	-	[157]
Ni(II)	β-CD@Fe ₃ O ₄ /MWCNT	103	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[158]
Zn(II)	MWCNTs	156,25	Freundlich		[159]
Zn(II)	Fonksiyonelleştirilmiş MWCNTs	1,05	Freundlich	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[160]
Cr(VI)	MWCNTs	2,679	Langmuir	-	[161]
Pb(II)	MWCNTs	97,08	Langmuir	-	[162]
Cu(II)	MWCNTs	28,49	Langmuir	-	[162]
Pb(II)	MWCNT-COOH	2,0	Freundlich	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[163]

Literatürde farklı CNT'lerin boyar madde türlerinin giderimi için kullanıldığı bazı çalışmalar Tablo 1.4'te özetlenmiştir.

Tablo 1.4: Karbon nanotüpler kullanılarak yapılan boyar madde giderimi çalışmaları.

Kirletici	Adsorbent	q_m (mg/g)	Uyum Sağladığı izoterm	Uyum Sağladığı Kinetik Model	Ref.
Metil Viyoleet	CNTs	46,2	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[164]
Metilen Mavisi (MB)	CNTs	53,7	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[164]
Metil Viyoleet	m-MWCNT	666,7	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[165]
Reaktif kırmızı M-2BE	MWCNT	335,7	Liu	Avrami fraksiyonel kinetik	[166]
Malahit Yeşili	f-MWCNT	142,85	Langmuir	Yalancı 1. Dereceden kinetik	[167]
Maksilon Mavisi	MWCNT	187,69	Freundlich	-	[168]
Reaktif Mavisi 4	MWCNT	502,5	Liu	Genel mertebeden kinetik model	[169]
Metil Oranj	MWCNT	50,25	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[170]
Amido siyahı 10B (AB10B)	MWCNT-COOH MWCNT-COOH-Cysteamine	90 131	-	İntra partiküler difüzyon model	[171]
Metil Oranj	PANI-MWCNTs	149,25	Langmuir	Yalancı 2. Dereceden kinetik	[172]

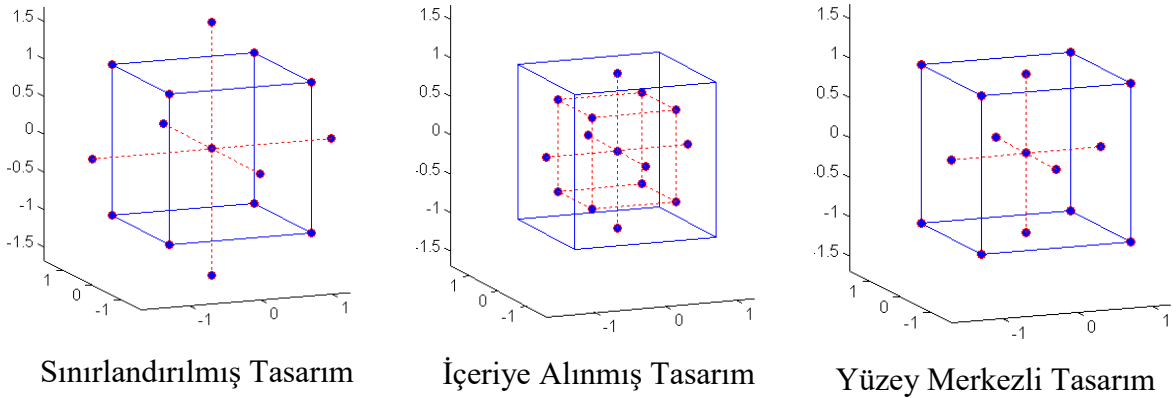
Karbon nanotüplerin sağlık açısından güvenli olup olmadığı ile ilgili endişeler mevcuttur, bu durum parçacıkların patojenitesi ile ilişkilendirilen üç özelliğten kaynaklanmaktadır. Bunlar; 1) Nano boyutta partiküller olup, büyük boyutlu parçacıklara göre daha fazla toksisiteye sahip olabilirler 2) Lif şeklindedirler ve iğne benzeri şekilleri ile asbest ve diğer patojenik lifler gibi davranabilirler 3) Esas olarak grafitiktirler ve biyolojik olarak biyodireçli olmaları beklenmektedir [173].

CNT'lerin yaygın kullanımı, su ortamlarında CNT miktarlarının artmasına sebep olacak ve insanların CNT'lerle temas etmesi ile sonuçlanacaktır. Çok sayıda toksikoloji çalışması CNT'lerin canlı sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğunu göstermektedir [174–177]. CNT'lerin toksisitesi, içerdiği safsızlıklara, fonksiyonelleştirmeye, şekil ve boyut gibi özelliklere bağlı olarak değişiklikler göstermektedir [174]. CNT'ler insan pnömositlerine girebilir ve pulnomer sistem fonksiyonlarına zarar verebilirler. Zayıf bozunabilirlik ve toksisite özellikleri nedeniyle mümkün olduğunda içme sularından CNT'lerin ayrılması gerekmektedir [132]. CNT'lerin mezenkimal hücre büyümesini uyarma, granülom oluşumuna ve fibrogeze sebep olma gibi etkileri bulunmaktadır [173].

1.5 Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), Çevre Mühendisliği alanında, istatistiksel ve matematiksel teknikleri kullanarak proseslerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve formüle edilmesinde oldukça yaygın kullanılmaktadır [178]. Özellikle, proses girdilerinin (faktör), proses çıktılarını etkilediği durumlarda deneysel tasarım için kullanılmaktadır. Belirli ve sınırlı deney sayısı bulunması sebebiyle zamandan ve maliyetten kazanç sağlaması en büyük avantajlarından [179]. Bir proseste YYY'nin uygulanması şu adımlardan oluşur: (i) bağımsız girdilerin ve düzeylerinin belirlenmesine yönelik ön çalışmalar; (ii) deney tasarımının seçilmesi ve modelin doğrulanması; (iii) bağımsız girdilerin bir fonksiyonu olarak contour grafiklerinin elde edilmesi ve optimum noktaların bulunmasıdır.

YYY tasarımlarından biri olan Merkezi kompozit tasarımı, girdiler ve çıktılar arasında bir korelasyon oluşturulabilmesi için ihtiyaç duyulan minimum deney sayısını veren standart bir yöntemdir. İlgili alanı dıştan çevreleyen, içten çevreleyen ve yüzey merkezli olmak üzere üç farklı çeşidi bulunan merkezi kompozit tasarımının türleri Şekil 1.10'da verilmiştir [180]. Merkezi kompozit tasarımının türü, belirlenen girdi ve istenen özellikler göz önüne alınarak seçilmektedir.



Şekil 1.10: Merkezi kompozit tasarımları.

Bu tez çalışmasında yüzey merkezli ikinci dereceden merkezi kompozit deney tasarımı seçilmiştir. İkinci dereceden merkezi kompozit YYY'nin matematiksel ifadesi Denklem (1.20)'de verilmiştir [24].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1.20)$$

Bu denklemdaki Y ikinci dereceden polinomu, β_0 model sabitini, β_i , β_{ii} ve β_{ij} ise hesaplanması gereken katsayıları göstermektedir. Denklem (1.20)'de verilen model, girdi ve çıktılar arasındaki ilişkiyi belirlemenin yanı sıra girdilerin modeldeki etkilerini belirlemede ve optimum girdilerin hesaplanmasında büyük öneme sahiptir. Bu hedeflere ulaşılması ve modelin oluşturulması için gerekli olan toplam deney sayısı Denklem (1.21)'de verilmiştir [24].

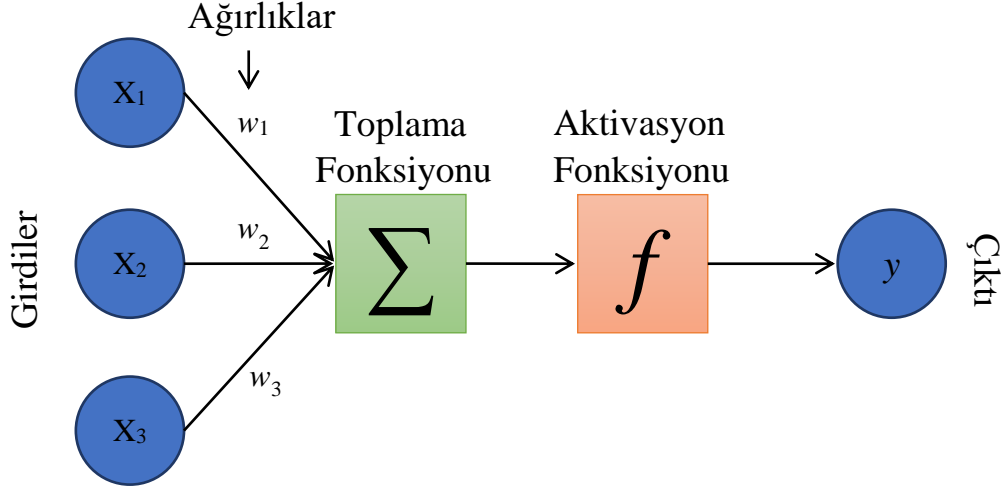
$$N_{\text{exp}} = 2^k + 2k + nc \quad (1.21)$$

Her iki denklemde verilen k , girdilerin sayısını, nc merkezi noktadaki deney tekrarı sayısını ve N_{exp} ise toplam deney sayısını vermektedir. Deney tasarımı oluşturulurken girdi faktörleri minimum ve maksimum değerleri ± 1 'e, merkezi nokta 0 'a ölçeklenecek şekilde kodlanabilir.

Literatürde boyar madde [181–183] ve ağır metal [184–186] giderimi ile ilgili YYY çalışmaları mevcuttur.

1.6 Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağları (YSA), insan beynindeki sinir sisteminin işlevi ve yapısını inceleyerek insanın öğrenme ve cevap verme yeteneklerinden esinlenmiş bir yöntemdir. Bu sebeple, verileri inceleme veya modelleme alanında yüksek bir başarıya sahiptir [187]. Çevre Mühendisliği alanında fonksiyon yaklaşımı [188], örüntü tanıma [189], sınıflandırma [190] gibi YSA'nın kullanıldığı uygulamalar bulunmaktadır. YSA modelinin temel elemanı olan nöronlar, toplama ve ağırlık parametresi olmak üzere iki parçadan oluşmaktadır. Toplama işlemiyle beraber elde edilen sonuç ikinci kısım olan mantık bölümüne aktarılmaktadır. YSA'nın en büyük avantajı, mantık bölümünde doğrusal olmayan yapıdaki aktivasyon fonksiyonlarının bulunmasıdır. Genel anlamıyla girdi, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıktılardan oluşan YSA'nın temel yapısı Şekil 1.11'de görülmektedir.



Şekil 1.11: Yapay sinir ağları temel hücre yapısı.

Genel olarak bir YSA modelinin oluşturulma aşamaları [191]: (i) Verilerin toplanması, analizi ve ön işlenmesi; (ii) sinir ağının eğitimi; (iii) en iyi YSA yapısının belirlenerek modelin seçimi (iv) eğitim fonksiyonları, eğitim algoritması ve ağ parametrelerinin belirlenmesi; (v) eğitilen ağın test edilmesi; (vi) eğitilen ağın tahminleme için kullanılması olarak sıralanır. Çeşitli öğrenme algoritmalarının ve aktivasyon fonksiyonlarının kullanılabilmesi nedeniyle YSA'nın öğrenme kabiliyeti yüksektir. Veri setinde eksik bilgilerin olması halinde dahi klasik yöntemlere göre daha esnek yapısı nedeniyle kendi kendine örnekleme yapabilmektedir.

YSA modeli oluşturulurken prosesin tüm ayrıntılarıyla bilinmesine, çeşitli teknik analizlerin yapılmasına gerek duyulmamaktadır. Elde bulunan veriler ile uyumlu ağ yapısının seçilmesi sonucu doğruluk oranı yüksek modeller oluşturulabilmektedir. İleri beslemeli, geri beslemeli veya ileri beslemeli geri yayımlı ağ yapıları (İBGYYSA) temel YSA yapılarından [192]. Ağın eğitilmesi esnasında veri setindeki gerçek sonuç ile model sonucu arasında elde edilen hata oranının geriye doğru yayılarak belirlenen ağırlıkların güncellenmesi sonucu İBGYYSA modeli oluşturulmaktadır. Böylelikle en uygun ağırlıklar belirlenerek model sonucu ile gerçek sonuçlar arasındaki hata oranı minimum seviyelere düşürülmekte ve doğruluk maksimum seviyeye çıkarılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, Şekil 1.11'de verilen İBGYYSA kullanılmıştır. Prosesteki girdi sayısına göre x_n değişkeni sayısı, maksimum başarı için ise gizli katmandaki nöron sayısı belirlenecektir. y , prosesteki çıktıları ifade etmektedir. Her bir nörondaki ağırlık

fonksiyonu w ile gösterilmekte, nöronlar içerisinde çeşitli doğrusal olmayan aktivasyon fonksiyonları kullanılmaktadır. Ağın çalışma yapısı şöyle özetlenebilir. Gelen girdiler girdi katmanındaki ağırlıklar ile çarpılarak bir bias (b (sabit bir sayı)) ile toplanmaktadır. Aynı işlemler gizli katmanda farklı nöronlarda tekrar edilmektedir. Çıkış katmanında, gizli katmandan gelen veriler toplanarak yine bir aktivasyon fonksiyonundan geçirilmekte ve sonuç elde edilmektedir. Bir gizli katmanı bulunan ağın temel matematiksel fonksiyonu ise Denklem (1.22)'te verilmiştir. Bu denklemdeki h ve g parametreleri sırasıyla gizli katman ve girdi katmanını temsil etmektedir. Dolayısıyla f_h, w_{ih}, x_{ih}, b_h değişkenleri sırasıyla gizli katman aktivasyon fonksiyonu, ağırlık fonksiyonları, girdi parametreleri ve bias parametresini göstermektedir. Diğer taraftan f_g, w_{ig}, x_{ig}, b_g değişkenleri sırasıyla girdi katmanı aktivasyon fonksiyonu, ağırlık fonksiyonları, girdi parametreleri ve bias parametresini ifade etmektedir [193].

$$y = f_g \left(\sum_{ig=1}^{ng} w_{ig} f_h \left(\sum_{ih} w_{ih} x_{ih} + b_h \right) + b_g \right) \quad (1.22)$$

Boyar madde [194–197] ve ağır metal [198–200] gideriminde YSA'nın kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 Materyal

2.1.1 MWCNT-COOH ve MWCNT-OH

Çalışmalarda sentetik çözeltilerden metil viyoleet ve bakır giderimi için Nanografi Nano Technology firmasından temin edilen çok duvarlı karbon nanotüplerden MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbent olarak kullanılmıştır. MWCNT-COOH [201] ve MWCNT-OH' in [202] özellikleri sırasıyla Tablo 2.1 ve Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.1: MWCNT-COOH'ın özellikleri.

Özellik	Değer
Safılık	> 96 %
(-COOH) Yüzdesi	0,50 wt%
Renk	Siyah
Dış Çap	48-78 nm
İç Çap	5-15 nm
Uzunluk	10-25 µm
Musluk yoğunluk	0,2 g/cm ³
Tam Yoğunluk	2,4 g/cm ³
Yüzey Alanı	>50 m ² /g
Kül Yüzdesi	1,5 wt%
Elektriksel İletkenlik	98 S/cm
Üretim Metodu	CVD

Tablo 2.2: MWCNT-OH'ın özellikleri.

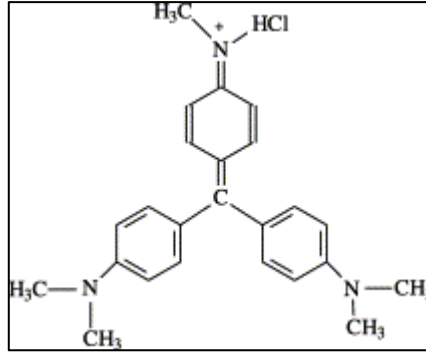
Özellik	Değer
Safılık	> 96 %
(OH) Yüzdesi	0,75 wt%
Renk	Siyah
Dış Çap	48-78 nm
İç Çap	5-15 nm
Uzunluk	10-25 um
Musluk yoğunluk	0,2 g/cm ³
Tam Yoğunluk	2,4 g/cm ³
Yüzey Alanı	>50 m ² /g
Kül Yüzdesi	1,5 wt%
Elektriksel İletkenlik	98 S/cm
Üretim Metodu	CVD

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentlerinin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla BET analizleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Quantachrome Nova 2200e BET yüzey alanı cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentlerinin kimyasal yapısı ve yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla FT-IR (Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrofotometresi) ve SEM (ZEISS EVO LS10) analizleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yaptırılmıştır.

2.1.2 Metil Viyolet

Metil viyolet (MV), 393,96 g/mol molekül ağırlığında, katyonik bir boyar maddedir. Çalışmada kullanılan Metil Viyolet Sigma-Aldrich Fluka Analytical (C.I.42535) markadır. Boyar maddenin yapısı Şekil 2.1'de verilmektedir [17] .



Şekil 2.1: Metil viyoletin yapısı.

2.1.3 Bakır

Bakır elementi periyodik tabloda 4. periyodun 11. grubunda yer almaktadır. Molekül ağırlığı 63,546 g/mol'dür. Bakır çözeltileri Horasan Kimya'dan temin edilen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlanmıştır.

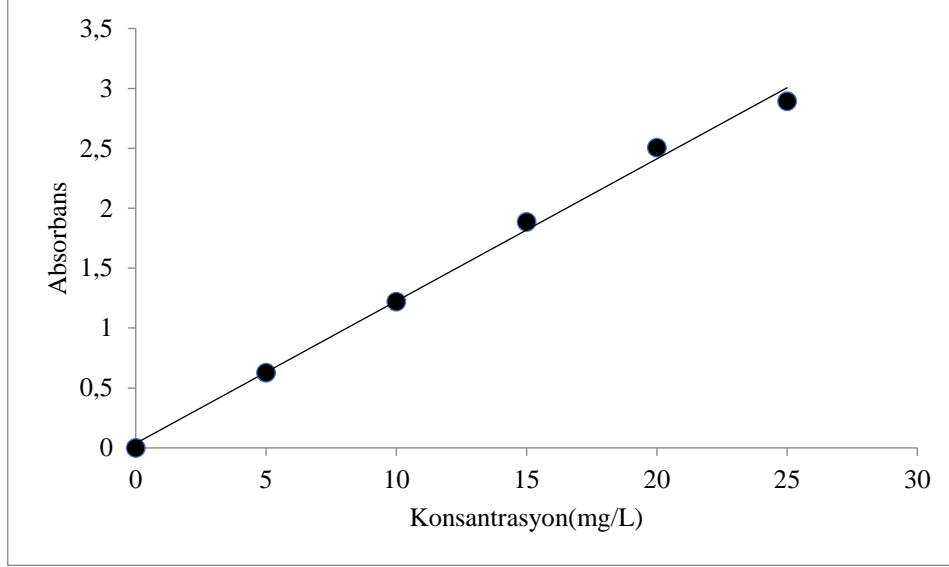
2.2 Adsorbentlerin Süspansiyon pH'sına Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH'ın saf suyun pH'sına zamanla etkisini görmek amacıyla 100 mL saf su numunesine, 0,04 g adsorbent eklenmiş ve 1000 rpm karıştırma hızında mekanik karıştırıcıda 1 saat boyunca belirli aralıklarla pH ölçümleri yapılmıştır.

2.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

- **Metil Viyolete Giderimi için Adsorpsiyon Çalışmaları**

Çalışmalarda MV boyar maddesinden hazırlanan 500 mg/L stok çözeltiler kullanılmıştır. Spectroquant Pharo 300 marka spektrofotometrede 584 nm dalga boyunda 5, 10, 15, 20, 25 mg/L seyreltik metil viyolete konsantrasyonları hazırlanarak, kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve kalibrasyon grafiği Şekil 2.2'de verilmiştir. R^2 değeri 0,9956'dır. Deneyle süresince, MV konsantrasyon ölçümleri bu kalibrasyona göre yapılmıştır.



Şekil 2.2: Kalibrasyon grafiği.

Adsorpsiyon çalışmaları için 500 mg/L'lik stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak 50-75-100-125-150-175-200 mg/L konsantrasyonlarında metil viyoletiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları, 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile yapılmıştır. 100 mL MV numuneleri alınarak polietilen şişelere konulmuştur. Ön denemelerde belirlenen 60 dk denge süresi, 300 rpm karıştırma hızı ve 0,4 g/L katı/sıvı (K/S) oranı (MWCNT-COOH ve MWCNT-OH) şartlarında JSR marka shakerda çalışmalar yürütülmüş olup, sıcaklığın (20-30-40-50°C) ve pH (3-5-7-9)'nın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Denge süresi sonunda shakerdan alınan numunelerde denge pH ölçümleri WTW marka pH 3110 cihazı ile yapılmış ve 10 mL numune alınarak 10 dk süresince 5000 rpm'de OHAUS FRONTIER 5706 marka santrifüj cihazında santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası gerekli seyreltmeler yapılarak, çözeltilerde kalan MV konsantrasyonu spektrofotometrede okunmuştur. Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan MV miktarı q_e (mg/g), Denklem (1.3) ile hesaplanmıştır.

Tüm deneyler, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı yapılmıştır.

- **Bakır Giderimi İçin Adsorpsiyon Çalışmaları**

CuSO₄.5H₂O tuzundan 3,929 g hassas terazide tartılıp balon jodede saf su ile çözündürülerek 1 L'ye tamamlanmış ve 1000 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiştir. Çözünmenin tam olarak gerçekleşmesi için 1000 rpm hızında 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemi uygulanmıştır. Numuneler, stok çözeltilerden seyreltmeler

yapılarak hazırlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,1 N HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Bakır tayini kompleksometrik analiz ile yapılmıştır [203]. Bakır tayini için doğrulama deneyleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi laboratuvarlarında ICP-OES cihazı kullanılarak yaptırılmıştır. Ön denemeler sonucunda denge süresinin 30 dk olduğu görülmüştür.

Stok çözeltilerden seyreltmeler yapılarak 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonu içeren numuneler hazırlanmış, adsorpsiyon üzerine sıcaklık (20-30-40-50°C) ve pH (3-4,5-5,25) etkisi incelenmiştir. 100 mL numune polietilen şişelere alınmış, 2 g/L adsorbent eklenerek shakerda 300 rpm karıştırma hızında 30 dk adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası denge pH ölçümü yapılmış ve numuneler 0,2 µm por çaplı şırınga ucu filtreden geçirilmiş, sonrasında bakır tayini yapılarak çözeltide kalan bakır konsantrasyonu tespit edilmiştir. Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan bakır miktarı q_e (mg/g), Denklem (1.3) ile hesaplanmıştır.

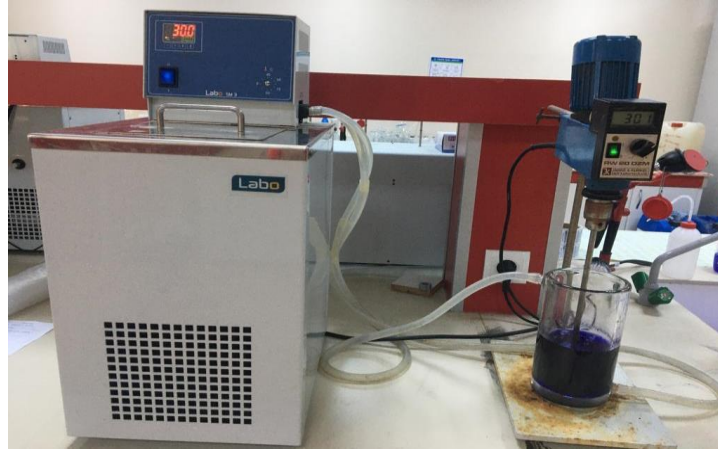
Adsorpsiyon deneyleri, aynı şartlar altında MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı yapılmıştır.

2.4 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Bu kısımda, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri ile metil viyoletil ve bakır giderimi ile ilgili adsorpsiyon kinetiği çalışmalarının nasıl yürütüldüğü anlatılmıştır.

- **Metil viyoletil gideriminde adsorpsiyon kinetiği**

Metil viyoletilin, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile adsorpsiyon kinetiğine sıcaklık (20-30-40-50 °C), pH (3-5-7-9), başlangıç MV konsantrasyonu (50-100-150-200 mg/L), karıştırma hızı (200-300-400 rpm) ve K/S (0,4-0,6-0,8 g/L) oranının etkisi incelenmiştir. Deneylerde 500 mL numune hacmi, 0,4 g/L K/S oranı, 300 rpm karıştırma hızı ve 100 mg/L başlangıç MV konsantrasyonu sabit şartlar olarak belirlenmiştir. Deneyler sıcaklık kontrollü ceketli reaktörde mekanik karıştırıcı kullanılarak yürütülmüştür. 120 dk süresince belirli aralıklarla alınan numuneler, 10 dk 5000 rpm de santrifüj edilmiş gerekli seyreltmeler yapılarak spektrofotometrede okumalar yapılmıştır. t anında, birim adsorbent başına adsorplanan MV miktarı olan q_t ise Denklem (1.2) ile hesaplanmıştır. Deney düzeneği Şekil 2.3'te verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı yapılmıştır.



Şekil 2.3: MV adsorpsiyon kinetiği deney düzeneği.

- **Bakır Gideriminde Adsorpsiyon Kinetiği**

Bakırın, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile adsorpsiyon kinetiğine sıcaklık (20-30-40-50-60 °C), pH (3,5-4,5-5,25), başlangıç bakır konsantrasyonu (75-100-125-150 mg/L), karıştırma hızı (200-300-400 rpm) ve K/S oranının (0,4-0,6-0,8 g/L) etkisi incelenmiştir. MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sabit şartlar; 750 mL numune hacmi, 2 g/L K/S oranı, doğal pH (5,25), 400 rpm karıştırma hızı ve 125 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. MWCNT-OH ile bakır gideriminde sabit şartlar, 750 mL numune hacmi, 2 g/L K/S oranı, doğal pH (5,25), 400 rpm karıştırma hızı ve 100 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmaları, sıcaklık kontrollü ceketli reaktörde yapılmıştır. 60 dk boyunca belirli aralıklar numuneler alınarak, 0,2 µm por çaplı şırınga ucu filtreden geçirilip volumetrik olarak bakır tayini yapılmıştır. t anında, birim adsorbent başına adsorplanan bakır miktarı olan q_t ise Denklem (1.2) ile hesaplanmaktadır. Deney düzeneği Şekil 2.4'te verilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı yapılmıştır.



Şekil 2.4: Bakır adsorpsiyon kinetiği deney düzeneği.

2.5 Optimizasyon Çalışmaları

2.5.1 YYY Deney Tasarımı ve Uygulanması

• **Metil Violet Giderimi Çalışmaları için Deney Tasarımı ve Deneylerin Yapılışı**
Minitab 19 programı kullanılarak Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarımı metodu ile deney tasarımı yapılmıştır. Ön denemeler sonucunda faktörler için seviyelere karar verilmiştir. Tasarımda 4 faktör (adsorbent dozajı, başlangıç MV konsantrasyonu, sıcaklık ve pH), bu faktörler için 3 seviye ve 7 merkez deney bulunmaktadır. Tasarım yapılırken, K/S oranı, başlangıç MV konsantrasyonu, sıcaklık ve pH bağımsız değişken; giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi ise bağımlı değişkenler olarak seçilmiştir. Tasarım için belirlenen faktörler ve seviyeleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Her iki adsorbent (MWCNT-COOH ve MWCNT-OH) ile yapılan optimizasyon çalışmaları için aynı deney tasarımı kullanılmıştır.

Tablo 2.3: Metil violet giderimi için deney tasarım faktörleri ve seviyeleri.

Faktörler	-1	0	+1
A- K/S (g/L)	0,4	0,6	0,8
B- Konsantrasyon (mg/L)	100	150	200
C- Sıcaklık (°C)	30	40	50
D- pH	5	7	9

Programdan elde edilen deney tasarımı Tablo 2.4'te verilmiş ve deneyler bu şartlara göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.4: Metil viyolet giderimi için deney tasarımı.

Deney No	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH
	A			
1	0,4	100	30	5
2	0,8	100	30	5
3	0,4	200	30	5
4	0,8	200	30	5
5	0,4	100	50	5
6	0,8	100	50	5
7	0,4	200	50	5
8	0,8	200	50	5
9	0,4	100	30	9
10	0,8	100	30	9
11	0,4	200	30	9
12	0,8	200	30	9
13	0,4	100	50	9
14	0,8	100	50	9
15	0,4	200	50	9
16	0,8	200	50	9
17	0,4	150	40	7
18	0,8	150	40	7
19	0,6	100	40	7
20	0,6	200	40	7
21	0,6	150	30	7
22	0,6	150	50	7
23	0,6	150	40	5
24	0,6	150	40	9
25	0,6	150	40	7
26	0,6	150	40	7
27	0,6	150	40	7
28	0,6	150	40	7
29	0,6	150	40	7
30	0,6	150	40	7
31	0,6	150	40	7

Tablo 2.4’te verilen şartlara göre hazırlanan MV numuneleri 100 mL’lik polietilen şişelere konularak, shakerda denge süresi olarak belirlenen 60 dk süre boyunca, 300 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda 5000 rpm de 10 dk santrifüj işlemi uygulanan numunelerde gerekli seyreltmeler yapılarak çözültide kalan MV konsantrasyonu spektrofotometrede okunmuştur. Bağımsız değişkenler olarak belirlenen giderim verimi (%) ve q_e değerleri ise sırasıyla Denklem (1.1) ve Denklem (1.3)’e göre hesaplanmıştır.

- **Bakır Giderimi Çalışmaları için Deney Tasarımı ve Deneylerin Yapılışı**

Adsorbent olarak MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonunun deney tasarımı için Minitab 19 programı kullanılarak YYY'nin MKT metodu uygulanmıştır. Ön denemeler sonucunda 4 bağımsız değişken ve bu değişkenlerin seviyelerine karar verilmiştir. Bağımsız değişkenler olarak, K/S oranı, başlangıç bakır konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı belirlenmiştir. Bağımlı değişkenler ise giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesidir. Tasarımda 4 faktör, bu faktörler için 3 seviye ve 7 merkez deney olup toplam 31 deney seti bulunmaktadır. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için kullanılan deney tasarım faktörleri ve seviyeleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5: Bakır giderimi için deney tasarım faktörleri ve seviyeleri.

Faktörler	-1	0	+1
A- K/S (g/L)	1	2	3
B- Konsantrasyon (mg/L)	25	50	75
C- Sıcaklık (°C)	20	30	40
D- KH (rpm)	100	200	300

Programdan elde edilen deney tasarımı Tablo 2.6'da verilmektedir.

Tablo 2.6: Bakır giderimi için deney tasarımı.

Deney No	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık(°C)	KH (rpm)
	A	B	C	D
1	1	25	20	100
2	3	25	20	100
3	1	75	20	100
4	3	75	20	100
5	1	25	40	100
6	3	25	40	100
7	1	75	40	100
8	3	75	40	100
9	1	25	20	300
10	3	25	20	300
11	1	75	20	300
12	3	75	20	300
13	1	25	40	300
14	3	25	40	300
15	1	75	40	300
16	3	75	40	300
17	1	50	30	200
18	3	50	30	200
19	2	25	30	200
20	2	75	30	200
21	2	50	20	200
22	2	50	40	200
23	2	50	30	100
24	2	50	30	300
25	2	50	30	200
26	2	50	30	200
27	2	50	30	200
28	2	50	30	200
29	2	50	30	200
30	2	50	30	200
31	2	50	30	200

Tablo 2.6’da verilen şartlara göre hazırlanan bakır numunelerinden 100 mL alınarak polietilen şişelere konulmuş, shakerda deney tasarımında belirlenen şartlar altında 30 dk adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda numunelerin denge pH ölçülerek, 0,2 µm por çaplı şırınga ucu filtreden geçirilen numunelerde bakır tayini yapılmıştır. Bağımsız parametreler olarak belirlenen giderim verimi (%) ve q_e değerleri ise sırasıyla Denklem (1.1) ve Denklem (1.3)’e göre hesaplanmıştır.

Tablo 2.6’da verilen deney tasarımı MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı uygulanmıştır.

2.5.2 YSA Çalışmaları

• MV Giderimi YSA Çalışmaları

Herhangi bir proses için YSA modeli oluşturma sürecinde YYY'de olduğu gibi belirli bir deney sayısı bulunmamaktadır. YSA modelinin daha doğru eğitilebilmesi ve daha kesin sonuçlar türetilmesi için deney sayısının artması daha iyi sonuçlar verebilmektedir. Ancak hem YYY ile eşit şartlarda karşılaştırmak amacıyla hem de özgün bir deney tasarımı yöntemi olması sebebiyle MV giderimi için daha önce hazırlanan, Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'te verilen faktör seviyeleri ve deney tasarımı tabloları YSA çalışmalarında da kullanılmıştır. Matlab programının 'nntool' araçkiti kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada bağımsız değişkenler olarak belirlenen giderim verimi (%) ve q_e değerleri modellenerek iki farklı YSA denklemi elde edilmiştir. Ağ yapısı olarak temel denklemi Denklem (1.22)'te ve temel yapısı Şekil 1.11'de verilen yapı kullanılmıştır. Bu çalışmalarda İBGYYSA modeli kullanılmıştır. MV gideriminde, 4 faktörden oluşan (adsorbent dozajı, başlangıç MV konsantrasyonu, sıcaklık ve pH) giriş katmanına, 5 nörondan oluşan gizli katmana ve giderim verimi ile adsorpsiyon kapasitesinden oluşan çıkış katmanına sahip YSA modeli oluşturulmuştur. YSA deneyleri YYY deneyleri ile aynı şekilde yürütülmüştür.

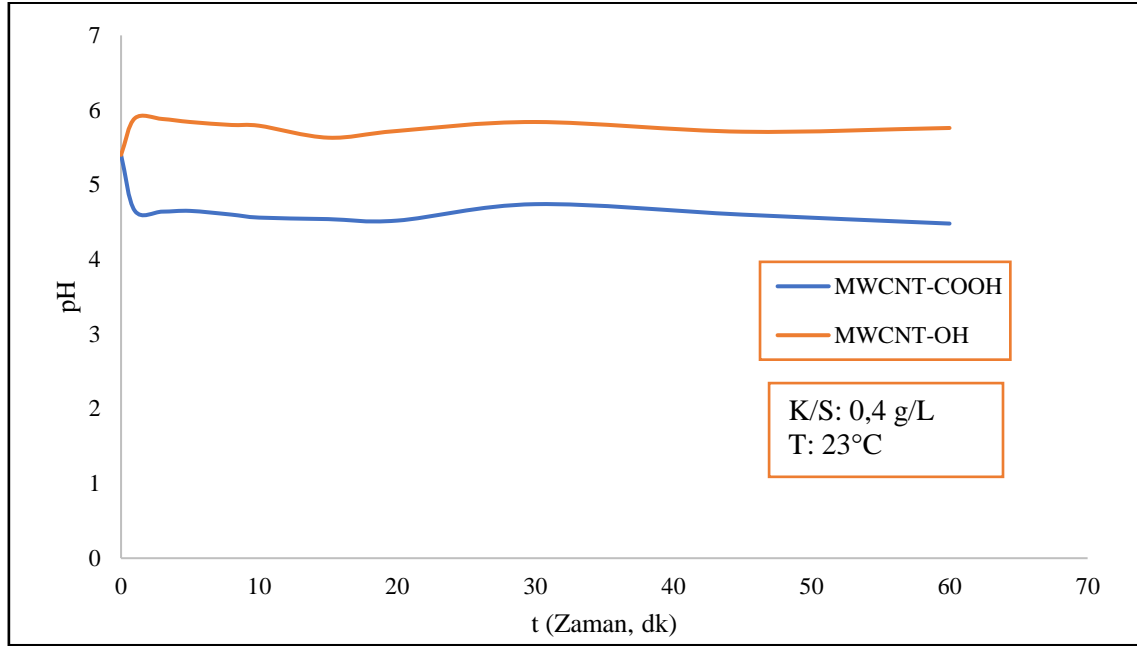
• Bakır Giderimi YSA Çalışmaları

Bakır giderimi için daha önce hazırlanan, Tablo 2.5 ve Tablo 2.6'da verilen faktör seviyeleri ve deney tasarımı tabloları YSA çalışmalarında da kullanılmıştır. Matlab programının 'nntool' araçkiti kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada bağımsız değişkenler olarak belirlenen giderim verimi (%) ve q_e değerleri modellenerek iki farklı YSA denklemi elde edilmiştir. Ağ yapısı olarak temel Denklem (1.22)'te verilen ve temel yapısı Şekil 1.11'de verilen yapı kullanılmıştır. Bu çalışmalarda İBGYYSA modeli kullanılmıştır. Bakır gideriminde, 4 faktörden oluşan (K/S oranı, başlangıç bakır konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızı) giriş katmanına, 5 nörondan oluşan gizli katmana ve giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesinden oluşan çıkış katmanına sahip YSA modeli oluşturulmuştur. YSA deneyleri YYY deneyleri ile aynı şekilde yürütülmüştür.

3. BULGULAR TARTIŞMA

3.1 Adsorbentlerin Süspansiyon pH'sına Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH'ın süspansiyon pH'sına etkisini görmek amacıyla 0,4 g/L K/S oranıyla 100 mL saf suda 60 dk boyunca pH ölçümleri yapılmış ve sonuçlar sırasıyla Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1: MWCNT-COOH ve MWCNT-OH'ın süspansiyon pH'sına etkisi.

3.2 BET Yüzey Alanı Tayini

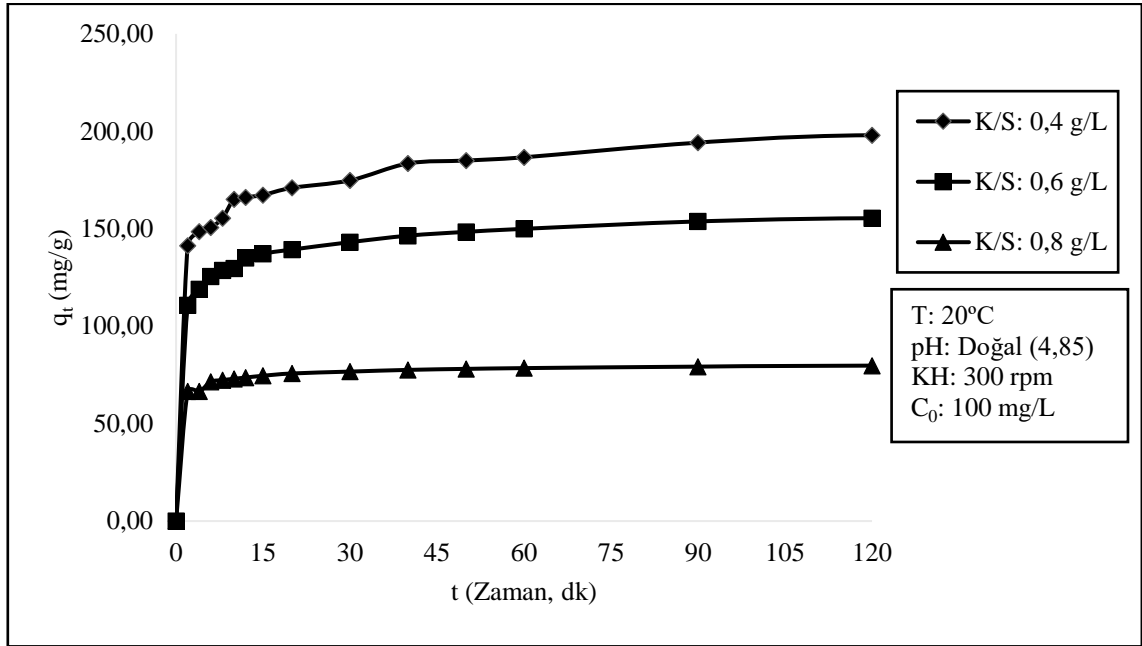
Yüzey alanı MWCNT-COOH için 178,2 m²/g; MWCNT-OH için 227,5 m²/g olarak tespit edilmiştir.

3.3 Metil Viyolet Giderim Çalışmaları

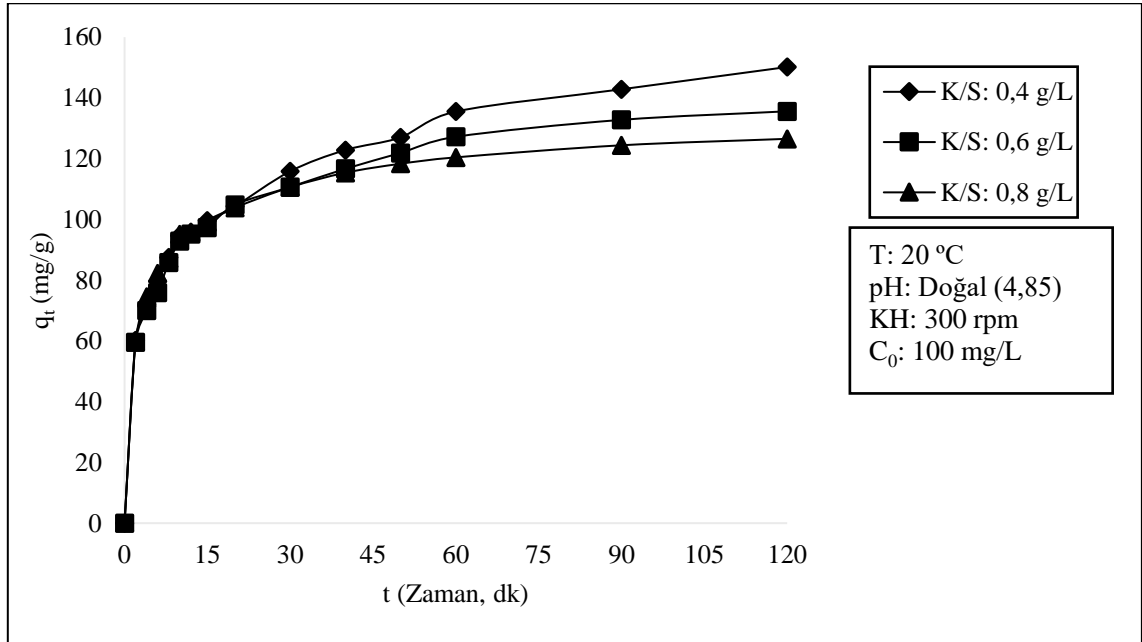
3.3.1 Denge Süresinin Belirlenmesi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde denge süresinin belirlenmesi amacıyla 100 mg/L MV konsantrasyonu hazırlanmış, 0,4-0,6-0,8 g/L K/S oranları için 20 °C de 300 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Belirli aralıklarla numuneler alınarak, 10 dk süresince 5000 rpm'de satrifüj işlemi yapılmış ve spektrofotometrede MV konsantrasyonu okunmuştur. Çözeltide kalan MV konsantrasyonu ölçüldükten sonra her bir t anı için q_t değerleri Denklem (1.2)'ye göre hesaplanmıştır. Her iki adsorbent için denge süresinin belirlenmesi amacıyla t'ye karşı q_t değerleri grafikleri

Çizilmiş MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.2: MWCNT-COOH ile MV giderimi için süre alışması.



Şekil 3.3: MWCNT-OH ile MV giderimi için süre çalışması.

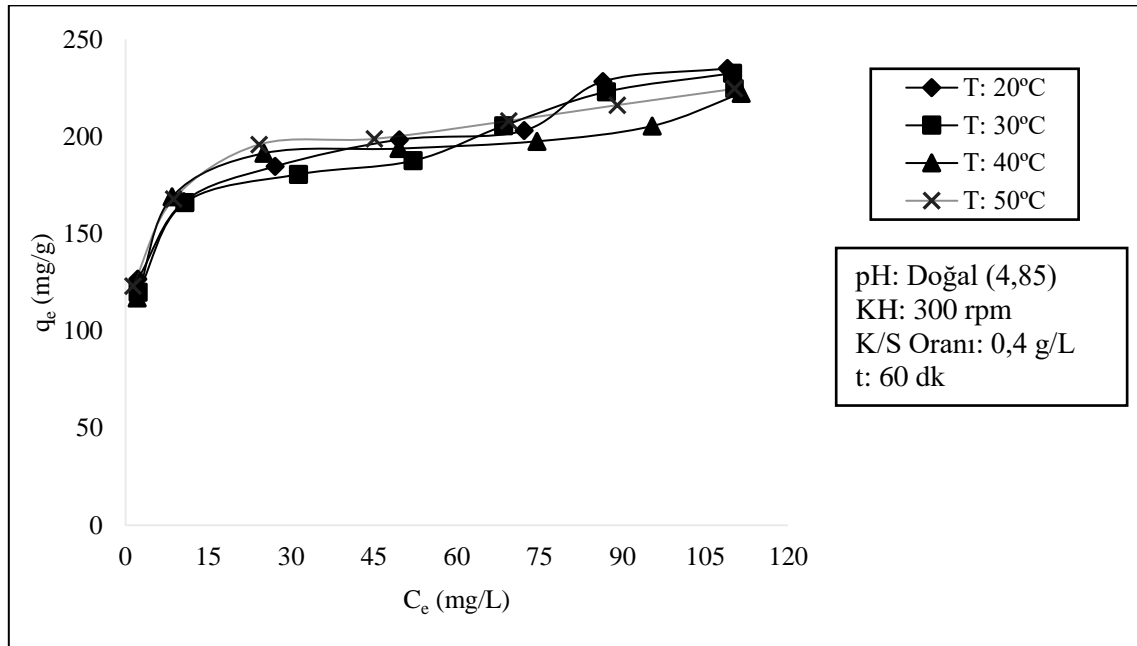
Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 değerlendirilerek denge süresi her iki adsorbent ile yapılan çalışmalar için 60 dk olarak belirlenmiştir. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV

gideriminde, pH ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler 60 dk adsorpsiyon süresinde ve 0,4 g/L K/S oranı ile deneyler yapılmıştır.

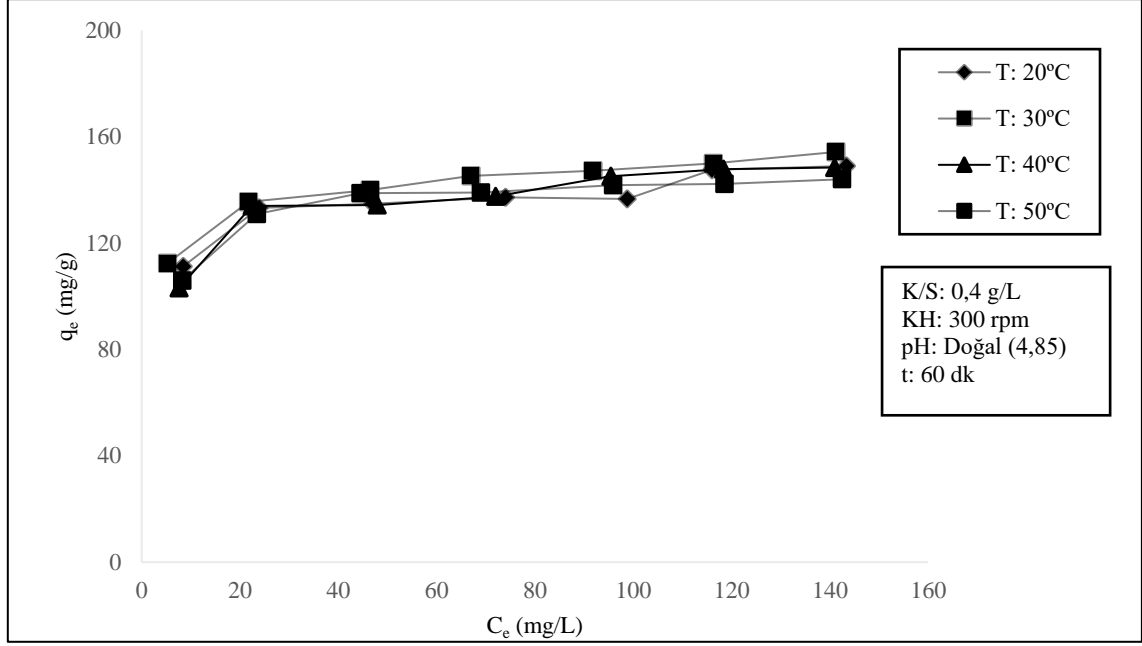
3.3.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.2.1 Sıcaklık Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda, farklı MV başlangıç konsantrasyonları (50-75-100-125-150-175-200 mg/L) hazırlanarak, sıcaklık (20-30-40-50°C) etkisini gözlemlemek için doğal pH (4,85)'da, 0,4 g/L K/S oranı ile 60 dk denge süresi ve 300 rpm karıştırma hızında shakerda 100 mL numune hacmi ile deneyler yapılmış olup, denge süresi sonunda numuneler alınıp 5000 rpm de 10 dk santrifüj edilerek spektrofotometrede çözültide kalan MV konsantrasyonları okunmuştur. Deneyler sonucunda q_e verileri Denklem (1.3) ile hesaplanmıştır. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı C_e 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiş olup sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.4: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık etkisi.

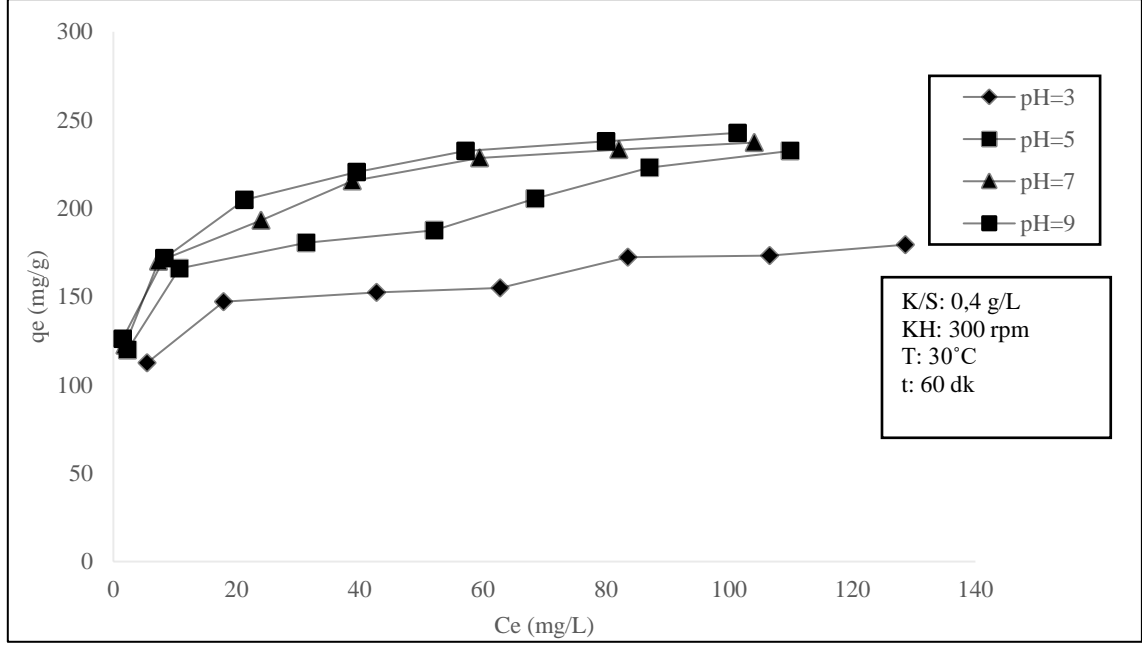


Şekil 3.5: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık etkisi.

MWCNT-COOH VE MWCNT-OH ile MV giderimi çalışmalarında Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te görüldüğü üzere sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon kapasitesinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemektedir. MV giderimi ile ilgili başka bir çalışmada da sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür [204].

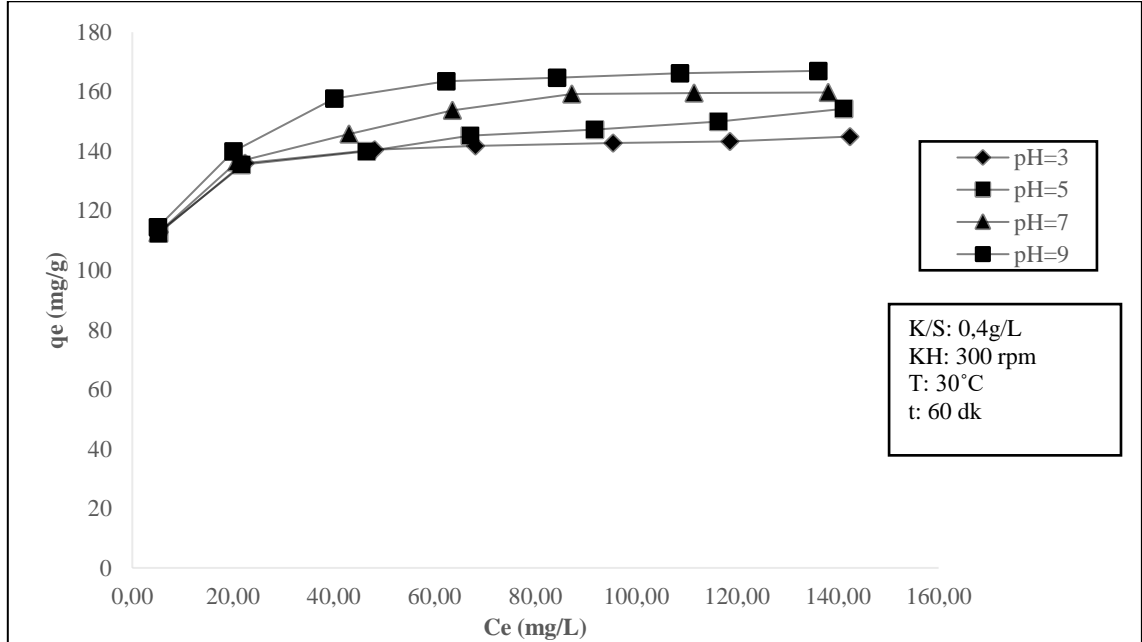
3.3.2.2 pH Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda farklı MV konsantrasyonları hazırlanmış, pH (3-5-7-9)'nın etkisinin incelenmesi amacıyla 30 °C'de, 300 rpm karıştırma hızında 0,4 g/L K/S oranı ile shakerda 100 mL numune hacmi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Denge süresi sonunda numune alınmış, 10 dk süresince 5000 rpm de santrifüj edilmiş ve spektrofotometrede MV konsantrasyonları ölçülmüştür. Farklı pH değerleri için C_e'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiştir. MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH etkisini gösteren grafik Şekil 3.6'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH arttıkça MV gideriminde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH etkisi.

MWCNT-OH ile MV giderimi için pH'nın etkisini gösteren grafik Şekil 3.7'de verilmektedir. pH arttıkça MV gideriminde artış gözlenmektedir.



Şekil 3.7: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH etkisi.

pH, organik boyaların sulu çözeltilerden adsorpsiyon performansını etkileyen önemli bir faktördür [205]. Asidik pH'da fazla bulunan H⁺ iyonları, çözeltideki katyonik boya molekülleri ile rekabet eder ve adsorbent üzerinde mevcut olan bağlanma bölgelerini işgal

ederler, dolayısıyla boyanın uzaklaştırılma yüzdesi daha düşük pH'larda azalır. pH arttıkça H⁺ iyonlarının sayısı azalır, bu durum prosesi daha elverişli hale getirmektedir [206].

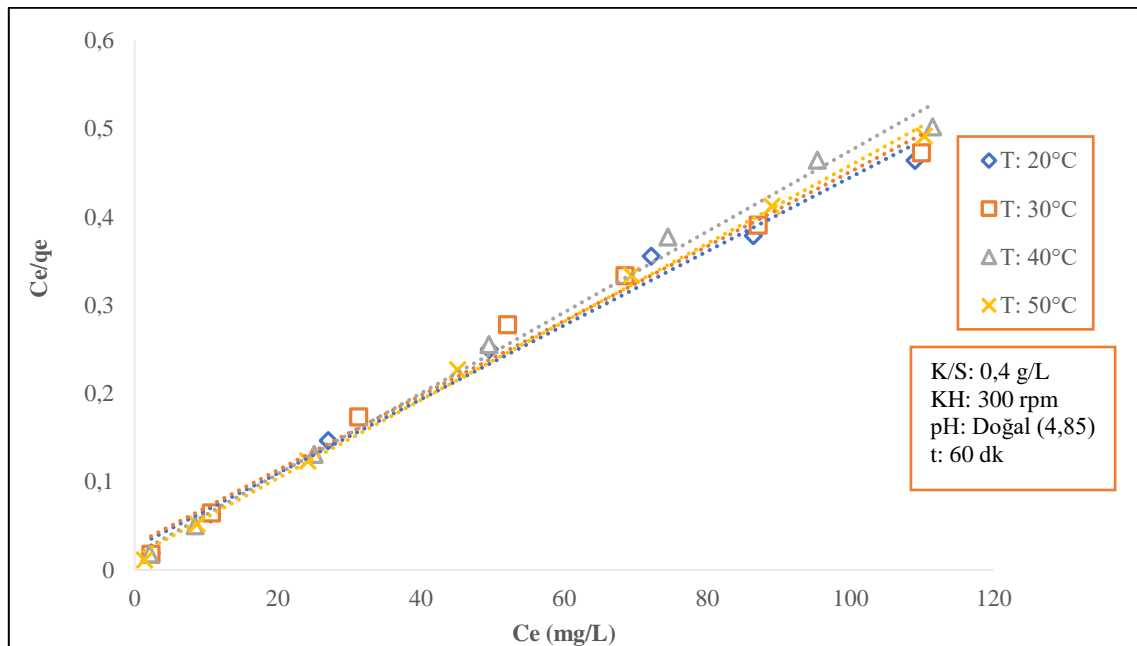
3.3.2.3 İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon mekanizmalarının bilinmesi adsorbentleri ve adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak için büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanması için adsorpsiyon verilerinin izoterm modellerle modellenmesi en uygun ve yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Buna ilaveten adsorpsiyon izoterm modelleri adsorbentlerin performansının değerlendirilmesinde önemli olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sağlayabilir [82].

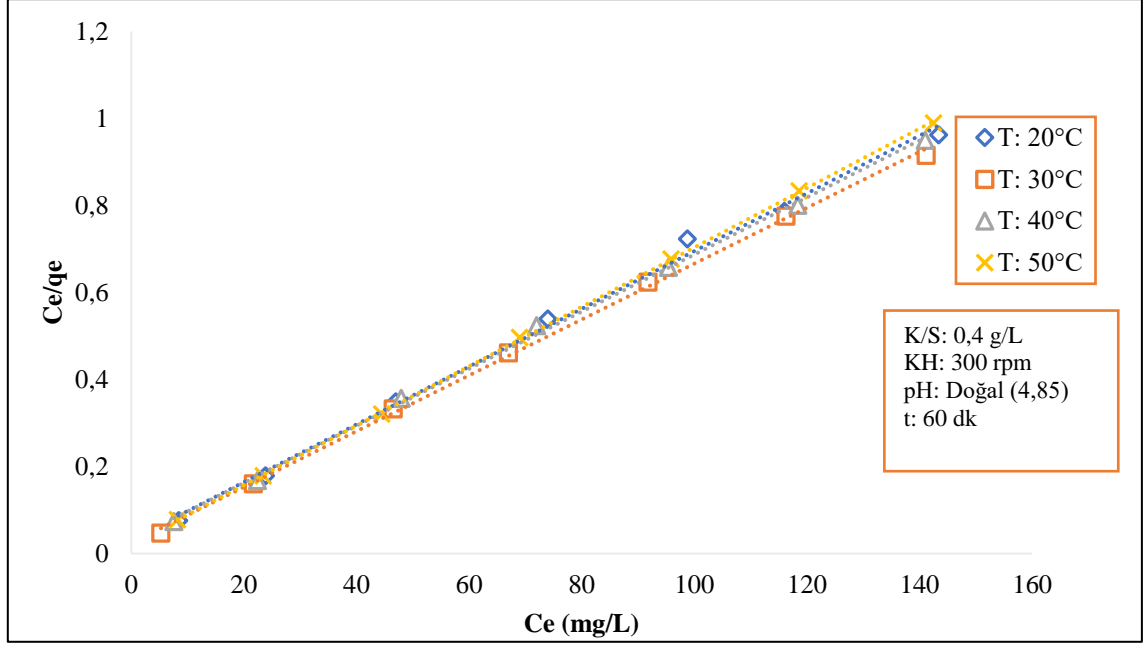
MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV giderimi çalışmalarında adsorbentler ile MV arasındaki etkileşimi anlamak ve adsorpsiyon işleminin nasıl gerçekleştiğini görmek amacıyla deneylerden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine göre sıcaklık ve pH için uygulanmıştır.

- **Sıcaklık**

Langmuir izoterm model eşitliği Denklem (1.7)'de verilmiş, C_e'ye karşı C_e/q_e verilerinin grafiği çizilmiştir. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık etkisi için grafikler sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmektedir.

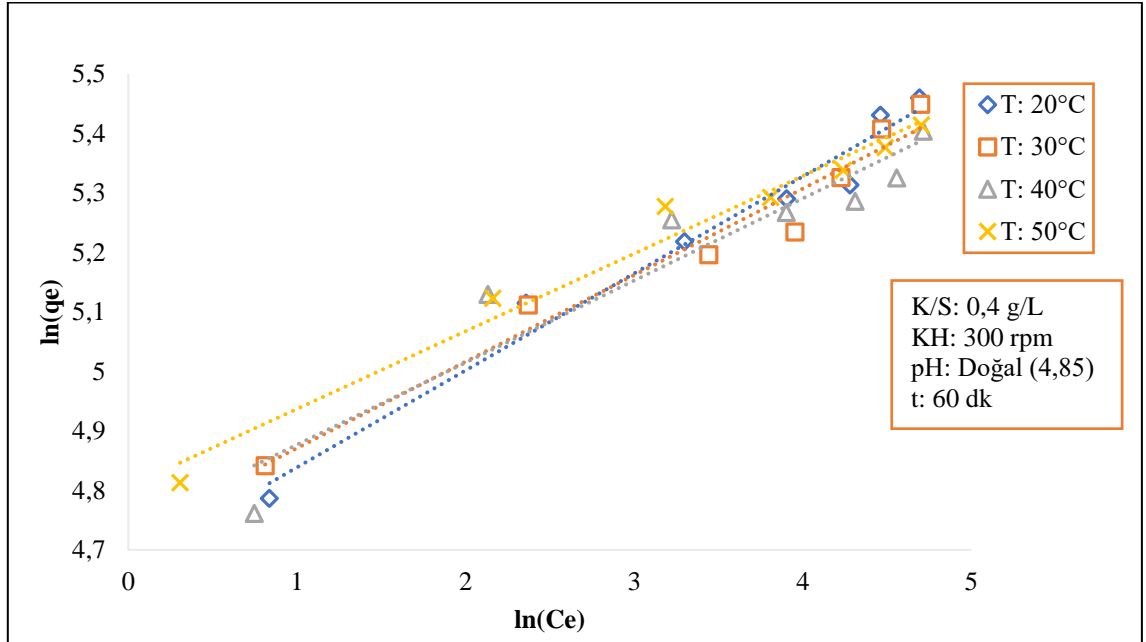


Şekil 3.8: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.

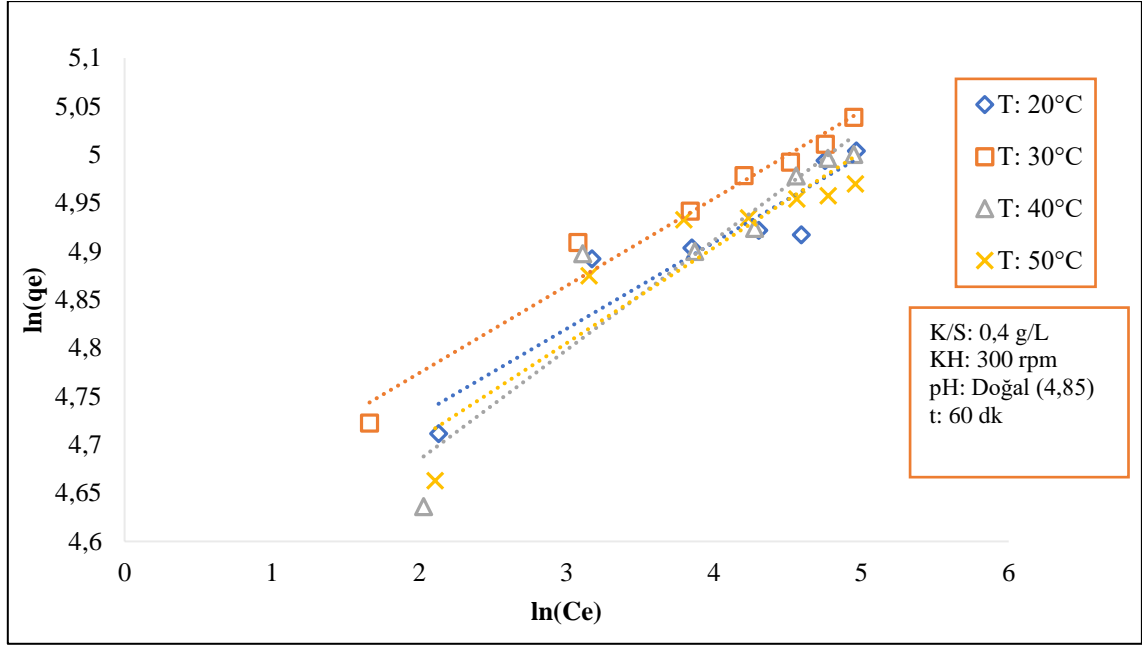


Şekil 3.9: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.

Deney sonuçları Freundlich izotermine uygulanmış ve Denklem (1.5)'e göre $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ verilerinin grafiği çizilmiş, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.

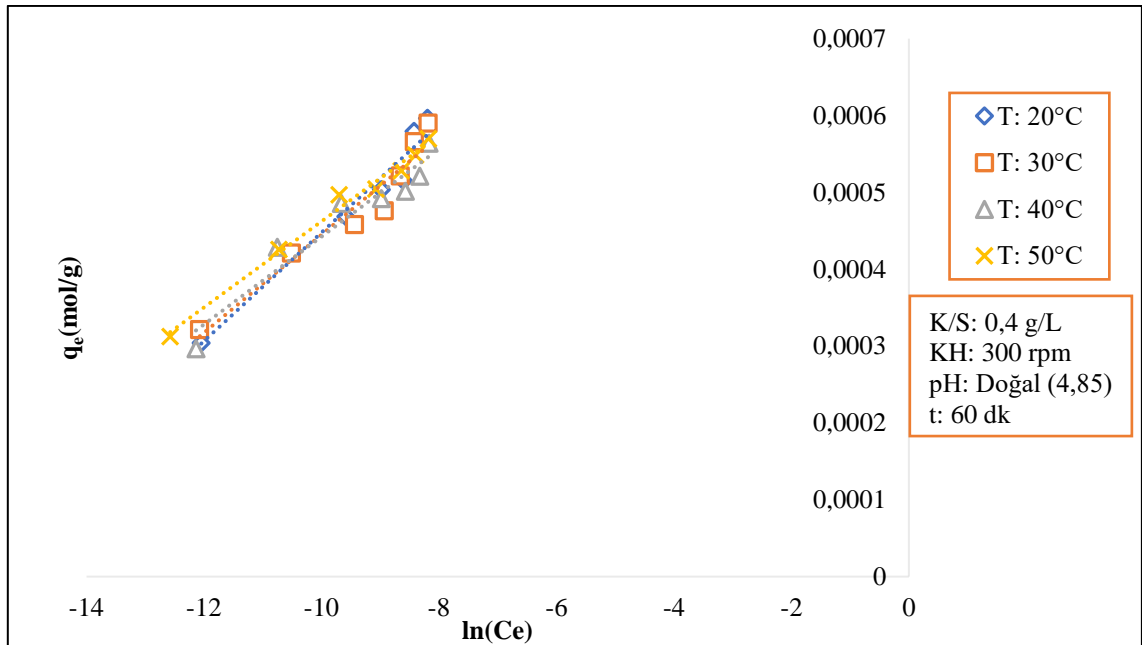


Şekil 3.10: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.

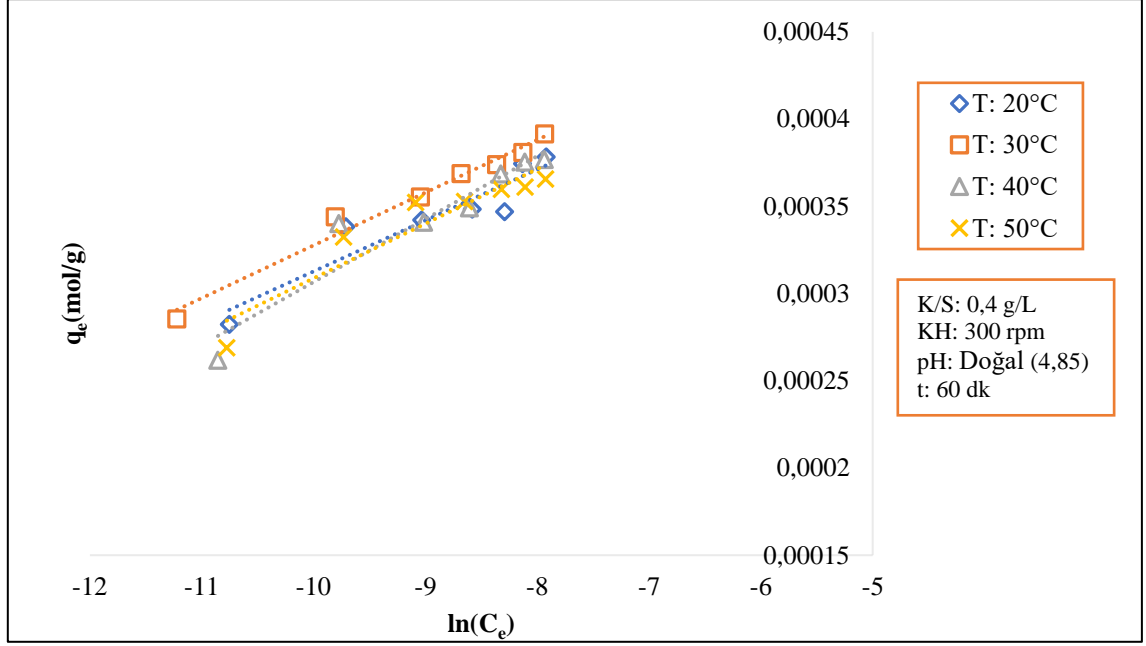


Şekil 3.11: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.

Temkin izotermi için Denklem (1.11)'e göre $\ln(C_e)$ 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiş, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık etkisi için grafikler sırasıyla Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te verilmiştir.



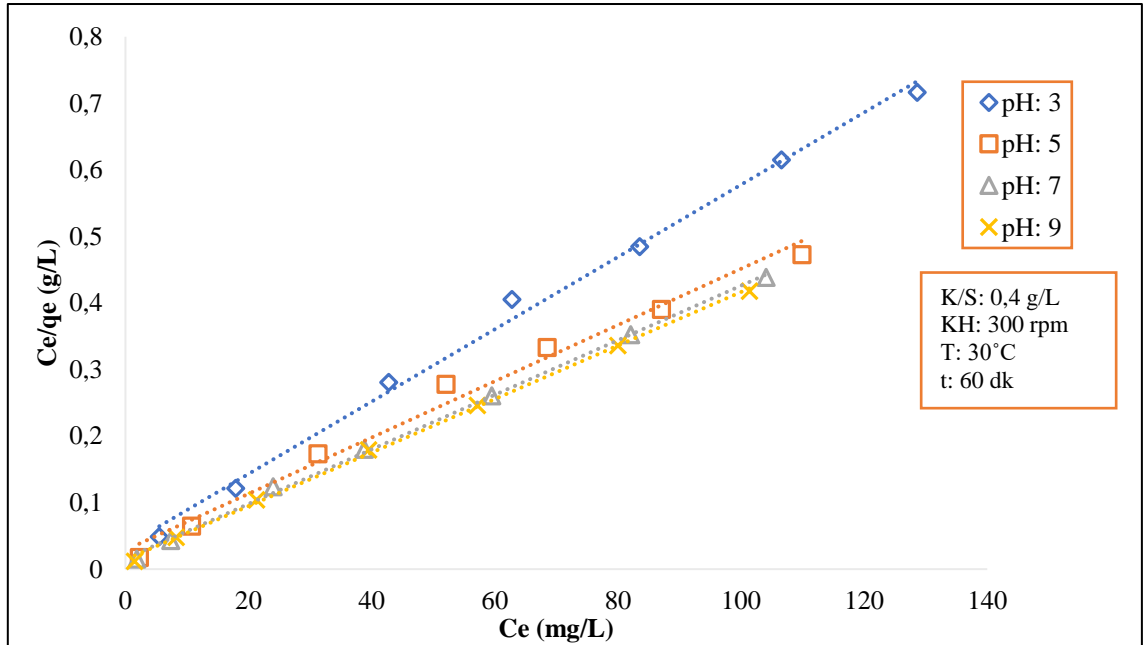
Şekil 3.12: MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.



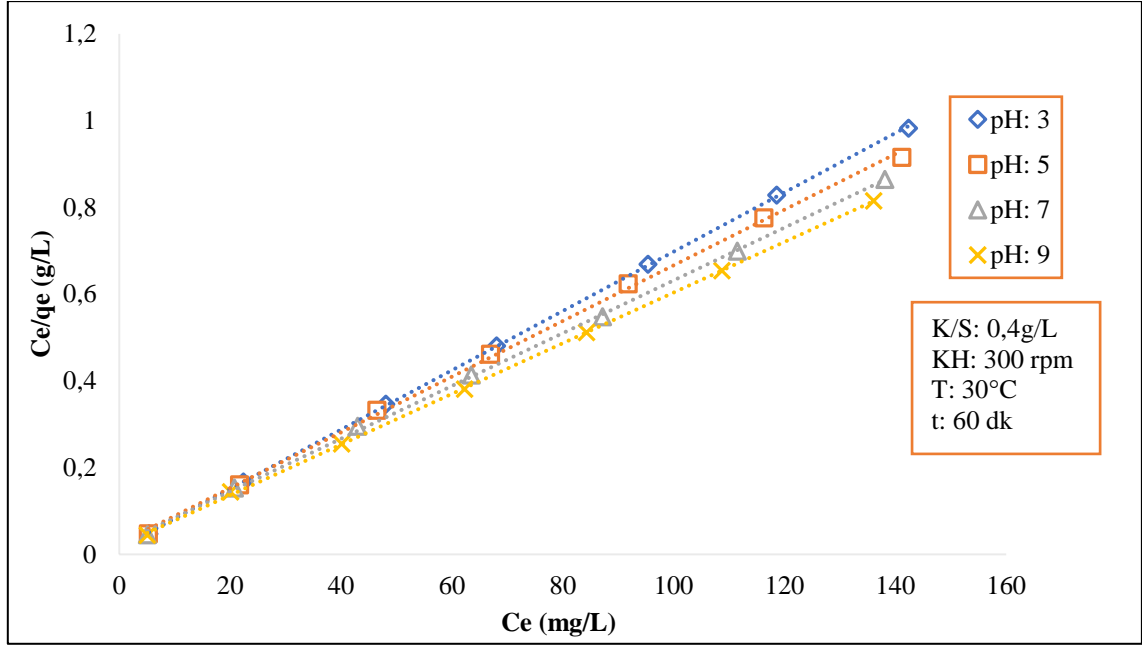
Şekil 3.13: MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.

- pH

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi için C_e 'ye karşı C_e/q_e verilerinin grafiği çizilmiş sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te verilmiştir.

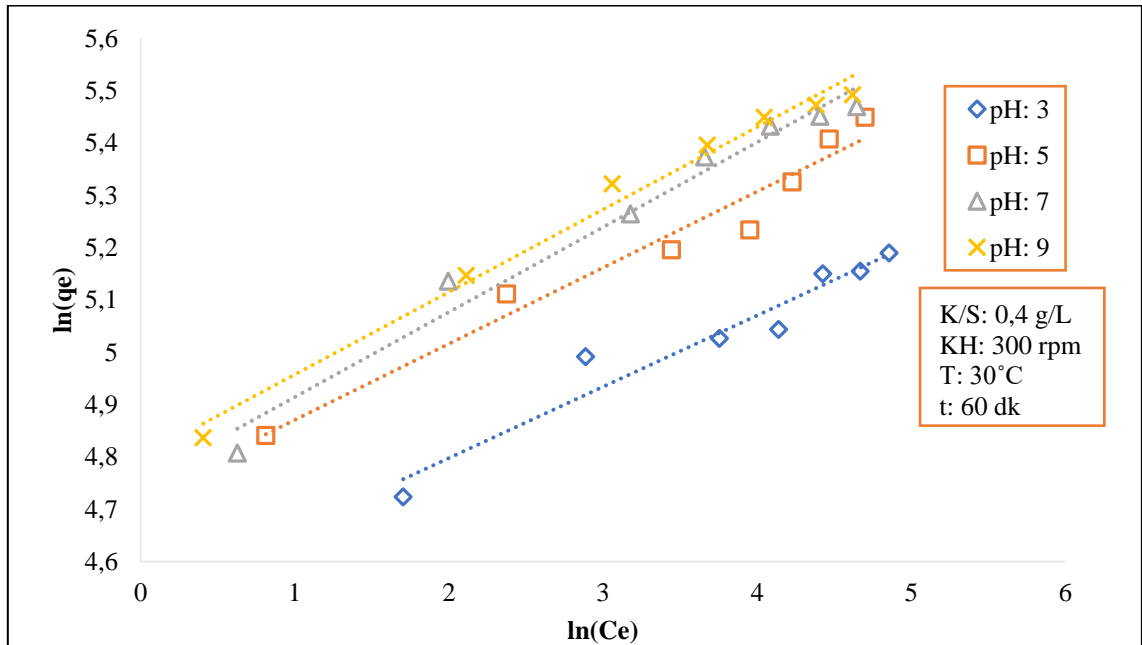


Şekil 3.14: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.

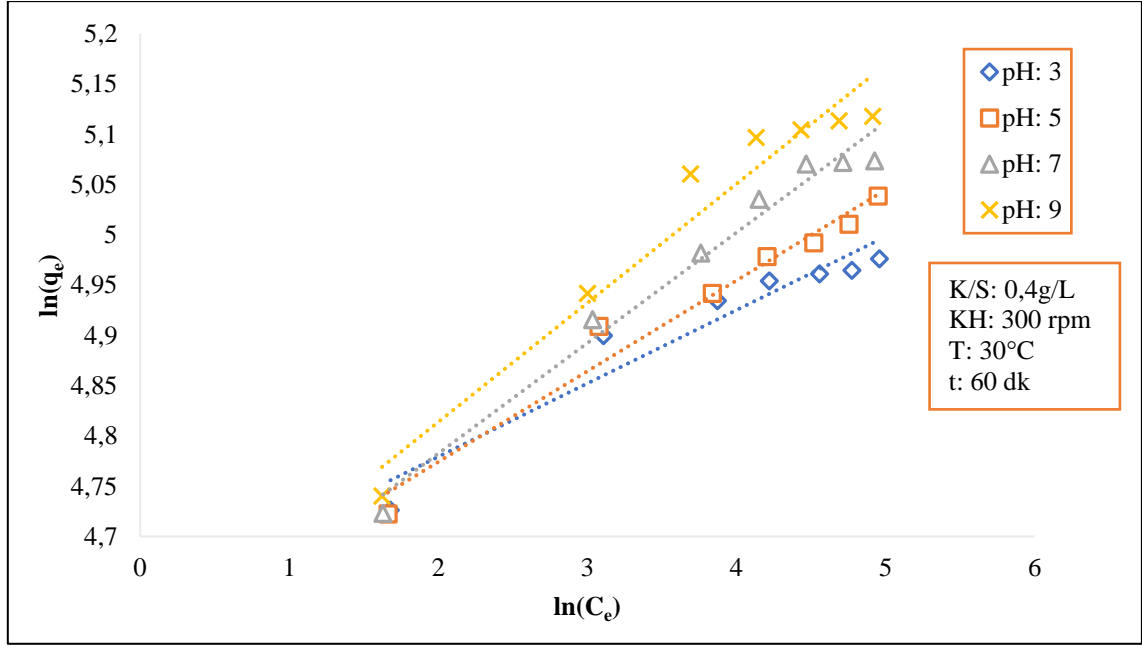


Şekil 3.15: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Langmuir izoterminin.

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Freundlich izoterminin için $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ verilerinin grafiği çizilmiş sırasıyla Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de verilmiştir.

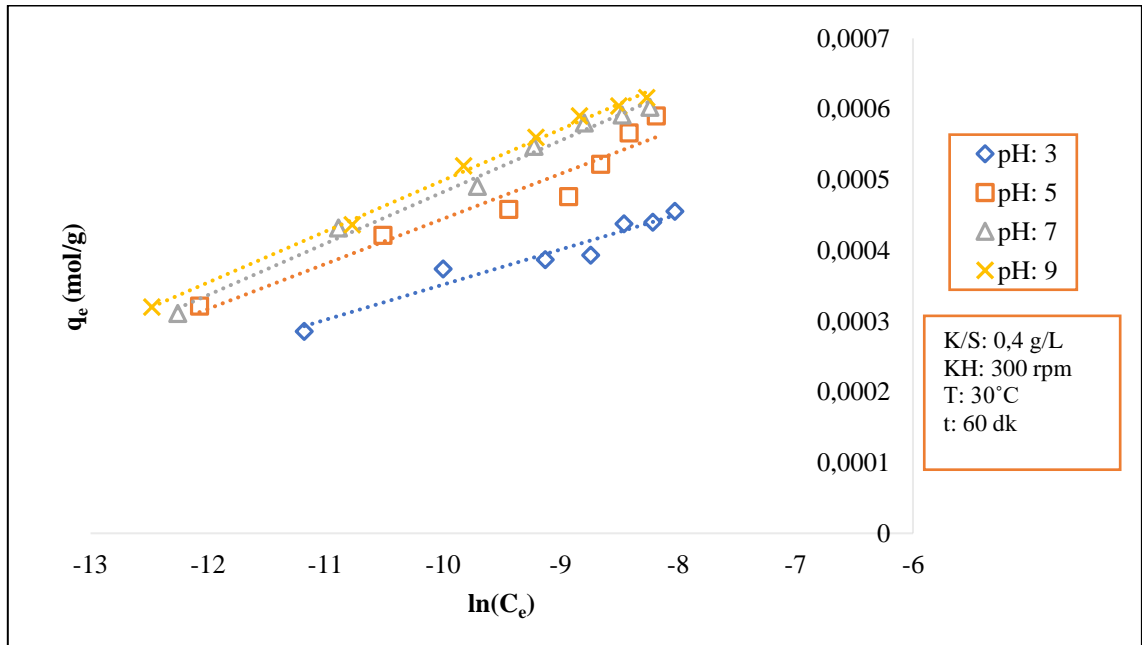


Şekil 3.16: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH değişimine göre Freundlich izoterminin.

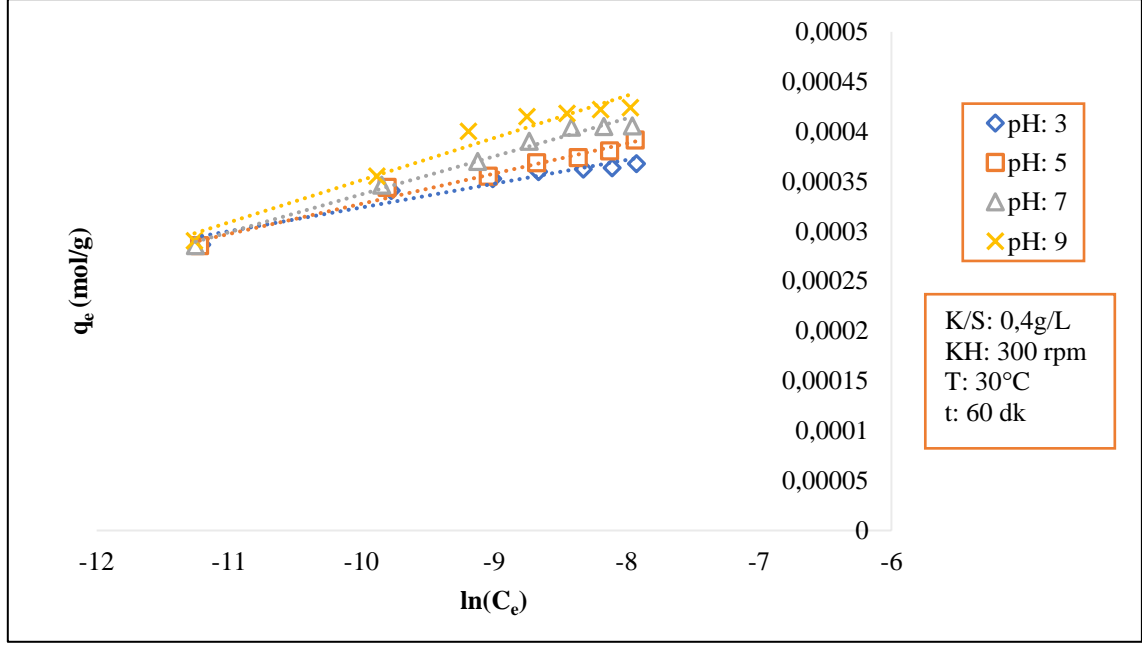


Şekil 3.17: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi için $\ln(C_e)$ 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiş sırasıyla Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.18: MWCNT-COOH ile MV gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi.



Şekil 3.19: MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Temkin izoterminin grafiği.

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi sıcaklık ve pH için uygulanmıştır. İzotermelere ait R^2 değerleri Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R^2 değerleri.

Değişken Parametreler		Langmuir	Freundlich	Temkin
T (°C)	pH	R^2	R^2	R^2
20	Doğal (4,85)	0,9894	0,9717	0,9614
30	Doğal (4,85)	0,9872	0,9611	0,9326
40	Doğal (4,85)	0,9941	0,9063	0,9299
50	Doğal (4,85)	0,9974	0,9758	0,9871
30	3	0,9954	0,9384	0,9426
30	5	0,9872	0,9611	0,9326
30	7	0,9985	0,9753	0,9901
30	9	0,9989	0,9866	0,9964

R^2 değerleri karşılaştırıldığında, MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunun Langmuir izoterminin ile uyum sağlandığını göstermektedir. Langmuir izoterminin için Denklem (1.8) ve Denklem (1.8) kullanılarak q_m , K_L ve R_L değerleri hesaplanmış olup Tablo 3.2’de verilmiştir. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması MWCNT-COOH adsorbentinin MV

gideriminde kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir [207]. q_m değeri 250 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 3.2: MWCNT-COOH ile MV gideriminde Langmuir izotermi değerleri.

T (°C)	pH	R ²	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L
20	Doğal (4,85)	0,989	238,09	0,163	0,029-0,109
30	Doğal (4,85)	0,987	238,09	0,146	0,033-0,115
40	Doğal (4,85)	0,994	217,39	0,271	0,018-0,070
50	Doğal (4,85)	0,997	227,27	0,288	0,017-0,064
30	3	0,995	185,18	0,157	0,031-0,113
30	Doğal (4,85)	0,987	238,09	0,146	0,033-0,115
30	7	0,998	243,90	0,256	0,019-0,071
30	9	0,999	250,00	0,280	0,018-0,065

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu çalışmalarında sıcaklık ve pH verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulanmıştır. İzotermine ait R² değerleri Tablo 3.3'te verilmektedir.

Tablo 3.3: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R² değerleri.

Değişken Parametreler		Langmuir	Freundlich	Temkin
T (°C)	pH	R ²	R ²	R ²
20	Doğal (4,85)	0,996	0,8769	0,8791
30	Doğal (4,85)	0,999	0,9682	0,9779
40	Doğal (4,85)	0,999	0,8845	0,9029
50	Doğal (4,85)	0,999	0,8611	0,8816
30	3	0,999	0,9215	0,9352
30	Doğal (4,85)	0,999	0,9682	0,9779
30	7	0,999	0,9763	0,9338
30	9	0,999	0,9485	0,9592

R² değerleri karşılaştırıldığında, prosesin Langmuir izotermi ile uyum sağlandığı görülmektedir. Tablo 3.4'te MWCNT-OH ile MV gideriminde Langmuir izotermi için hesaplanan değerler yer almaktadır. R_L değerleri incelendiğinde 0 ile 1 arasında oldukları görülmektedir. Bu durum, MWCNT-OH'ın MV giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu ifade etmektedir [208]. q_m değeri 172,41 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 3.4: MWCNT-OH ile MV gideriminde Langmuir izotermi değerleri.

T (°C)	pH	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L
20	Doğal (4,85)	0,996	151,52	0,209	0,023-0,083
30	Doğal (4,85)	0,999	156,25	0,262	0,018-0,071
40	Doğal (4,85)	0,999	151,51	0,211	0,023-0,088
50	Doğal (4,85)	0,999	147,06	0,330	0,015-0,057
30	3	0,999	147,06	0,479	0,010-0,040
30	5	0,999	156,25	0,262	0,018-0,071
30	7	0,999	163,93	0,264	0,018-0,070
30	9	0,999	172,41	0,297	0,016-0,062

Prosesin Langmuir izotermine uygun olması, adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleştiği, adsorpsiyon bölgelerinin dağılımının homojen, adsorpsiyon enerjisinin sabit ve adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimin önemsiz olduğunu göstermektedir [82,207]. MWCNT'lerin boyar madde gideriminde adsorbent olarak kullanıldığı birçok çalışmada da adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Manyetik-MWCNT'nin adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışmada katyonik boyar maddelerden olan Kristal Violet, Tiyonin, Janus Yeşili ve Metilen Mavisini'nin gideriminde adsorpsiyon izotermi çalışılmış ve tüm boyar maddeler için adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyum sağladığı görülmüştür [76]. Başka bir çalışmada da modifiye edilmiş-manyetik grafitleştirilmiş-MWCNT ile Kongo Kırmızıyı boyar madde giderimi çalışılmış, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığı tespit edilmiştir [209].

3.3.3 Adsorpsiyon Kinetiği alışmaları

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH zerinde MV'nin adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki faktörlere göre incelenmiştir.

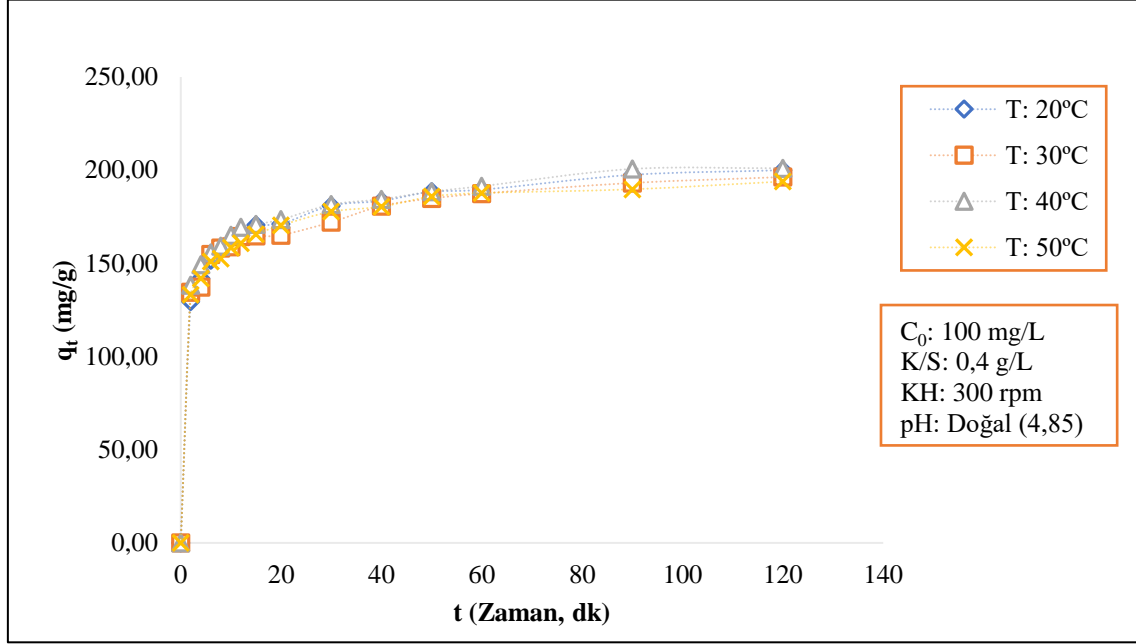
1. Sıcaklık (20-30-40-50°C)
2. pH (3-5-7-9)
3. Başlangıç MV konsantrasyonu (50-100-150-200 mg/L)
4. Karıştırma hızı (200-300-400 rpm)
5. K/S oranı (0,4-0,6-0,8 g/L)

3.3.3.1 Sıcaklık Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla, her iki adsorbent için 0,4 g/L K/S oranı kullanılarak, 100 mg/L

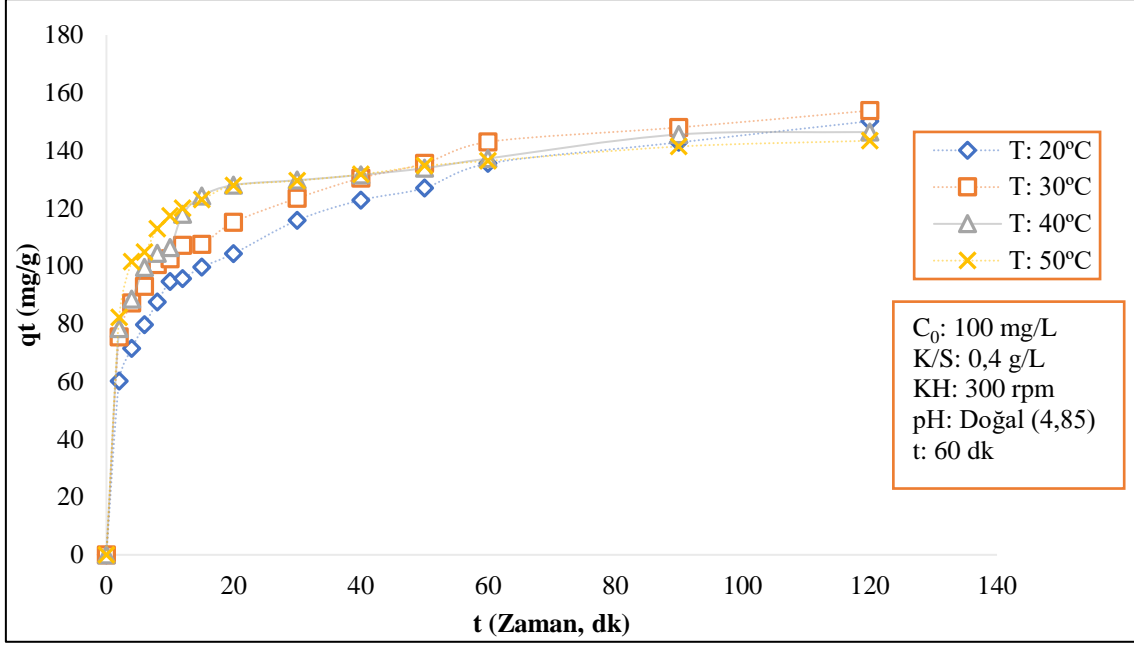
başlangıç MV konsantrasyonu, doğal pH, 300 rpm karıştırma hızında 20-30-40 ve 50°C sıcaklıklarda, ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen verilerden her bir sıcaklık için t'ye karşılık q_t grafiği çizilerek MWCNT-COOH ile MV gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi Şekil 3.20'de verilmiştir. Sıcaklığın proses üzerinde değişken bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.20: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

MWCNT-OH ile MV gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon hızına etkisini amacı ile her bir sıcaklık için t'ye karşı q_t değerlerinin grafiği çizilmiş ve Şekil 3.21'de verilmiştir. Şekil 3.21'de görüldüğü üzere sıcaklığın q_t üzerinde etkili bir parametre olmadığı anlaşılmaktadır.



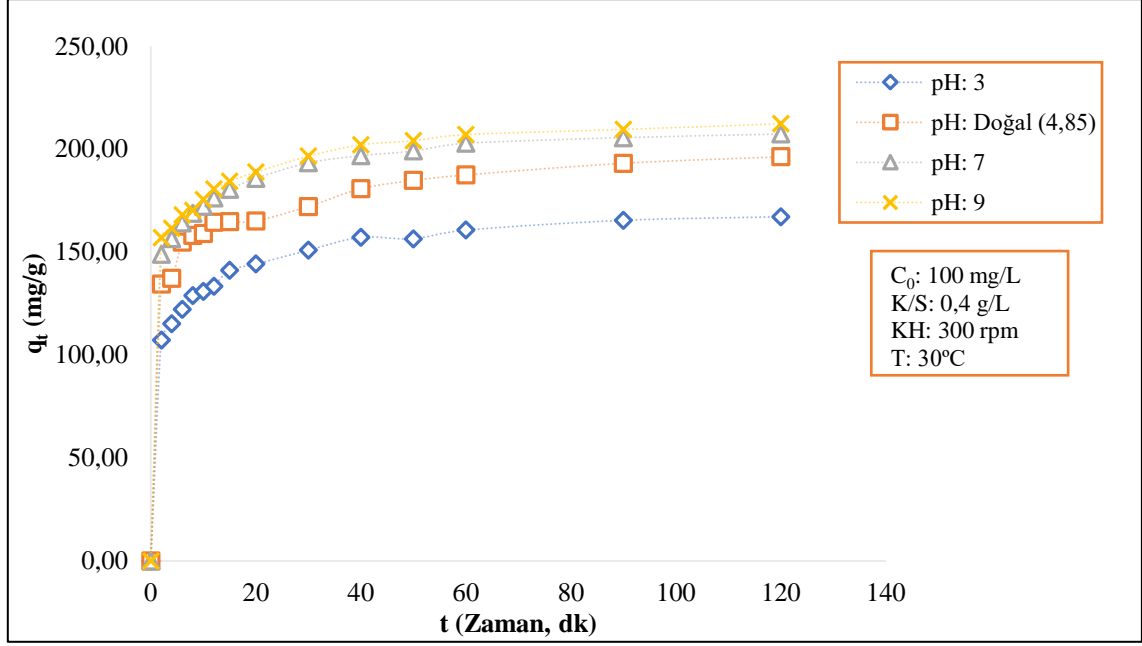
Şekil 3.21: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık parametresinin etkili olmaması, adsorpsiyon prosesinin kısa bir sürede gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

3.3.3.2 pH Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon hızına pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla, her iki adsorbent için 0,4 g/L K/S oranı kullanılarak, 300 rpm karıştırma hızında, 30°C sıcaklıkta, 100 mg/L başlangıç MV konsantrasyonunda 3, 5, 7 ve 9 pH değerlerinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

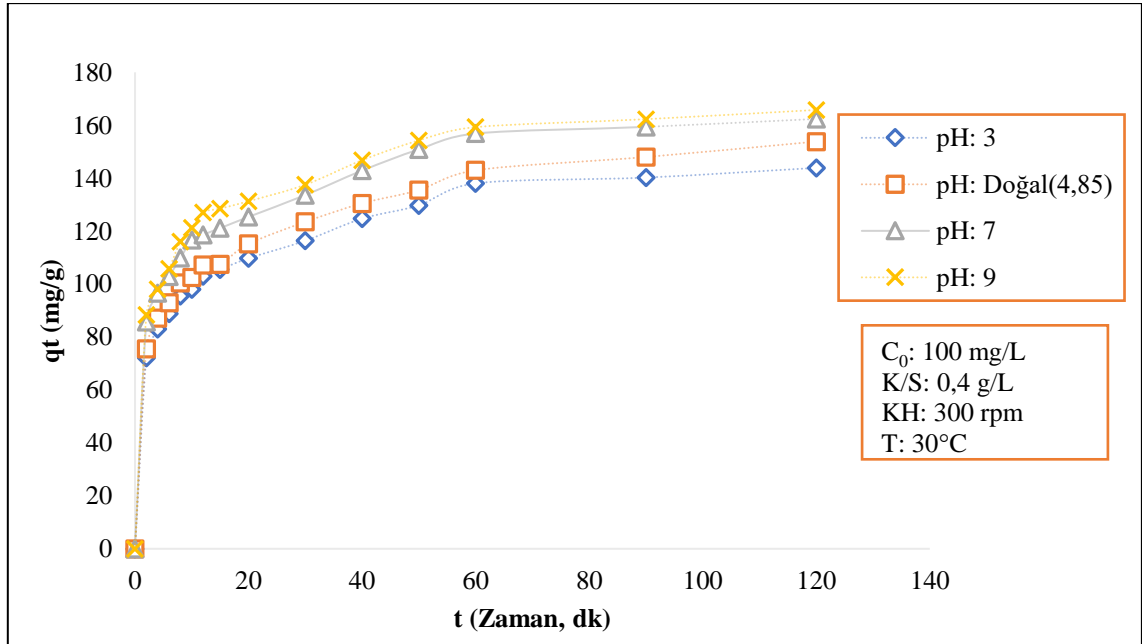
MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda elde edilen deney sonuçlarından farklı pH değerleri için t'ye karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.22: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.

Şekil 3.22'de görüleceği üzere çalışmada pH 3'ten 9'a çıkıldığında adsorpsiyon kapasitesinde 167,21'den 212,38 mg/g'a artış olmaktadır. pH artışının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda elde edilen deney sonuçlarından farkı pH değerleri için t 'ye karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş Şekil 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3.23: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.

Şekil 3.23'te görüleceği üzere çalışmada pH 3'ten 9'a çıkıldığında adsorpsiyon kapasitesinde 143,91'den 165,99 mg/g'a artış olmaktadır. pH artışının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olduğu görülmektedir.

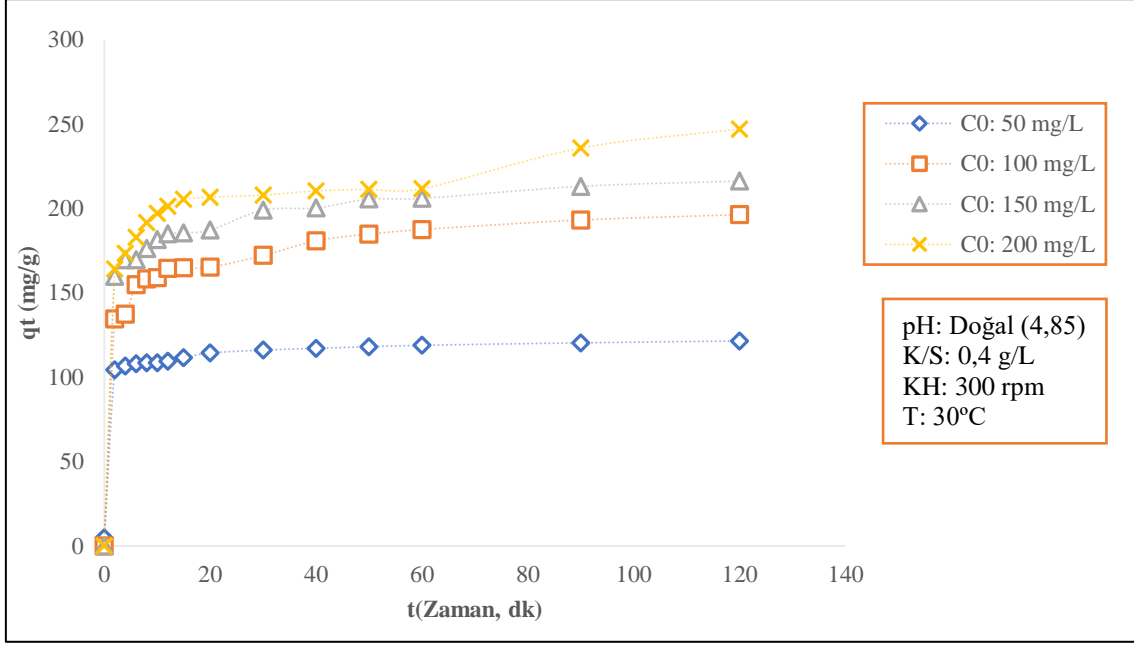
Katyonik boyalar elektrostatik çekim gücü sebebiyle yüksek pH'larda maksimum adsorpsiyon gösterirler [133]. Yapılan başka bir çalışmada da MV adsorpsiyonu için optimum pH aralığının 8-10 arasında olduğu tespit edilmiştir. Poliakrilamid ile yaptıkları MV giderimi çalışmasında, düşük pH'larda daha çok H⁺ iyonu bulunmasının katyonik boya moleküllerinin yüzeye tutunmasını güçlendirdiği tespit edilmiştir [23]. Diğer bir çalışmada ise M-MWCNT'ler ile metilen mavisi gideriminde pH 4'ten 10'a yükseldikçe adsorbent yüzeyindeki negatif yük artmış, metilen mavisi molekülleri ile elektrostatik çekimi artırarak adsorpsiyon kapasitelerinde artışlara yol açmıştır [210].

3.3.3.3 Başlangıç MV Konsantrasyonunun Etkisi

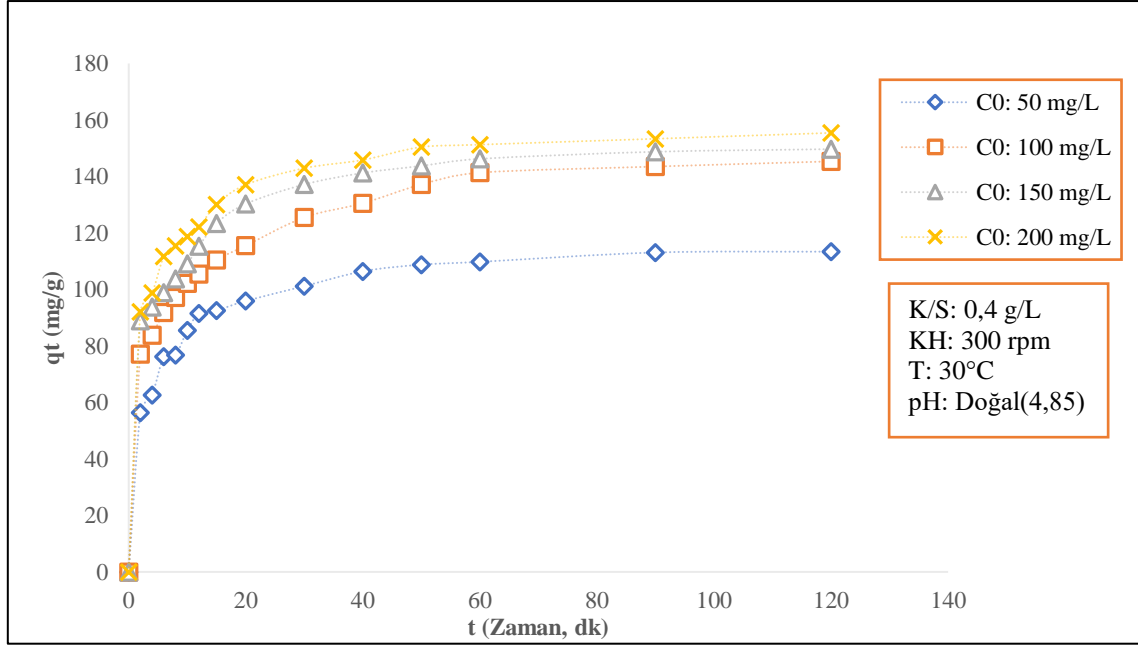
Boya gideriminde, başlangıç boyar madde konsantrasyonu adsorpsiyon üzerinde çok önemli bir faktördür. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerdeki doyum oranı artacak ve boya giderim yüzdesi azalacaktır. Öte yandan, başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artış, adsorbentin kapasitesinde bir artışa neden olacaktır. Bunun nedeni, yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının kütle transferi için yüksek itici güç oluşturmalarıdır [211,212].

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyon etkisinin incelenmesi amacıyla, her iki adsorbent için 0,4 g/L K/S oranı kullanılarak, 300 rpm karıştırma hızında, 30°C sıcaklıkta, doğal pH (4,85)'da, 50-100-150-200 mg/L başlangıç MV konsantrasyonlarında, adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda elde edilen deney sonuçlarından farklı başlangıç konsantrasyonları için t'ye karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş sırasıyla Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.24: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.



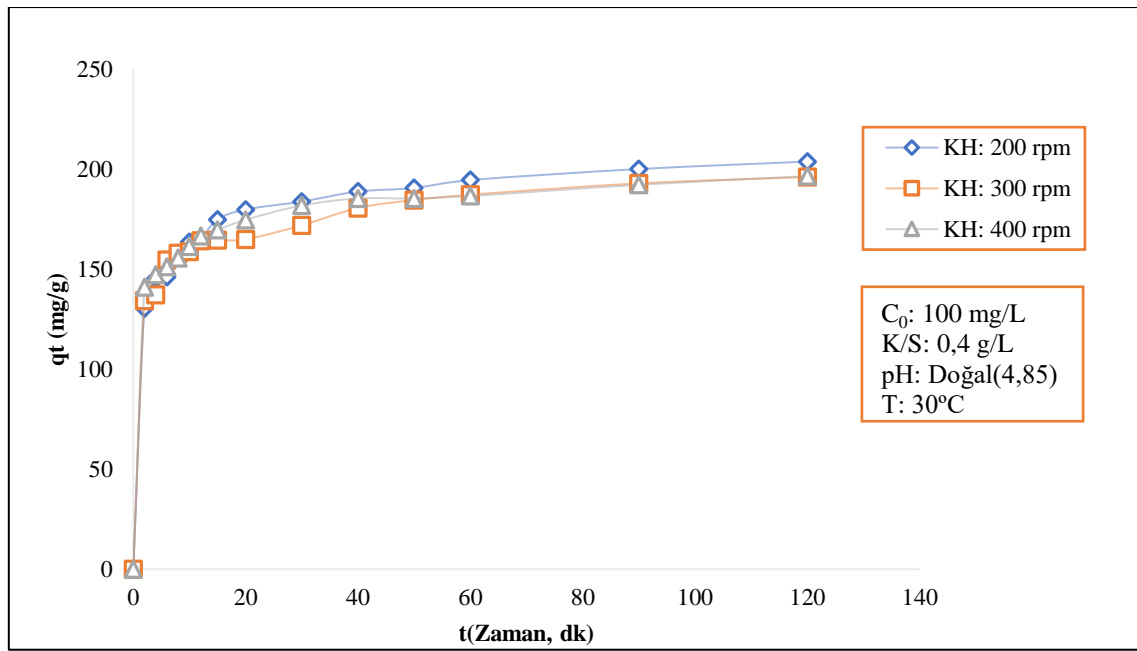
Şekil 3.25: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Her iki adsorbent için başlangıç konsantrasyonunun artması adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

3.3.3.4 Karıştırma Hızının Etkisi

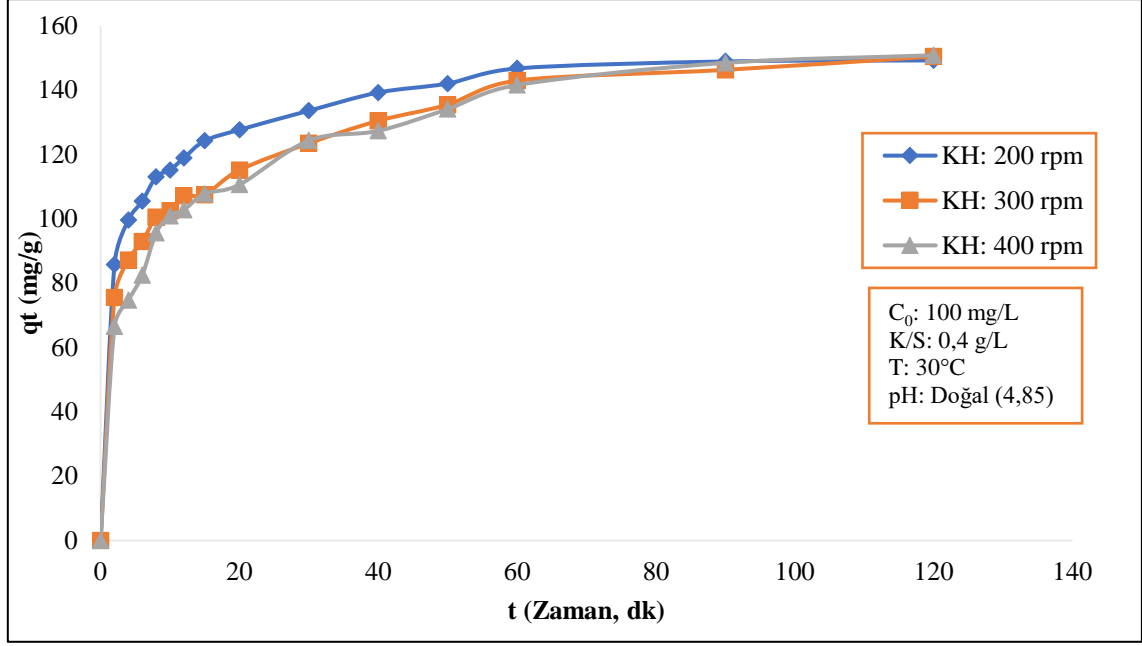
MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla, her iki adsorbent için 0,4 g/L K/S oranı kullanılarak, 30 °C sıcaklıkta, doğal pH (4,85)'da, 100 mg/L başlangıç MV konsantrasyonu hazırlanarak, 200-300-400 rpm karıştırma hızında, adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda elde edilen deney sonuçlarından farklı karıştırma hızları için t 'ye karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.26: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda elde edilen deney sonuçlarından farklı karıştırma hızları için t 'ye karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

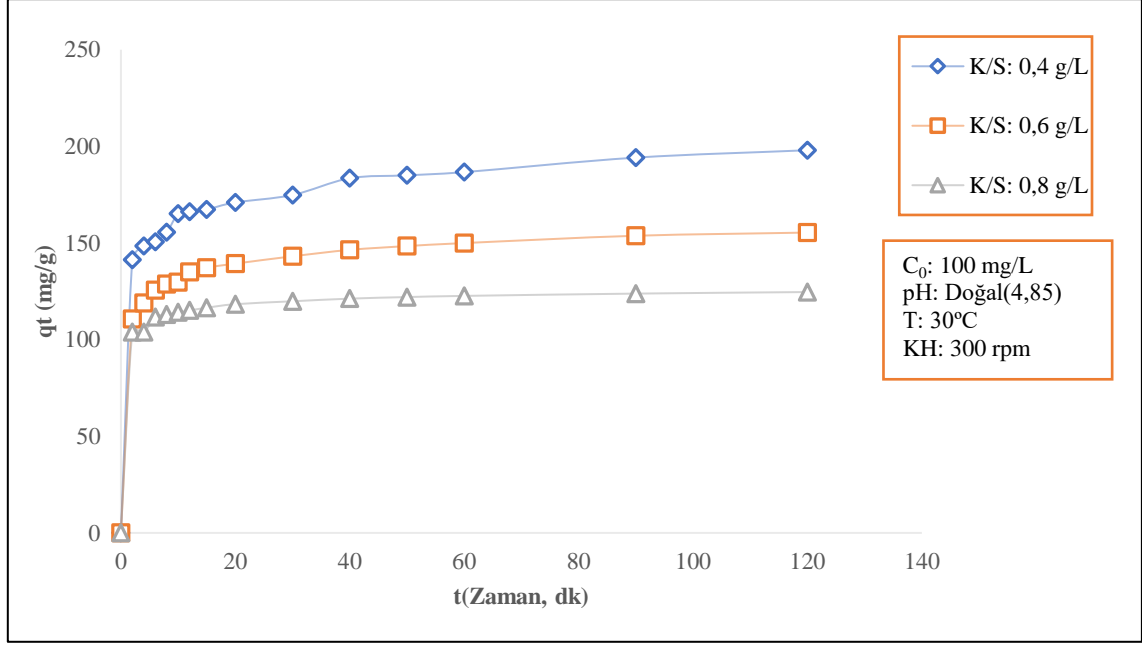
Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'den görüldüğü üzere karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde belirleyici etkisi olmamıştır.

3.3.3.5 K/S Oranının Etkisi

Adsorbent dozajı, adsorbentin kapasitesini belirlemek için önemli bir proses parametresidir. Adsorbent dozajının artması, adsorbent yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerini arttırdığı için boya giderim verimini arttırmaktadır [206,211].

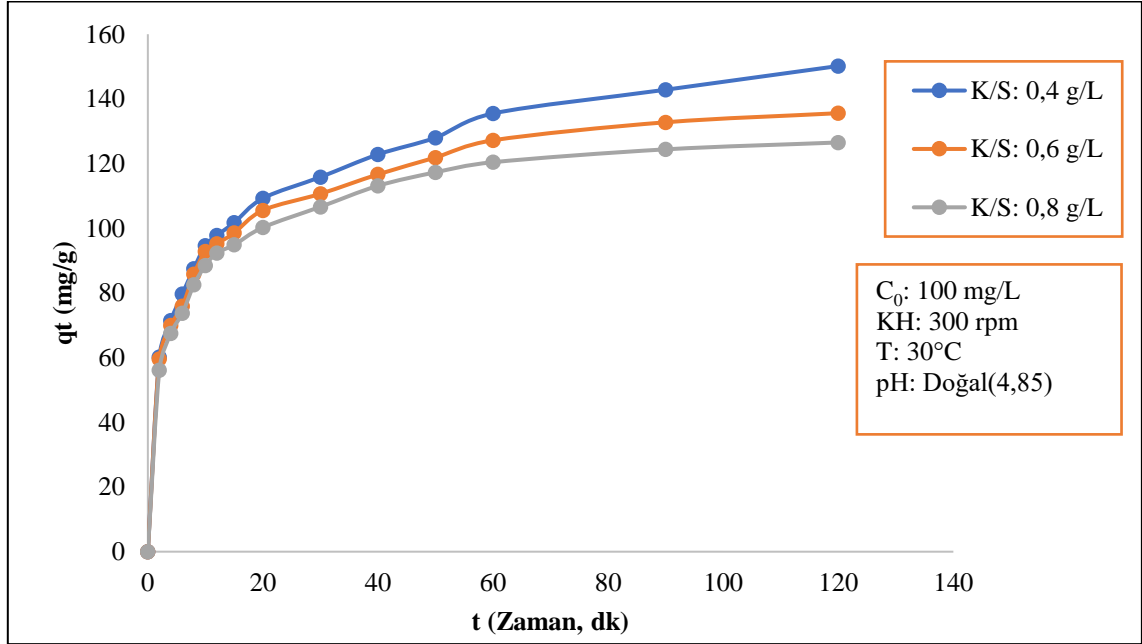
MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisinin incelenmesi amacıyla, her iki adsorbent için, 30 °C sıcaklıkta, doğal pH (4,85) da, 100 mg/L başlangıç MV konsantrasyonu hazırlanarak, 300 rpm karıştırma hızında, 0,4-0,6-0,8 g/L K/S oranları kullanılarak adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda farklı K/S oranları için t'ye karşı qt verilerinin grafiği çizilerek Şekil 3.28'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde K/S oranı 0,4 g/L'den 0,8 g/L'ye yükseldiğinde, qt verilerinde 198 mg/g'dan 124,63 mg/g 'a doğru bir azalma olmuştur.



Şekil 3.28: MWCNT-COOH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda farklı K/S oranları (0,4-0,6-0,8 g/L) için t'ye karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş Şekil 3.29'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde K/S oranı 0,4 g/L'den 0,8 g/L'ye yükseldiğinde, q_t verilerinde 150,17 mg/g'dan 126,52 mg/g'a azalma görülmektedir.



Şekil 3.29: MWCNT-OH ile MV gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.

Daha yüksek adsorbent dozajlarında artan adsorpsiyon bölgesi nedeniyle kirleticinin uzaklaştırılma verimi artmaktadır. Bununla birlikte, adsorpsiyon işlemi doymuş bir duruma ulaştığında, adsorbanın dozajı arttırılrsa bile adsorbent üzerine daha fazla kirletici adsorbe edilemez [205].

3.3.3.6 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin Karşılaştırılması

- **MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için kinetik modellerin karşılaştırılması**

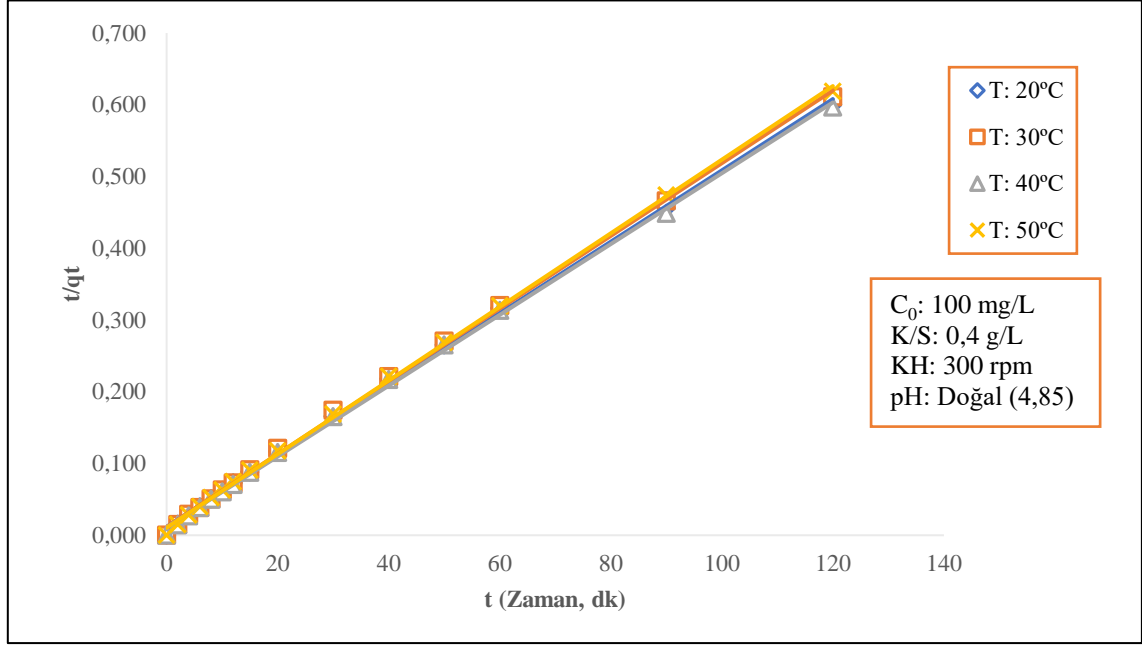
MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için farklı kinetik modeller çalışılmıştır. Yalancı birinci dereceden model için Denklem (1.11) kullanılarak t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ verilerinin; İkinci dereceden kinetik model için Denklem (1.13) kullanılarak t 'ye karşı $1/C_t$ verilerinin; Yalancı ikinci dereceden kinetik model için Denklem (1.15) kullanılarak t 'ye karşı t/q_t verilerinin; Elovich kinetik modeli için Denklem (1.17) kullanılarak $\ln(t)$ 'ye karşı q_t verilerinin grafikleri çizilmiş ve her bir kinetik model için korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Kinetik modellerin korelasyon katsayıları

Tablo 3.5'te verilmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model için çizilen grafiklerden adsorpsiyon denge kapasitesi q_e , hız sabiti k_2 ve yarılanma süresi $t_{1/2}$ değerleri de Tablo 3.5'te yer almaktadır.

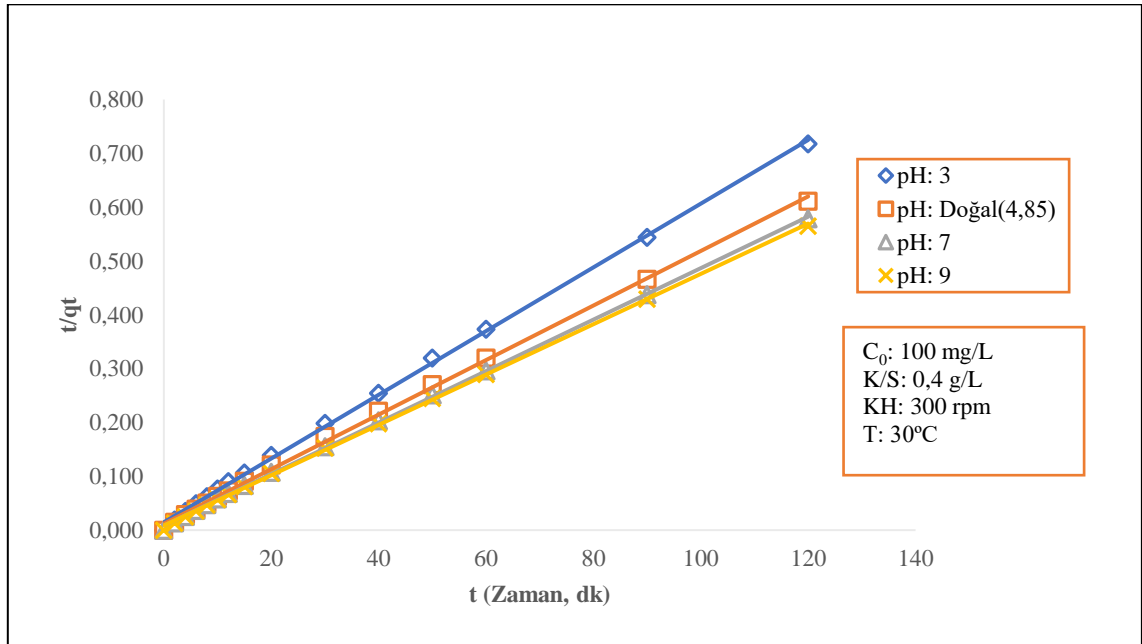
Tablo 3.5: MWCNT-COOH üzerine metil viyoleto adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.

T(°C)	pH	C ₀ (mg/L)	KH (rpm)	K/S (g/L)	Yalancı	İkinci	Yalancı İkinci Derece			Elovich	
					Birinci Derece R ²	Derece R ²	R ²	Model q _e (mg/g)	k ₂ (g/(mg.dk))	t _{1/2} (dk)	R ²
20	4,85	100	300	0,4	0,791	0,001	0,999	200,00	0,0022	2,32	0,992
30	4,85	100	300	0,4	0,837	0,089	0,999	196,08	0,0022	2,31	0,974
40	4,85	100	300	0,4	0,834	0,068	0,999	204,08	0,0022	2,24	0,995
50	4,85	100	300	0,4	0,827	0,136	0,999	196,08	0,0025	2,06	0,990
30	3	100	300	0,4	0,837	0,169	0,999	169,49	0,0024	2,47	0,989
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	0,837	0,089	0,999	196,08	0,0022	2,31	0,975
30	7	100	300	0,4	0,839	0,308	0,999	208,33	0,0027	1,77	0,988
30	9	100	300	0,4	0,835	0,227	0,999	212,77	0,0026	1,79	0,982
30	4,85	50	300	0,4	0,649	0,108	0,999	121,95	0,0082	1,00	0,973
30	4,85	100	300	0,4	0,837	0,09	0,999	196,08	0,0022	2,31	0,974
30	4,85	150	300	0,4	0,705	0,009	0,999	217,39	0,0024	1,93	0,987
30	4,85	200	300	0,4	0,619	0,013	0,994	243,90	0,0014	2,95	0,912
30	4,85	100	200	0,4	0,842	0,152	0,999	204,08	0,0021	2,33	0,980
30	4,85	100	300	0,4	0,837	0,089	0,999	196,08	0,0022	2,31	0,974
30	4,85	100	400	0,4	0,732	0,001	0,999	196,08	0,0027	1,92	0,982
30	4,85	100	300	0,4	0,797	0,009	0,999	200,00	0,0023	2,22	0,985
30	4,85	100	300	0,6	0,783	0,069	0,999	156,25	0,0037	1,73	0,988
30	4,85	100	300	0,8	0,616	0,083	0,999	125,00	0,0094	0,85	0,975

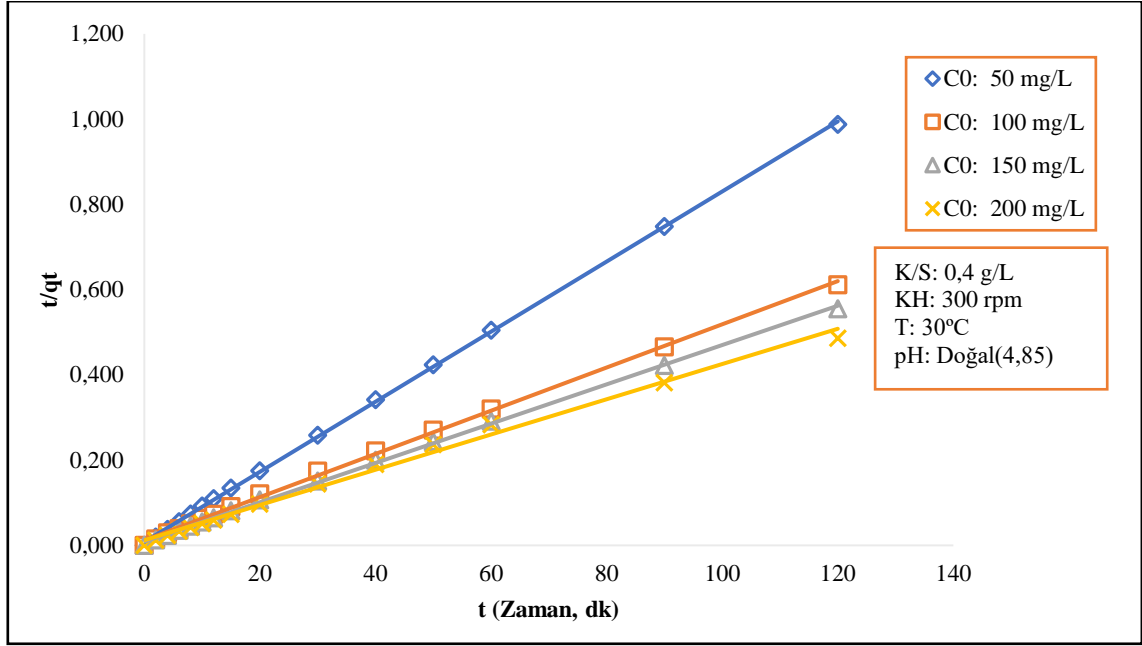
Tablo 3.5'te kinetik modeller için hesaplanan R^2 değerleri karşılaştırıldığında MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik modeline uyum sağladığı görülmektedir. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik model için farklı sıcaklık, pH, başlangıç MV konsantrasyonu, KH ve K/S oranı parametrelerine ait t' 'ye karşı t/q_t grafikleri çizilerek Şekil 3.30-Şekil 3.34 arasında verilmiştir.



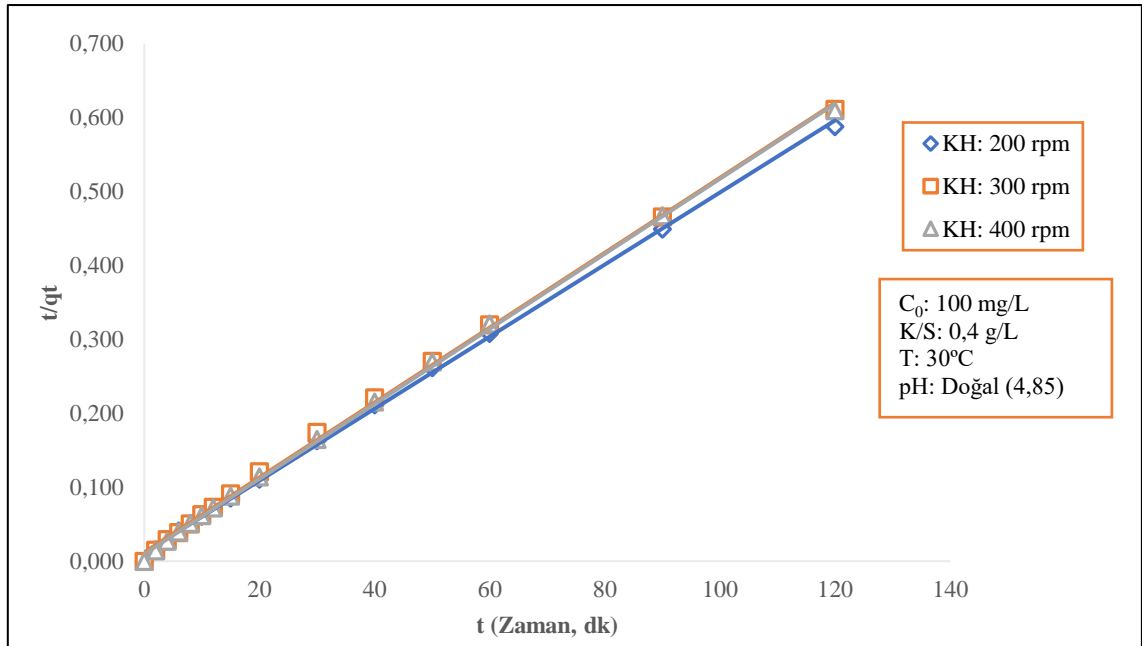
Şekil 3.30: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



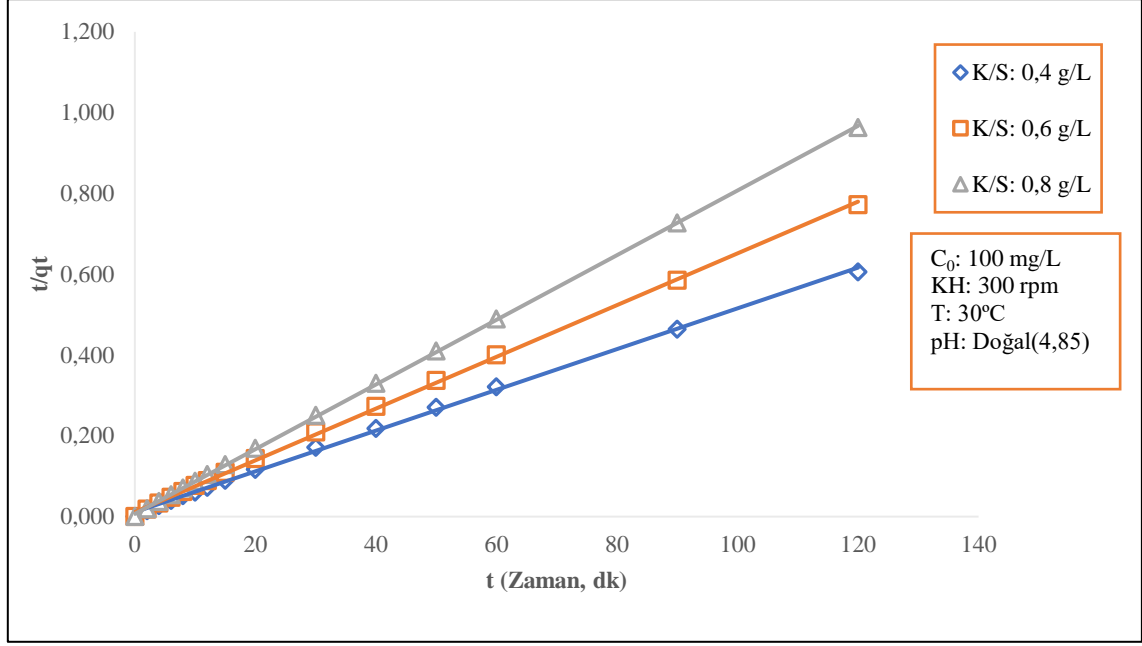
Şekil 3.31: Farklı pH değerlerinde MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.32: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

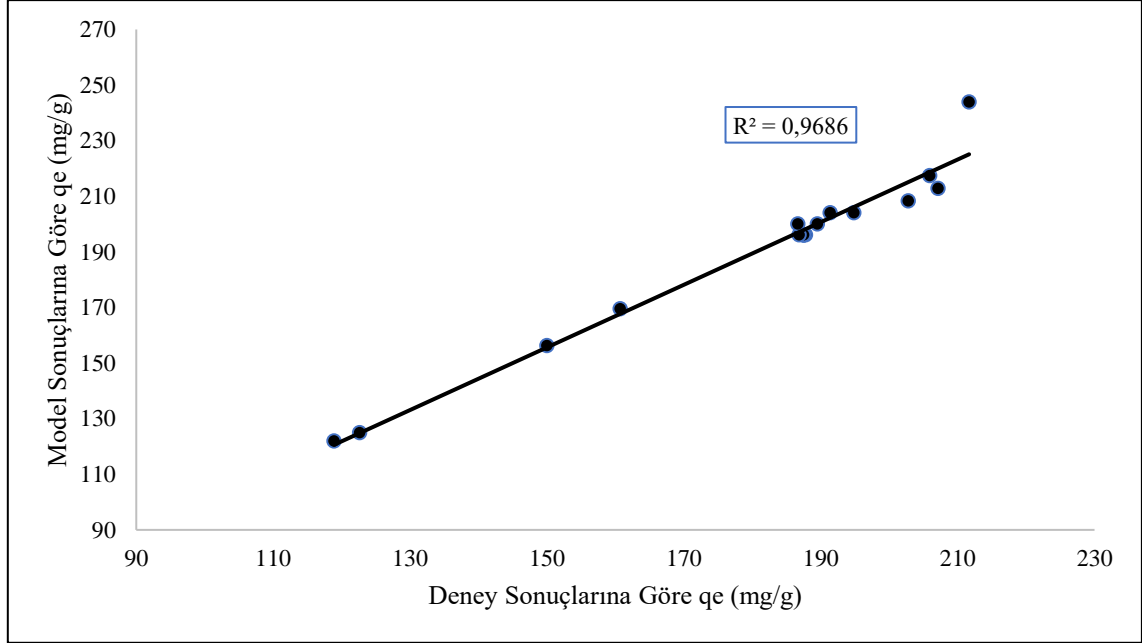


Şekil 3.33: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.34: Farklı K/S oranlarında MWCNT-COOH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verileri modelden elde edilen q_e verilerine karşı grafik edilmiş ve Şekil 3.35'te verilmiştir. R^2 değeri 0,9686 olarak bulunmuş ve bu değer model ile deney verilerinin uyumluluğunu ifade etmektedir.



Şekil 3.35: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.

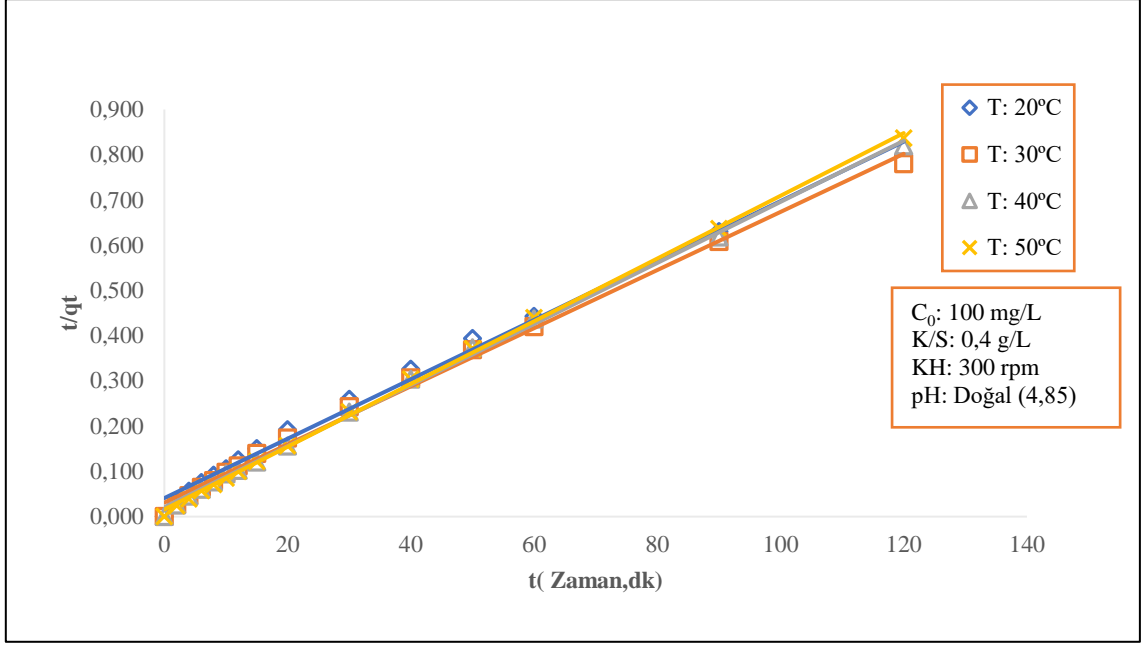
- **MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için kinetik modellerin karşılaştırılması**

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için farklı kinetik modeller çalışılmıştır. Yalancı birinci dereceden model için Denklem (1.11) kullanılarak t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ verilerinin; İkinci dereceden kinetik model için Denklem (1.13) kullanılarak t 'ye karşı $1/C_t$ verilerinin; Yalancı ikinci dereceden model için Denklem (1.15) kullanılarak t 'ye karşı t/q_t verilerinin; Elovich kinetik modeli için Denklem (1.17) kullanılarak $\ln(t)$ 'ye karşı q_t grafikleri çizilmiş ve her bir kinetik model için korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Kinetik modellerin korelasyon katsayıları Tablo 3.6'da verilmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model için çizilen grafiklerden adsorpsiyon denge kapasitesi q_e , hız sabiti k_2 ve yarılanma süresi $t_{1/2}$ değerleri de Tablo 3.6'da yer almaktadır.

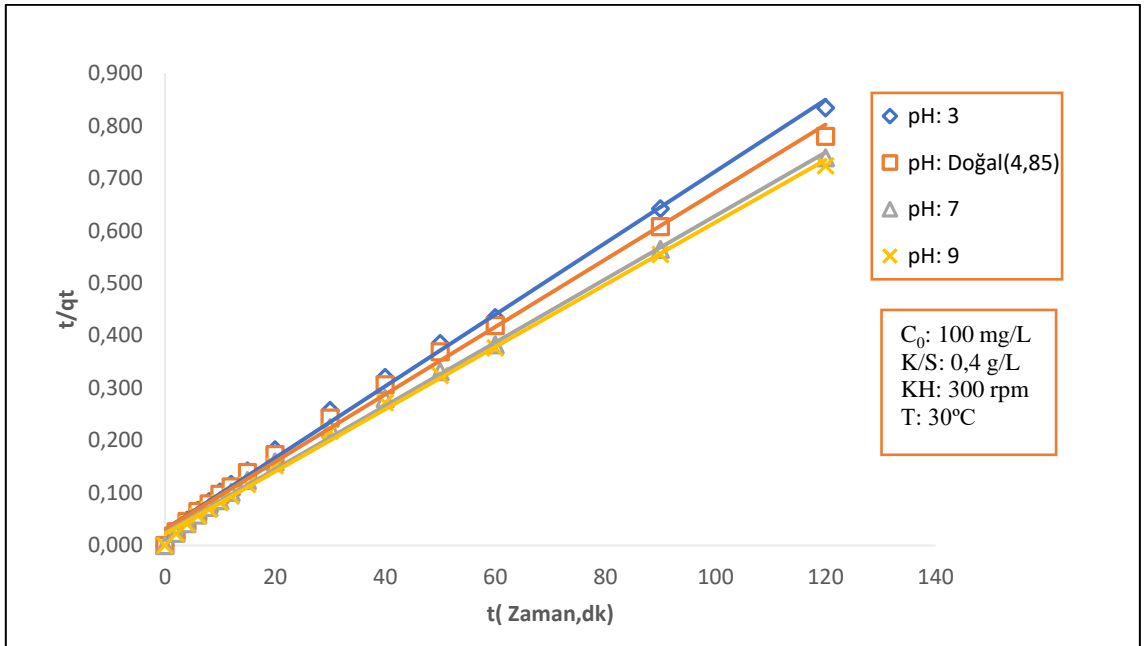
Tablo 3.6: MWCNT-OH üzerine metil viyolet adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.

T(°C)	pH	C ₀ (mg/L)	KH (rpm)	K/S (g/L)	Yalancı	İkinci	Yalancı İkinci Derece			Elovich	
					Birinci Derece R ²	Derece R ²	R ²	Model q _e (mg/g)	k ₂ (g/(mg.dk))	t _{1/2} (dk)	R ²
20	4,85	100	300	0,4	0,888	0,274	0,993	151,52	0,001	6,20	0,994
30	4,85	100	300	0,4	0,884	0,318	0,996	156,25	0,001	4,84	0,992
40	4,85	100	300	0,4	0,822	0,102	0,998	149,25	0,002	3,10	0,958
50	4,85	100	300	0,4	0,792	0,049	0,999	144,93	0,003	2,29	0,949
30	3	100	300	0,4	0,882	0,407	0,996	147,06	0,002	4,47	0,990
30	4,85	100	300	0,4	0,884	0,312	0,996	156,25	0,001	4,84	0,992
30	7	100	300	0,4	0,882	0,391	0,997	166,67	0,001	4,10	0,987
30	9	100	300	0,4	0,877	0,329	0,998	169,49	0,002	3,75	0,987
30	4,85	50	300	0,4	0,793	0,037	0,999	116,28	0,003	3,09	0,959
30	4,85	100	300	0,4	0,88	0,267	0,998	149,25	0,002	3,90	0,986
30	4,85	150	300	0,4	0,845	0,252	0,999	153,85	0,002	2,92	0,961
30	4,85	200	300	0,4	0,79	0,032	0,999	158,73	0,002	2,56	0,970
30	4,85	100	200	0,4	0,867	0,502	0,999	151,52	0,002	2,67	0,985
30	4,85	100	300	0,4	0,884	0,378	0,997	153,85	0,001	4,48	0,992
30	4,85	100	400	0,4	0,886	0,335	0,996	153,85	0,001	5,23	0,989
30	4,85	100	300	0,4	0,887	0,248	0,994	151,52	0,001	5,98	0,997
30	4,85	100	300	0,6	0,883	0,311	0,997	138,89	0,001	4,86	0,993
30	4,85	100	300	0,8	0,856	0,101	0,998	129,87	0,002	4,30	0,989

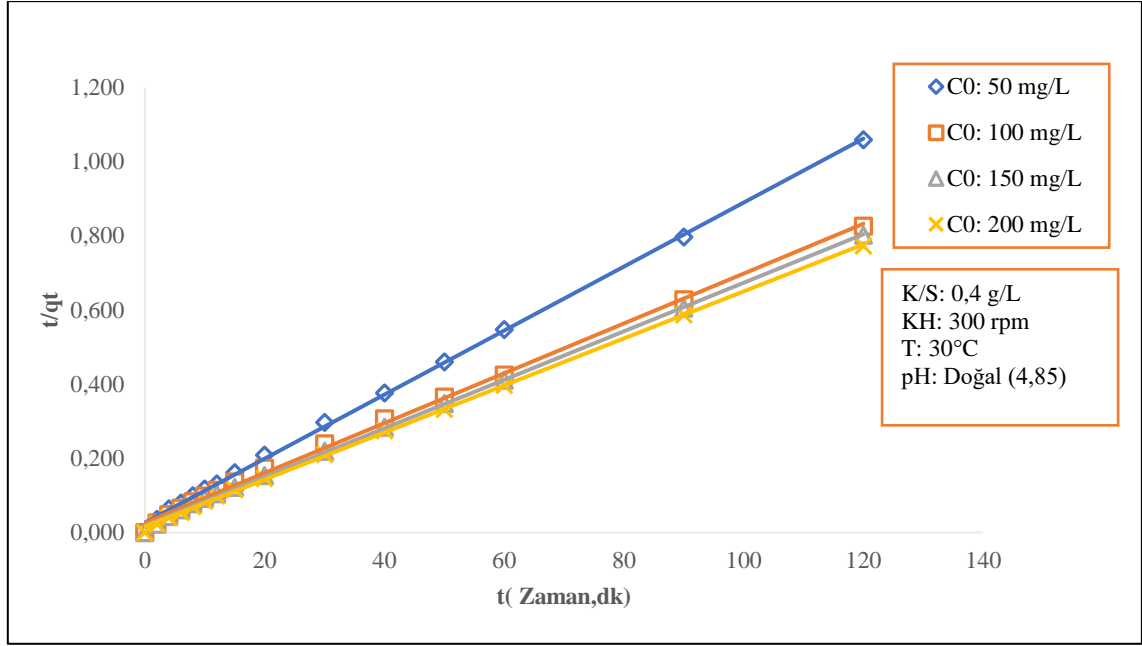
Tablo 3.6'da kinetik modeller için hesaplanan R² değerleri verilmiştir. Bu değerlere göre MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele uyum sağladığı görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için sıcaklık, pH, başlangıç MV konsantrasyonu, KH ve K/S oranı parametrelerine ait t 'ye karşı t/q_t verilerinin grafikleri Şekil 3.36-Şekil 3.40 arasında verilmektedir.



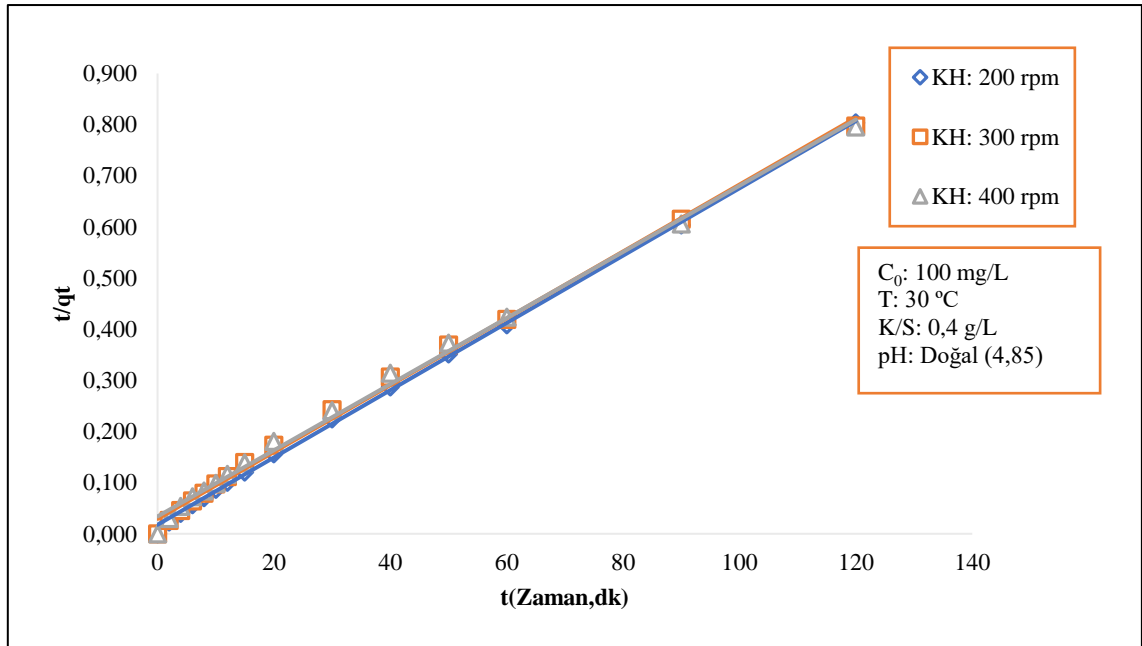
Şekil 3.36: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



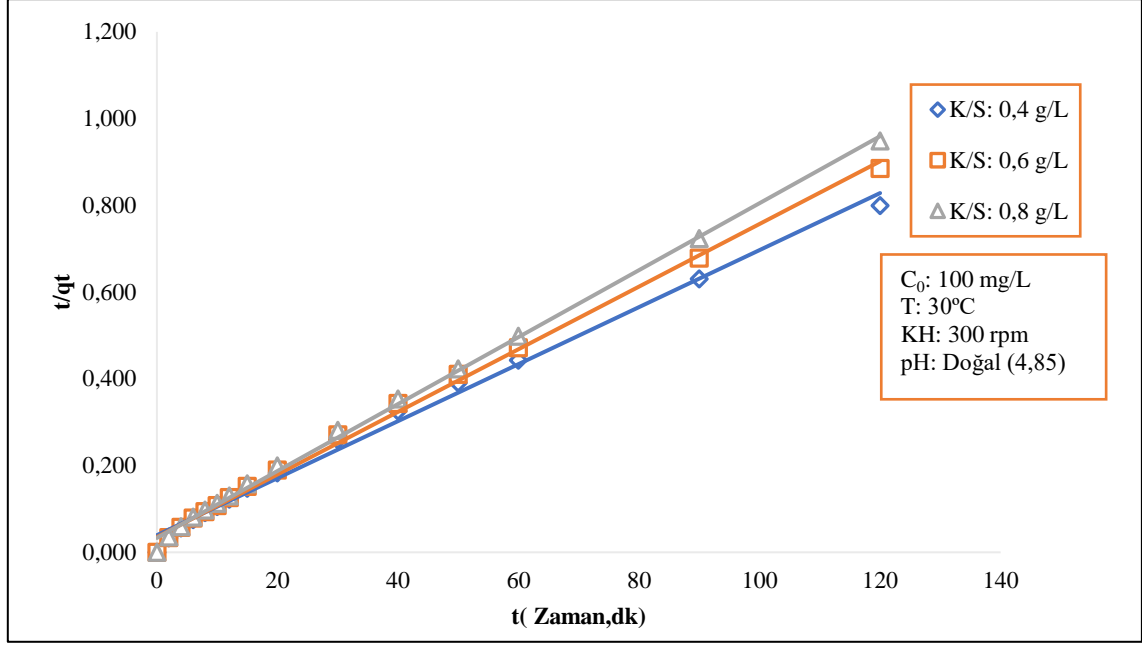
Şekil 3.37: Farklı pH değerlerinde MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.38: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

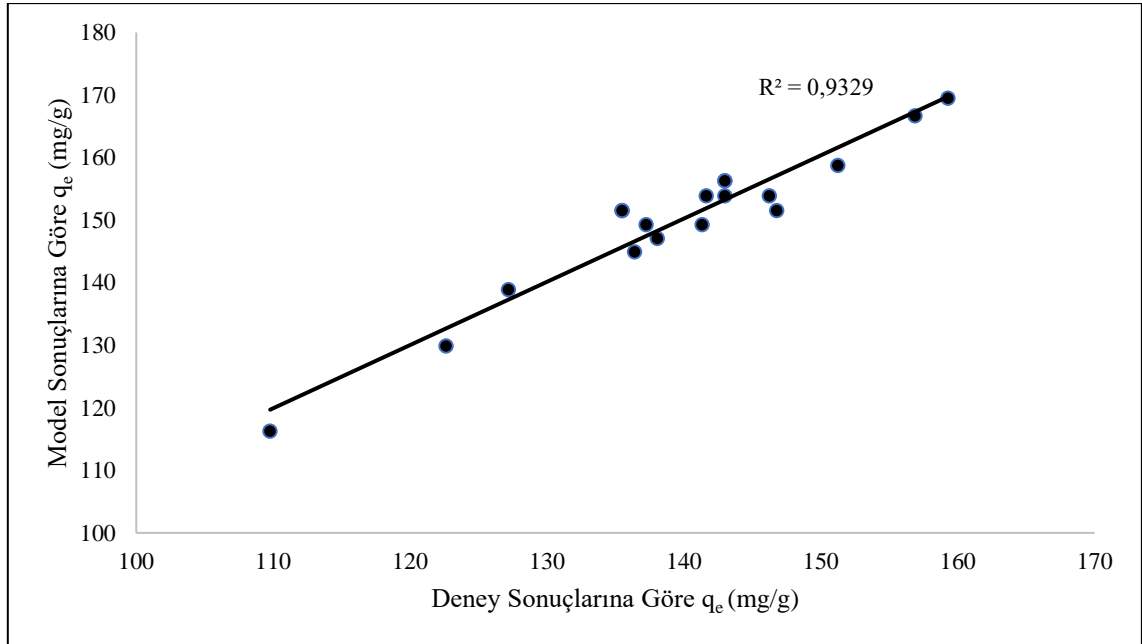


Şekil 3.39: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.40: Farklı K/S oranlarında MWCNT-OH ile MV giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin modelden elde edilen q_e verilerine karşı grafiği çizilmiş ve Şekil 3.41'de verilmiştir. R^2 değeri 0,9329 olarak bulunmuş ve bu değer model ile deney verilerinin uyumluluğunu ifade etmektedir.



Şekil 3.41: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.

CNT'ler ile yapılan MV adsorpsiyonu çalışmalarında da benzer olarak reaksiyon kinetik mekanizmasının Yalancı İkinci Derece kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür [166,167].

3.3.3.7 MV Adsorpsiyonunda İntrapartikül Difüzyon Modeli

İntrapartikül difüzyon model için Denklem (1.18) kullanılarak $t^{0.5}$ 'e karşı q_t verilerinin grafiği çizilmiş, her bir koşul için iki ayrı düz eğri elde edilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden k_{i1} ve k_{i2} değerleri bulunarak MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de verilmiştir. Difüzyon katsayısı (D) ise Denklem (1.19) kullanılarak hesaplanmıştır. Formülde yer alan r_0 ise $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm olarak kabul edilmiştir.

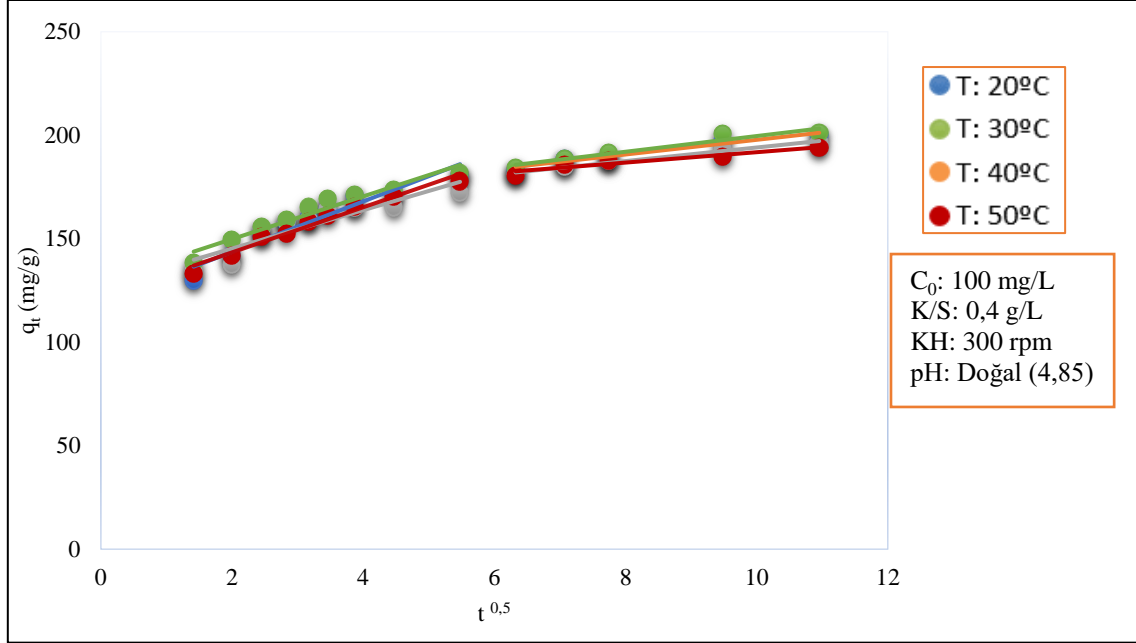
Tablo 3.7: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için intra partikül difüzyon modeli verileri.

T(°C)	pH	C ₀ (mg/L)	KH (rpm)	K/S (g/L)	İntrapartikül Difüzyon			Difüzyon Katsayısı		
					ki ₁	R ²	ki ₂	R ²	D (cm ² /s)*10 ¹⁰	t _{1/2} (s)
20	Doğal (4,85)	100	300	0,4	12,18	0,93	3,55	0,96	13,47	139
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	9,27	0,82	3,28	0,98	13,51	139
40	Doğal (4,85)	100	300	0,4	10,32	0,94	3,79	0,93	13,92	135
50	Doğal (4,85)	100	300	0,4	10,90	0,97	2,51	0,89	15,18	124
30	3	100	300	0,4	10,97	0,97	2,47	0,93	12,63	148
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	9,27	0,82	3,28	0,98	13,51	139
30	7	100	300	0,4	11,07	0,98	2,24	0,93	17,65	106
30	9	100	300	0,4	10,23	0,99	2,15	0,97	17,49	107
30	Doğal (4,85)	50	300	0,4	2,93	0,95	0,98	0,99	31,25	60
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	11,17	0,83	4,08	0,92	13,51	139
30	Doğal (4,85)	150	300	0,4	9,40	0,92	3,30	0,98	16,15	116
30	Doğal (4,85)	200	300	0,4	15,09	0,94	7,71	0,91	10,59	177
30	Doğal (4,85)	100	200	0,4	13,64	0,94	3,34	0,99	13,43	140
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	9,27	0,82	3,28	0,98	13,51	139
30	Doğal (4,85)	100	400	0,4	10,59	0,98	2,61	0,96	16,26	115
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	8,69	0,91	3,32	0,99	14,08	133
30	Doğal (4,85)	100	300	0,6	7,88	0,92	1,96	0,98	18,02	104
30	Doğal (4,85)	100	300	0,8	3,89	0,92	0,72	0,98	37,76	51

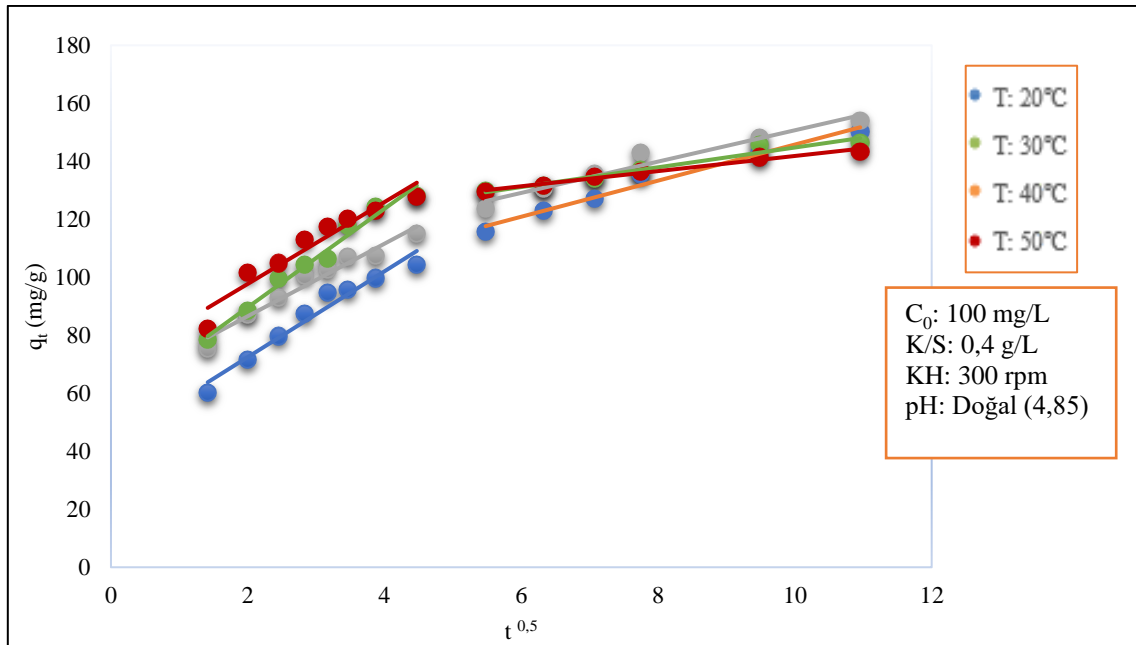
Tablo 3.8: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için intra partikül difüzyon modeli verileri.

T(°C)	pH	C ₀ (mg/L)	KH (rpm)	K/S (g/L)	İntrapartikül Difüzyon			Difüzyon Katsayısı		
					ki ₁	R ²	ki ₂	R ²	D (cm ² /s)*10 ¹⁰	t _{1/2} (s)
20	Doğal (4,85)	100	300	0,4	14,81	0,95	6,22	0,98	5,04	372
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	12,50	0,96	5,40	0,95	6,46	290
40	Doğal (4,85)	100	300	0,4	16,99	0,98	3,41	0,96	10,08	186
50	Doğal (4,85)	100	300	0,4	14,12	0,93	2,61	0,98	13,65	137
30	3	100	300	0,4	12,33	0,97	4,77	0,87	6,99	268
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	12,50	0,96	5,40	0,95	6,99	291
30	7	100	300	0,4	13,29	0,95	4,89	0,83	7,62	246
30	9	100	300	0,4	15,18	0,94	4,76	0,85	8,34	225
30	Doğal (4,85)	50	300	0,4	11,44	0,90	1,50	0,92	10,10	186
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	12,12	0,99	2,81	0,80	8,02	234
30	Doğal (4,85)	150	300	0,4	13,09	0,98	1,77	0,91	10,69	175
30	Doğal (4,85)	200	300	0,4	13,05	0,96	1,78	0,87	12,23	153
30	Doğal (4,85)	100	200	0,4	11,44	0,93	2,11	0,81	11,72	160
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	11,34	0,96	4,09	0,90	6,98	267
30	Doğal (4,85)	100	400	0,4	14,32	0,95	4,95	0,90	5,97	314
30	Doğal (4,85)	100	300	0,4	13,99	0,95	3,97	0,93	5,22	359
30	Doğal (4,85)	100	300	0,6	13,05	0,94	3,97	0,93	6,43	292
30	Doğal (4,85)	100	300	0,8	12,58	0,94	2,67	0,92	7,27	258

Farklı sıcaklıklarda yapılan MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu çalışmaları için intra partikül difüzyon modeli grafikleri çizilerek sırasıyla Şekil 3.42 ve Şekil 3.43'te verilmiştir.



Şekil 3.42: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunu için sıcaklık değişimi için intrapartikül difüzyon modeli.



Şekil 3.43: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunu için sıcaklık değişimi için intrapartikül difüzyon modeli.

İntra partikül difüzyon modeline göre, $t^{0,5}$ 'e karşı q_t grafiği düz bir çizgi veriyorsa, partikül içi difüzyon adsorpsiyon işlemine dahil olmaktadır. Verilerin çoklu doğrusal grafikler sunması durumunda dış difüzyon, partikül içi difüzyon vb. gibi iki veya daha fazla adım adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. İlk kısım kirleticinin adsorbentın dış yüzeyine difüzyonuna atfedilir, ikinci kısım ise adsorbentın gözenekleri içindeki kirletici moleküllerinin difüzyonuna karşılık gelen kademeli adsorpsiyon aşamasını (intrapartikül difüzyon) tanımlar [213].

Şekil 3.42 ve Şekil 3.43'te görüldüğü üzere MV'nin her iki adsorbent üzerinde adsorpsiyon hız kontrol mekanizması intrapartikül difüzyon modeline uygun görülmektedir.

Adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği, dengeye süresine kadar ise yavaş bir şekilde intrapartikül difüzyon yoluyla devam ettiği söylenebilir [92].

3.3.3.8 MV Adsorpsiyonu için Yarı Ampirik Kinetik Eşitlik

Bu bölümde MV giderimi için MWCNT-COOH ve MWCNT-OH'ın adsorbent olarak kullanıldığı kinetik çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak hızı en iyi temsil eden yalancı ikinci derece hız eşitliği için Statistica paket programı kullanılarak yarı ampirik kinetik model türetilmiştir. Oluşturulan modelde bütün adsorpsiyon parametrelerinin t/q_t 'yi etkilediği varsayılarak Denklem (3.1)'de yer alan eşitlik kullanılmıştır.

$$t / q_t = a \times t^{X1} \times T^{X2} \times pH^{X3} \times C_0^{X4} \times KH^{X5} \times K / S^{X6} \quad (3.1)$$

Bu denklemde, X1, X2, X3, X4, X5, X6 katsayıları üstel değerleri gösterirken a ise denklem sabitini vermektedir. MWCNT-COOH ile MV giderimi için yarı ampirik kinetik model parametrelerinin bulunması amacıyla kinetik çalışmalarındaki 370 adet deney sonucu Statistica programı kullanılarak analiz edilmiş ve R^2 değerinin 0,995 olduğu görülmüştür. Elde edilen katsayılar ile oluşturulan t/q_t eşitliği Denklem (3.2)'de verilmiştir.

$$t / q_t = 0,1427 \times t^{0,4664} \times T^{0,4664} \times pH^{-0,2322} \times C_0^{-0,5354} \times KH^{0,0655} \times K / S^{0,5736} \quad (3.2)$$

MWCNT-OH ile MV giderimi için yarı ampirik kinetik modelindeki parametrelerin bulunması amacıyla kinetik çalışmalarındaki toplam 370 adet deney sonucu Statistica programı kullanılarak analiz edilmiş ve R² değerinin 0,996 olduğu görülmüştür. Elde edilen katsayıları ile oluşturulan t/qt eşitliği Denklem (3.3)'te verilmiştir.

$$t / q_t = 0,0471 \times t^{0,4351} \times T^{0,4351} \times pH^{-0,1590} \times C_0^{-0,2416} \times KH^{0,0411} \times K / S^{0,2101} \quad (3.3)$$

3.3.4 Optimizasyon

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine MV boyasının adsorpsiyonunun modellenmesi ve optimizasyonu için öncelikle YYY'nin MKT yöntemi ile deney tasarımı yapılarak YYY model denklemi elde edilmiştir. Aynı deney tasarımı kullanılarak YSA model denklemi oluşturulmuştur. Her iki optimizasyon yöntemi kullanılarak, maksimum MV giderim verimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi hedeflenmiştir.

3.3.4.1 YYY Çalışmaları

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine MV adsorpsiyonunun optimizasyonunda bağımsız parametreler ve seviyeleri, K/S (0,4-0,6-0,8 g/L), başlangıç MV konsantrasyonu (100-150-200 mg/L), sıcaklık (30-40-50 °C) ve pH (5-7-9) olarak belirlenmiştir. 60 dk olarak belirlenen denge süresinde, tasarımda belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. YYY çalışmaları MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için ayrı ayrı yürütülmüştür.

a) MWCNT-COOH ile MV Adsorpsiyonu

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyon çalışmalarında deney tasarımı ve deney sonuçlarına göre hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.

Deney No	K/S (g/L) A	MV Konsantrasyonu (mg/L)		Sıcaklık (°C)		pH	Denge pH	Giderim Verimi (%)		q _e (mg/g)	
		B	C	D	E			Deney Sonucu	Model Sonucu	Deney Sonucu	Model Sonucu
1	0,4	100	30	5	4,32	68,70	70,63	171,75	175,89		
2	0,8	100	30	5	4,18	97,86	95,61	122,33	114,45		
3	0,4	200	30	5	4,18	45,84	42,83	232,50	228,17		
4	0,8	200	30	5	4,05	78,81	82,08	199,88	208,09		
5	0,4	100	50	5	4,35	75,83	75,93	189,58	188,72		
6	0,8	100	50	5	4,27	99,35	99,44	124,19	123,89		
7	0,4	200	50	5	4,25	45,79	45,18	232,25	233,41		
8	0,8	200	50	5	4,09	82,36	82,96	208,88	209,94		
9	0,4	100	30	9	4,78	80,20	79,04	200,50	198,21		
10	0,8	100	30	9	4,48	98,78	100,00	123,48	123,74		
11	0,4	200	30	9	5,03	48,92	49,45	242,75	244,48		
12	0,8	200	30	9	4,53	85,34	84,69	211,75	211,38		
13	0,4	100	50	9	4,82	84,60	81,96	211,50	204,71		
14	0,8	100	50	9	4,46	99,01	100,00	123,76	126,86		
15	0,4	200	50	9	5,00	47,71	49,41	236,75	243,40		
16	0,8	200	50	9	4,42	84,48	83,18	209,63	206,91		
17	0,4	150	40	7	4,63	60,90	64,06	229,75	230,33		
18	0,8	150	40	7	4,32	96,89	93,44	182,75	181,36		
19	0,6	100	40	7	4,33	99,61	99,84	168,83	179,43		
20	0,6	200	40	7	4,34	77,33	76,80	257,00	245,60		
21	0,6	150	30	7	4,38	79,99	80,09	201,17	201,68		
22	0,6	150	50	7	4,32	82,37	81,98	207,17	205,85		
23	0,6	150	40	5	4,18	81,88	81,76	207,17	205,94		
24	0,6	150	40	9	4,46	86,24	86,08	215,17	215,59		
25	0,6	150	40	7	4,41	85,09	85,18	214,00	214,25		
26	0,6	150	40	7	4,4	85,09	85,18	214,00	214,25		
27	0,6	150	40	7	4,39	84,76	85,18	213,17	214,25		
28	0,6	150	40	7	4,38	85,42	85,18	214,83	214,25		
29	0,6	150	40	7	4,39	84,76	85,18	213,17	214,25		
30	0,6	150	40	7	4,36	85,16	85,18	214,17	214,25		
31	0,6	150	40	7	4,35	85,09	85,18	214,00	214,25		

- **Giderim verimi (%)**

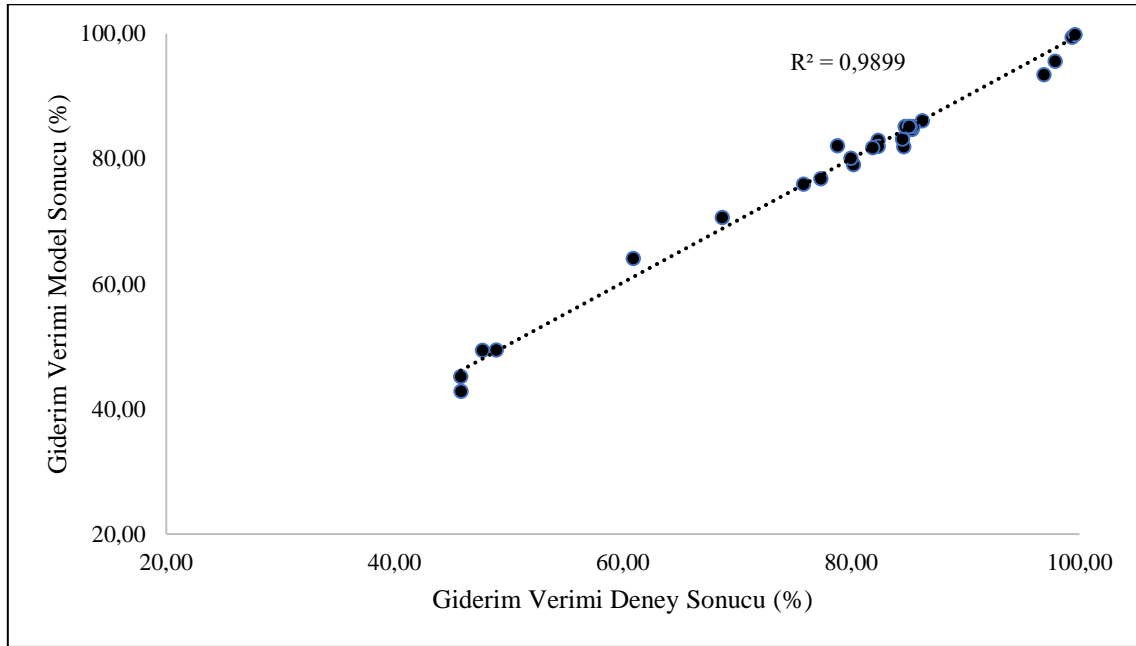
MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için korelasyon katsayısı olan R² değeri 0,9899 olarak bulunmuştur.

MKT'den elde edilen deneysel sonuçlar, istatistiksel olarak analiz edilerek ve yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi göstermek için ampirik bir matematiksel model geliştirmek üzere ikinci dereceden bir polinom modeline yerleştirilir [214].

Giderim verimi için modelden türetilen eşitlik Denklem (3.4)'te verilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla istenilen değişkenler girilerek, deneyler yapılmadan giderim verimi değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned} \text{GiderimVerimi}(\%) = & -51,7 + 237,7A - 0,732B + 3,95C + \\ & 8,86D - 160,7A * A + 0,001259B * B - 0,0414C * C - \\ & 0,315D * D + 0,3567A * B - 0,183A * C - 2,51A * D - \\ & 0,00148A * C - 0,00449B * D - 0,0299C * D \end{aligned} \quad (3.4)$$

Giderim verimi (%) deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafik Şekil 3.44'te verilmiştir.



Şekil 3.44: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

Optimizasyondan elde edilen matematiksel model, deneysel sonuçları bazen tanımlayamayabilir. Elde edilen modelin anlamlılığını test etmenin güvenilir yolu varyans analizinin (ANOVA) uygulanmasıdır [215].

Varyans analizi, çok parametrelili modellerde “istatistiksel olarak anlamlı” parametreleri tanımlamak için kullanılan matematiksel fonksiyonların ve istatistiksel yöntemlerin bir birleşimidir. Varyans analizinin temel amacı, modelin anlamlılığını, proses üzerindeki önemli faktörleri ve bu faktörlerin önem sıralamasını ortaya koymaktır. P-değeri, belirli bir olayın meydana gelme olasılığını temsil eden, istatistiksel bir hipotez testi içindeki marjinal anlamlılık düzeyi olarak tanımlanabilir. Genellikle, faktörün P-değeri <0,05 ise anlamlı bir faktör olarak kabul edilir [216].

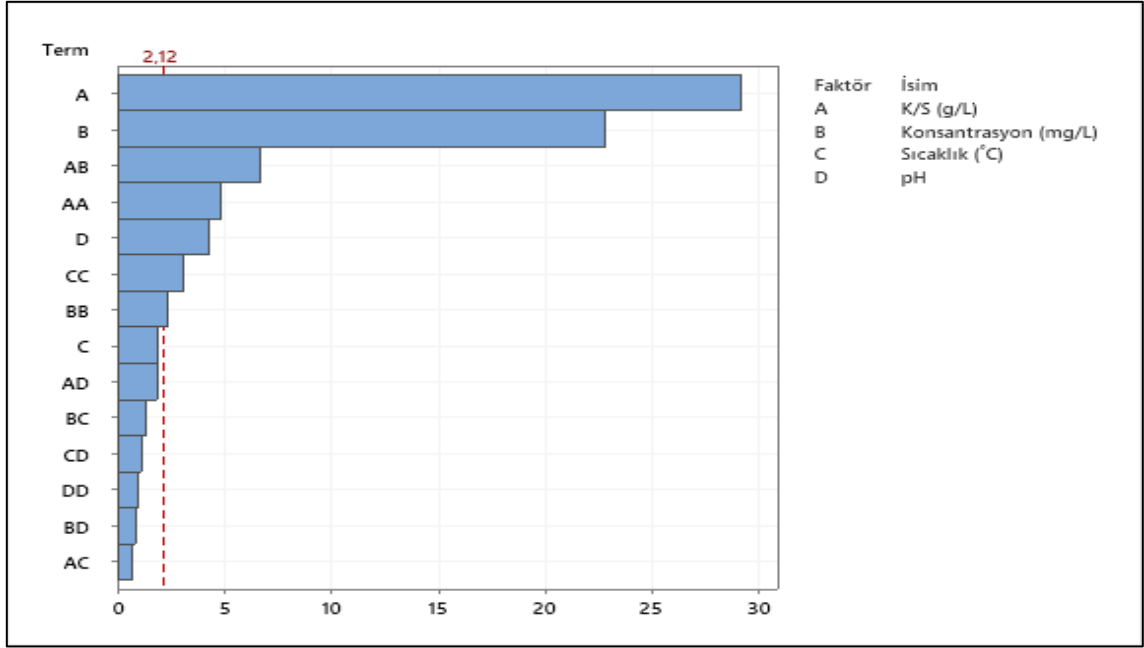
MWCNT-COOH üzerine MV adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin giderim verimi (%) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	p<0,05
Model	14	7170,75	512,20	111,84	0,000	Anlamlı
Lineer	4	6372,76	1593,19	347,89	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	3883,59	3883,59	848,03	0,000	Anlamlı
MV Kons. (mg/L)	1	2389,06	2389,06	521,68	0,000	Anlamlı
Sıcaklık (°C)	1	16,19	16,19	3,53	0,078	
pH	1	83,93	83,93	18,33	0,001	Anlamlı
Kuadratik	4	558,55	139,64	30,49	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*K/S (g/L)	1	107,27	107,27	23,42	0,000	Anlamlı
MV Kons. (mg/L)*MV Kons. (mg/L)	1	25,70	25,70	5,61	0,031	Anlamlı
Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)	1	44,54	44,54	9,73	0,007	Anlamlı
pH*pH	1	4,13	4,13	0,9	0,357	
İkili faktör etkileşimi	6	239,44	39,91	8,71	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*MV Kons.(mg/L)	1	203,57	203,57	44,45	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*Sıcaklık (°C)	1	2,15	2,15	0,47	0,503	
K/S (g/L)*pH	1	16,07	16,07	3,51	0,079	
MV Kons.(mg/L)*Sıcaklık (°C)	1	8,73	8,73	1,91	0,186	
MV Kons.(mg/L)*pH	1	3,23	3,23	0,7	0,414	
Sıcaklık (°C)*pH	1	5,71	5,71	1,25	0,281	

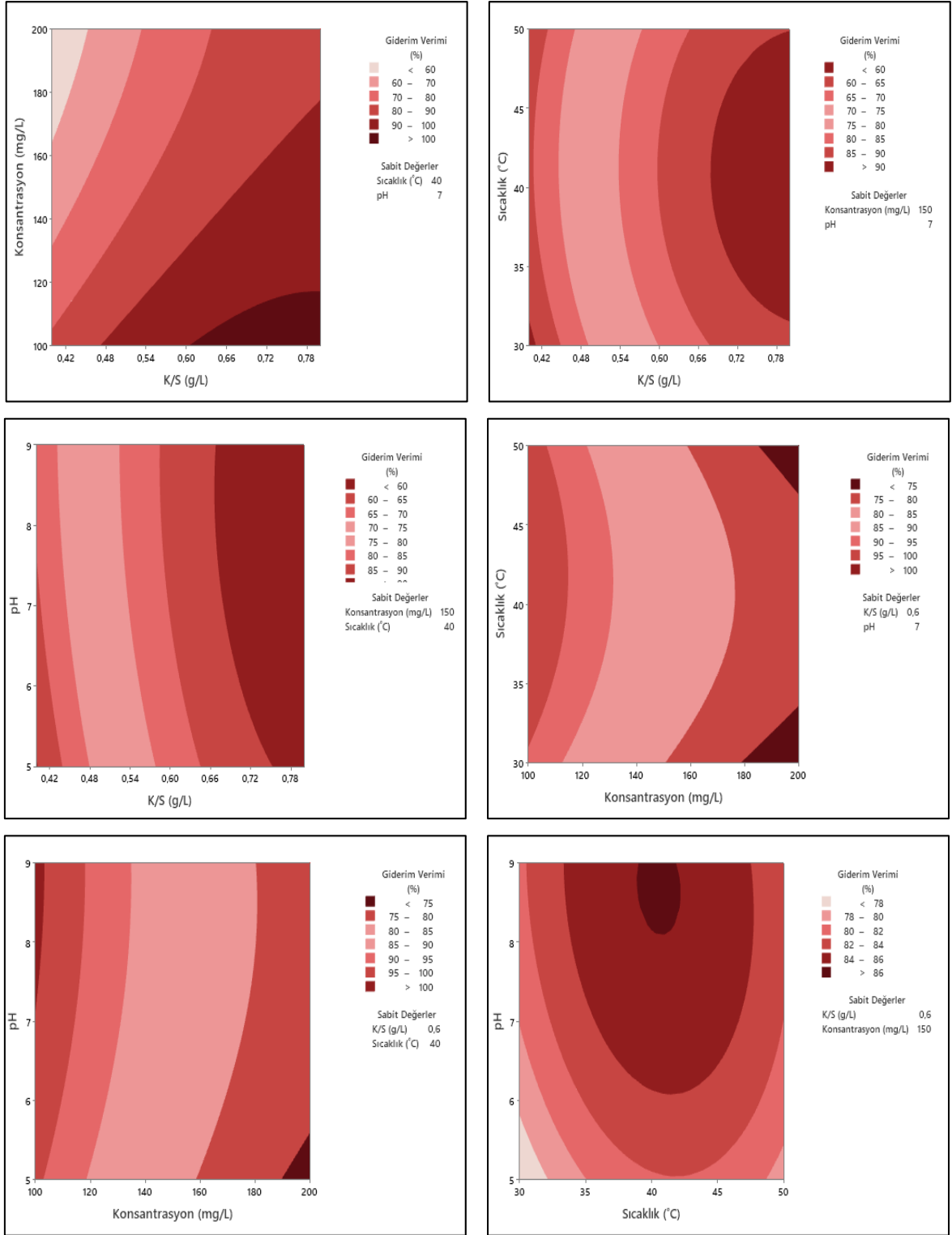
Tablo 3.10’da verilen p değerlerine bakılarak MWCNT-COOH üzerine MV adsorpsiyonunda giderim verimi için elde edilen modelin uyumlu olduğu, K/S, MV Konsantrasyonu ve pH verileri ile ikili parametrelerden K/S*K/S, MV Konsantrasyonu* MV Konsantrasyonu, Sıcaklık*Sıcaklık ve K/S*MV Konsantrasyonunun etkili olduğu görülmektedir. Giderim verimi üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.45’te verilmiştir. Şekil 3.45 incelendiğinde MWCNT-COOH ile

MV adsorpsiyonunda giderim verimi üzerinde en etkili parametrelerin sırasıyla K/S oranı ve başlangıç MV konsantrasyonu olduğu görülmektedir.



Şekil 3.45: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için etkili faktörlerin önem sıralaması.

Bağımsız parametrelerin bağımlı parametreler üzerinde ikili etkisi contour grafikler çizilerek incelenebilmektedir [24]. MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi üzerine iki parametre sabit tutulduğunda, diğer iki parametrenin etkisinin verildiği contour grafikler Şekil 3.46'da yer almaktadır. Contour grafikler, K/S oranı (0,6 g/L), MV Konsantrasyonu (150 mg/L), Sıcaklık (40 °C) ve pH (7) sabit şartları altında ikili parametrelerin giderim verimi üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir.



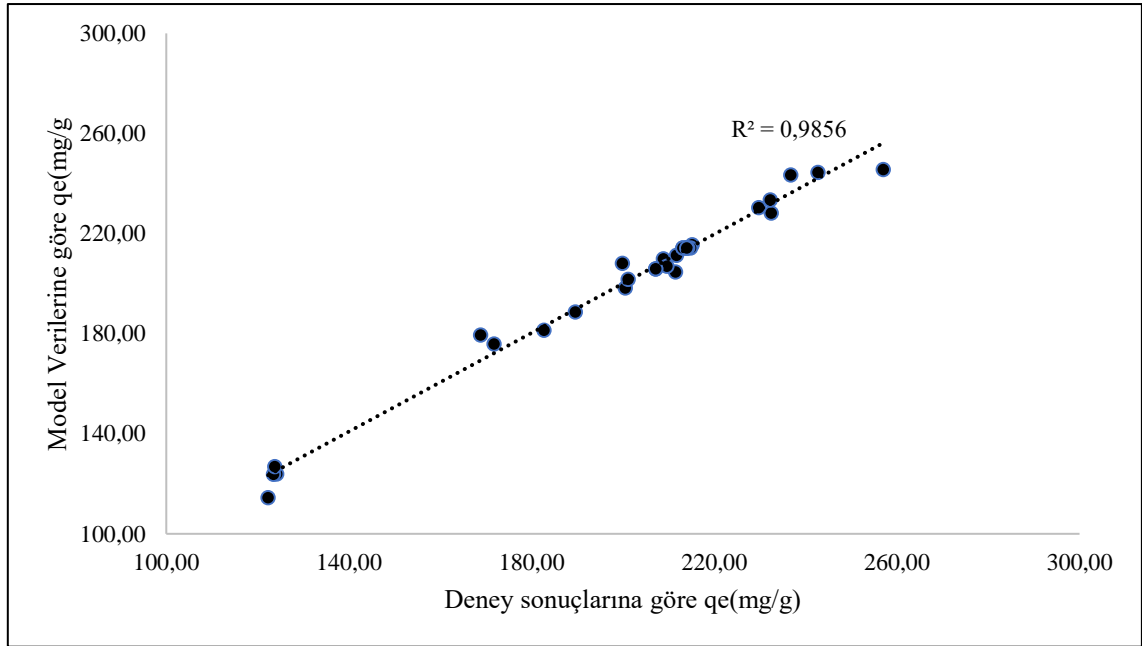
Şekil 3.46: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.

- **Adsorpsiyon kapasitesi (q_e)**

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için R^2 değeri 0,9856 bulunmuştur ve q_e değeri için modelden türetilen eşitlik Denklem (3.5)'te verilmiştir. Elde edilen eşitlik kullanılarak deneyler yapılmadan istenilen değişken koşulları girilerek, q_e değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned}
 q_e (\text{mg} / \text{g}) = & -150,4 + 48A + 0,506B + \\
 & 9,97C + 24,9D - 210,1A * A - 0,00069B * B - \\
 & 0,1049C * C - 0,871D * D + 1,034A * B - \\
 & 0,423A * C - 8,14A * D - 0,00379B * C - \\
 & 0,0150B * D - 0,079C * D
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

q_e deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafik Şekil 3.47'de verilmiştir.



Şekil 3.47: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

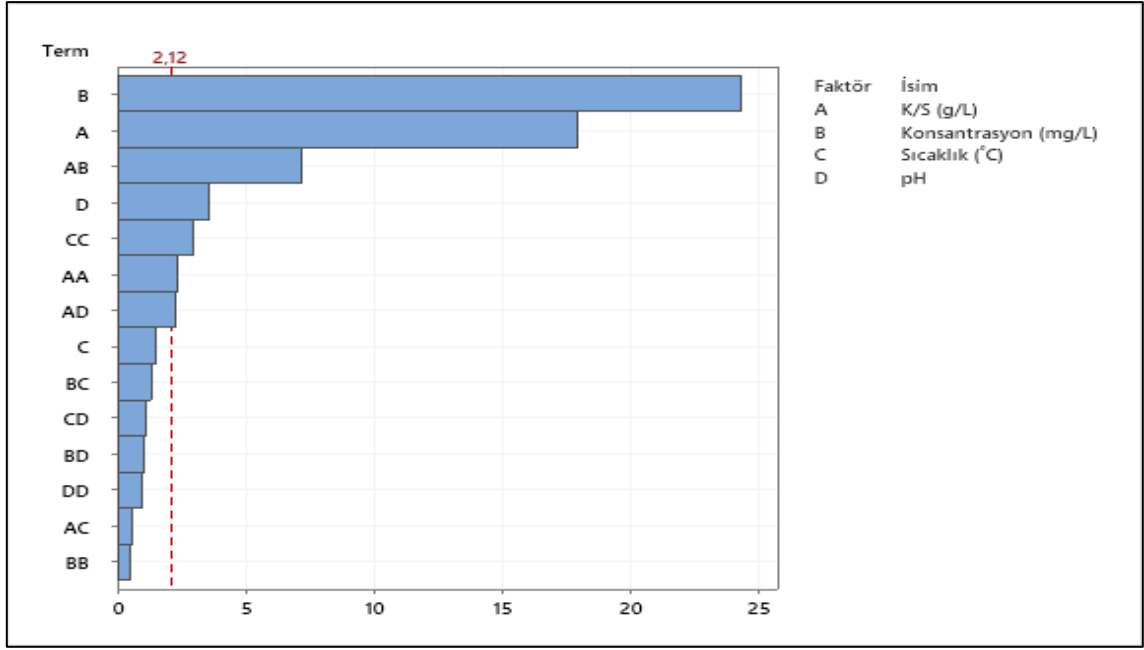
MVCNT-COOH üzerine MV adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin q_e (mg/g) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.11: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e değerleri için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F-Değeri	p-Değeri	p<0,05 Anlamlılık
Model	14	36627,3	2616,20	78,15	0,000	Anlamlı
Lineer	4	30985,6	7746,40	231,4	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	10789,8	10789,80	322,31	0,000	Anlamlı
MV Kons. (mg/L)	1	19698,9	19698,90	588,45	0,000	Anlamlı
Sıcaklık (°C)	1	78,5	78,50	2,35	0,145	
pH	1	418,3	418,30	12,5	0,003	Anlamlı
Kuadratik	4	3616,3	904,10	27,01	0,000	Anlamlı
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	183,2	183,20	5,47	0,033	Anlamlı
MV Kons. (mg/L)*MV Kons.(mg/L)	1	7,8	7,80	0,23	0,635	
Sıcaklık(°C)*Sıcaklık(°C)	1	285,3	285,30	8,52	0,010	Anlamlı
pH*pH	1	31,5	31,50	0,94	0,346	
İkili parametre etkisi	6	2025,4	337,6	10,08	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*MV Kons.(mg/L)	1	1710,9	1710,9	51,11	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*Sıcaklık(°C)	1	11,5	11,5	0,34	0,566	
K/S (g/L)*pH	1	169,5	169,5	5,06	0,039	Anlamlı
MV Kons.(mg/L)*Sıcaklık(°C)	1	57,6	57,6	1,72	0,208	
MV Kons.(mg/L)*pH	1	36,1	36,1	1,08	0,315	
Sıcaklık(°C)*pH	1	39,9	39,9	1,19	0,291	

Tablo 3.11’de verilen değerler incelendiğinde MWCNT-COOH’ın MV adsorplama kapasitesi (q_e) için elde edilen modelin anlamlı olduğu ayrıca K/S oranı, MV konsantrasyonu ve pH; ikili parametrelerden K/S*K/S, Sıcaklık*Sıcaklık, K/S* MV konsantrasyonu ve K/S*pH’nın da etkili parametreler olduğu görölmektedir.

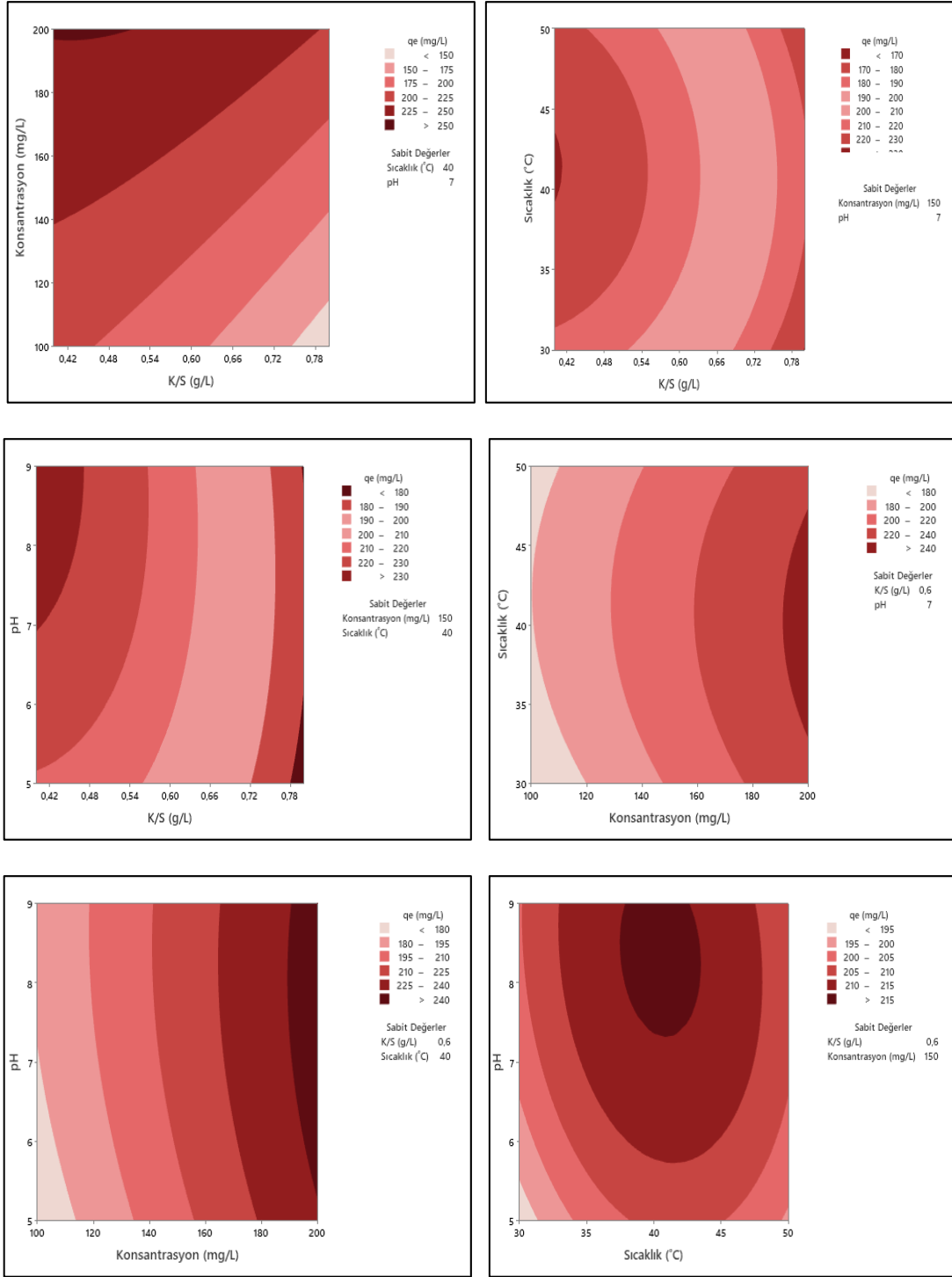
q_e verileri için etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.48’de verilmektedir ve q_e için en etkili parametreler sırasıyla Konsantrasyon ve K/S oranı şeklindedir.



Şekil 3.48: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için ikili parametrelerin etkilerinin gösterildiği contour grafikleri Şekil 3.49’da verilmektedir.

Contour grafikler, K/S oranı (0,6 g/L), MV konsantrasyonu (150 mg/L), sıcaklık (40 °C) ve pH (7) sabit şartları altında ikili parametrenin q_e üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir.



Şekil 3.49: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.

b) MWCNT-OH ile MV Adsorpsiyonu

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon çalışmalarında deney tasarımı ve deney sonuçlarına göre hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.

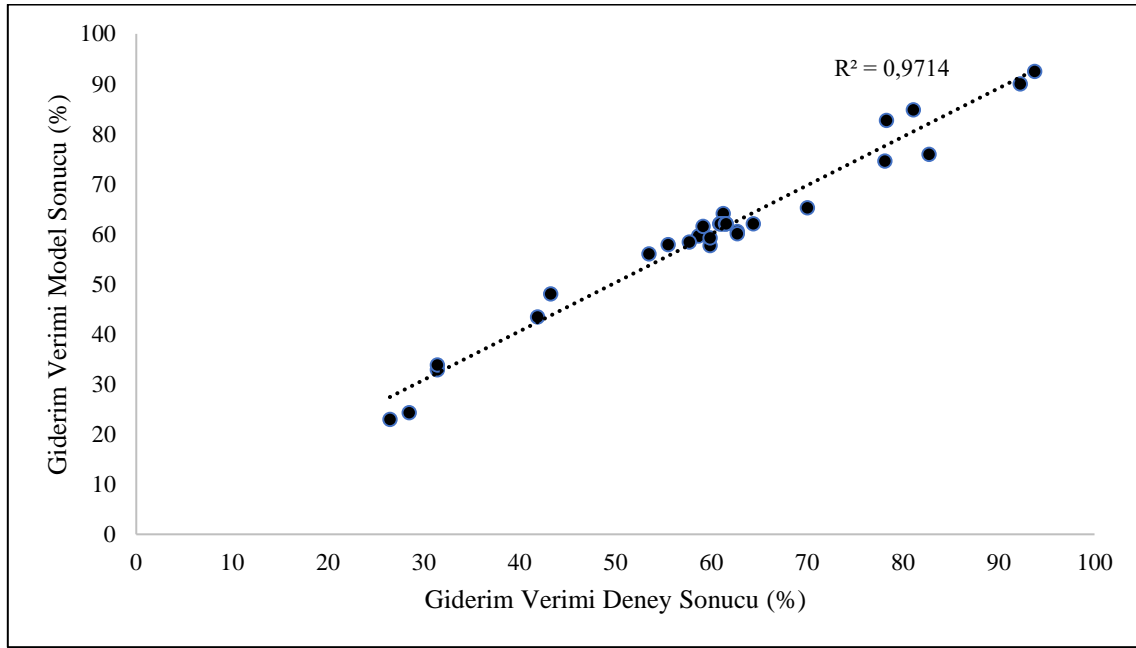
Deney No	K/S (g/L) A	MV Konsantrasyonu (mg/L)		Sıcaklık (°C)		Giderim Verimi (%)		q _e (mg/g)	
		B	C	D	Denge pH	Deney Sonucu	Model Sonucu	Deney Sonucu	Model Sonucu
1	0,4	100	30	5	5,14	53,50	56,03	133,75	136,31
2	0,8	100	30	5	5,05	92,24	90,03	115,30	111,89
3	0,4	200	30	5	4,88	26,47	22,98	134,25	131,43
4	0,8	200	30	5	4,87	58,70	59,61	148,88	147,95
5	0,4	100	50	5	4,93	55,50	57,91	138,75	141,94
6	0,8	100	50	5	4,93	93,76	92,51	117,20	116,37
7	0,4	200	50	5	4,76	28,49	24,32	144,50	138,33
8	0,8	200	50	5	4,70	59,14	61,55	150,00	153,70
9	0,4	100	30	9	6,81	59,90	57,73	149,75	147,30
10	0,8	100	30	9	6,12	78,30	82,72	97,88	103,63
11	0,4	200	30	9	6,57	31,44	32,93	156,00	156,41
12	0,8	200	30	9	6,20	62,72	60,55	155,63	153,68
13	0,4	100	50	9	6,21	59,90	59,23	149,75	150,26
14	0,8	100	50	9	5,92	81,10	84,82	101,38	105,44
15	0,4	200	50	9	6,15	31,44	33,88	156,00	160,66
16	0,8	200	50	9	5,84	64,38	62,10	159,75	156,77
17	0,4	150	40	7	5,77	41,88	43,48	158,00	158,09
18	0,8	150	40	7	5,50	78,13	74,59	147,38	143,94
19	0,6	100	40	7	5,83	82,74	75,96	138,25	128,84
20	0,6	200	40	7	5,65	43,24	48,08	146,00	152,07
21	0,6	150	30	7	5,80	57,72	58,40	145,17	147,98
22	0,6	150	50	7	5,32	62,73	60,11	158,50	152,34
23	0,6	150	40	5	4,87	61,26	64,12	155,00	159,69
24	0,6	150	40	9	5,90	70,04	65,25	174,75	166,72
25	0,6	150	40	7	5,38	61,17	62,10	153,83	155,53
26	0,6	150	40	7	5,42	60,90	62,10	153,17	155,53
27	0,6	150	40	7	5,36	61,56	62,10	154,83	155,53
28	0,6	150	40	7	5,35	61,23	62,10	154,00	155,53
29	0,6	150	40	7	5,40	60,97	62,10	153,33	155,53
30	0,6	150	40	7	5,38	61,50	62,10	154,67	155,53
31	0,6	150	40	7	5,30	61,56	62,10	154,83	155,53

- **Giderim Verimi (%)**

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için R² değeri 0,9714 bulunmuş ve modelden türetilen eşitlik Denklem (3.6)'da verilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla istenilen değişkenler girilerek, deneyler yapılmadan giderim verimi değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned}
\text{Giderim Verimi (\%)} = & 12,2 + 196,4 A - 0,442 B \\
& + 2,39 C - 8,26D - 76,7A^*A - 0,000033B^*B \\
& - 0,0285C^*C + 0,645D^*D + 0,0657A^*B + 0,075A^*C \\
& - 5,63A^*D - 0,00027B^*C + 0,02061B^*D - 0,0048C^*D
\end{aligned}
\tag{3.6}$$

Giderim verimi (%) deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğu Şekil 3.50'de görülmektedir.



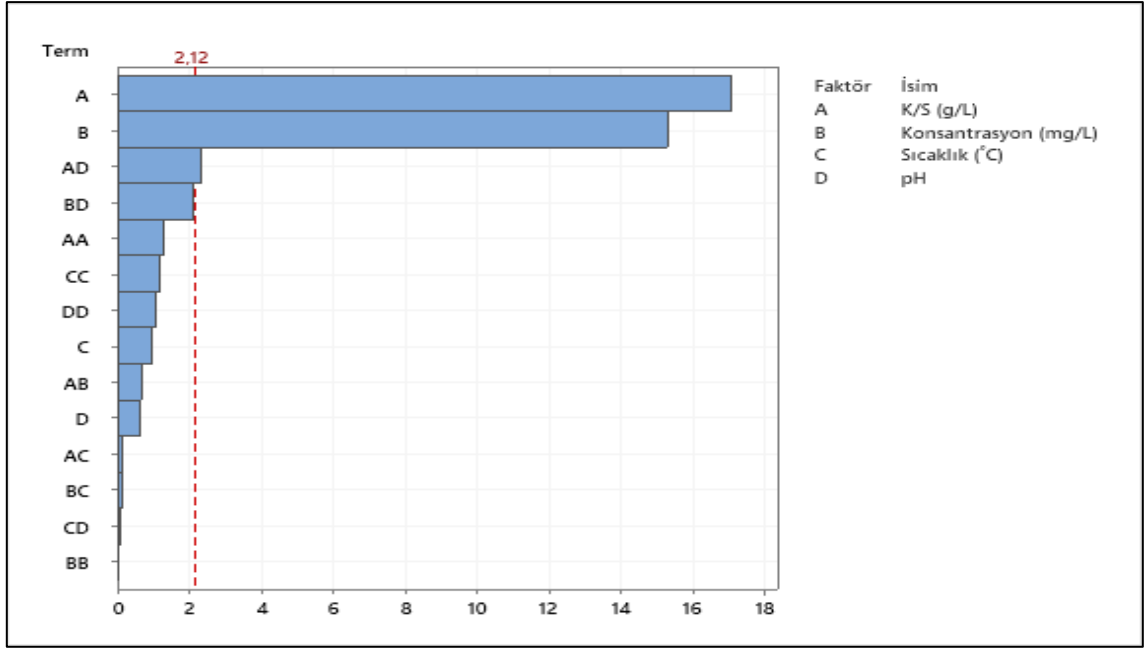
Şekil 3.50: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

MWCNT-OH üzerine MV adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin giderim verimi (%) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.13'te verilmiştir.

Tablo 3.13: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.

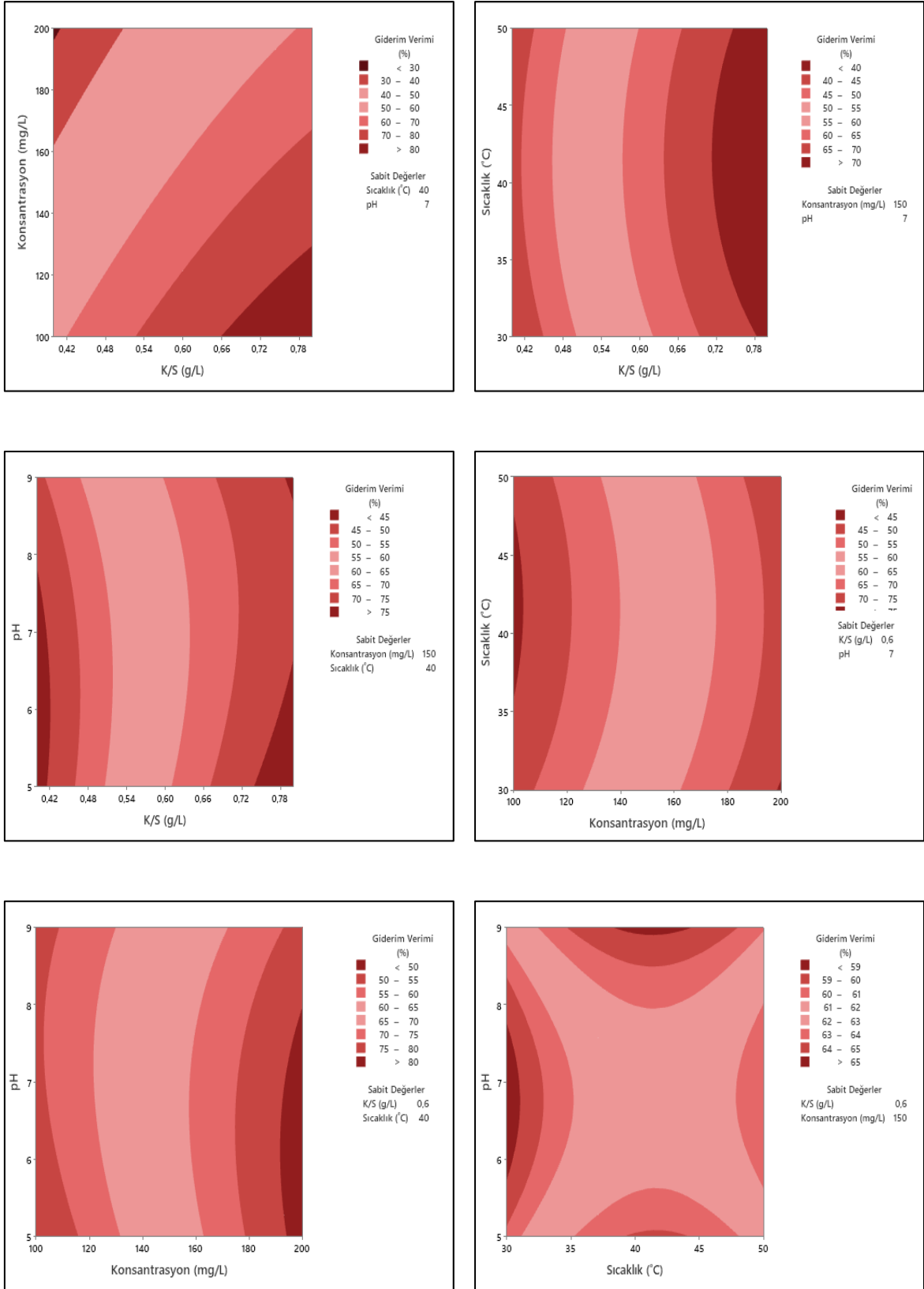
	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri	P Değeri	p<0,05
Model	14	8142,11	581,58	38,81	0,000	Anlamlı
Lineer	4	7871,86	1967,97	131,34	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	4354,59	4354,59	290,62	0,000	Anlamlı
MV Kons. (mg/L)	1	3498,27	3498,27	233,47	0,000	Anlamlı
Sıcaklık(°C)	1	13,27	13,27	0,89	0,361	
pH	1	5,73	5,73	0,38	0,545	
Kuadratik	4	113,29	28,32	1,89	0,161	
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	24,42	24,42	1,63	0,220	
MV Kons.(mg/L)*MV Kons. (mg/L)	1	0,02	0,02	0	0,973	
Sıcaklık(°C)*Sıcaklık(°C)	1	21,06	21,06	1,41	0,253	
pH*pH	1	17,25	17,25	1,15	0,299	
İkili parametre etkisi	6	156,96	26,16	1,75	0,174	
K/S (g/L)*MV Kons.(mg/L)	1	6,92	6,92	0,46	0,507	
K/S (g/L)*Sıcaklık(°C)	1	0,36	0,36	0,02	0,878	
K/S (g/L)*pH	1	81,25	81,25	5,42	0,033	Anlamlı
MV Kons.(mg/L)*Sıcaklık(°C)	1	0,3	0,3	0,02	0,889	
MV Kons.(mg/L)*pH	1	67,98	67,98	4,54	0,050	
Sıcaklık(°C)*pH	1	0,14	0,14	0,01	0,923	

Tablo 3.13'te verilen p değerlerine bakılarak MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda $p<0,05$ olan K/S ve MV Konsantrasyonu ile ikili parametrelerden K/S*pH parametrelerinin etkili olduğu görülmektedir. Giderim verimi üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.51'de verilmiştir.



Şekil 3.51: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için etkili faktörlerin önem sıralaması.

Şekil 3.51’de görüldüğü üzere MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi üzerinde etkili faktörlerin sıralaması K/S oranı, MV konsantrasyonu, K/S*pH şeklindedir. MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi üzerine iki parametre sabit tutulduğunda, diğer iki parametrenin etkisinin verildiği contour grafikler Şekil 3.52’de verilmiştir. Contour grafikler, K/S oranı (0,6 g/L), MV Konsantrasyonu (150 mg/L), Sıcaklık (40°C) ve pH (7) sabit şartları altında ikili parametrelerin giderim verimi üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir.



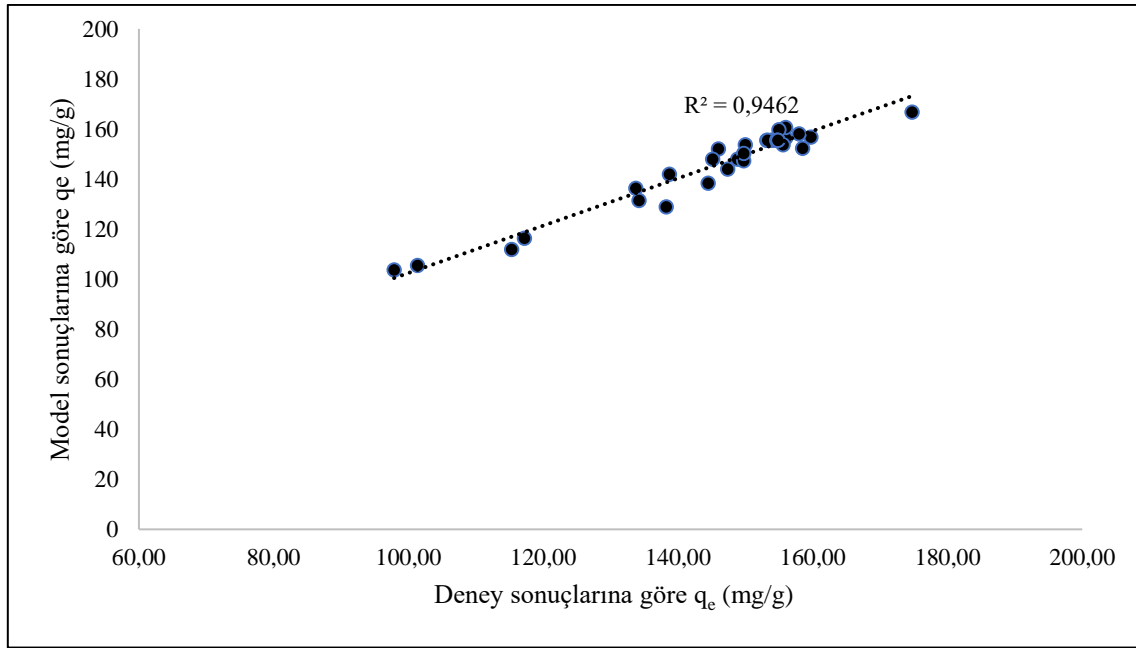
Şekil 3.52: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.

- **Adsorpsiyon Kapasitesi (q_e)**

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için q_e için R^2 değeri 0,9462 bulunmuş, q_e değeri için modelden türetilen eşitlik Denklem (3.7)'te verilmiştir. Elde edilen eşitlik kullanılarak deneyler yapılmadan istenilen değişken koşulları girilerek, q_e değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned} q_e \text{ (mg/g)} = & 22,2 + 36A + 1,156B + 4,73C - 21,8D \\ & - 112,8A*A - 0,00603B*B - 0,0536C*C + 1,919 D*D \\ & + 1,023A*B - 0,144A*C - 12,03A*D + 0,00064B*C \\ & + 0,035B*D - 0,0333C*D \end{aligned} \quad (3.7)$$

q_e için deney sonuçları ve modelden elde edilen sonuçların uyumlu olduğu Şekil 3.53'te görülmektedir.



Şekil 3.53: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

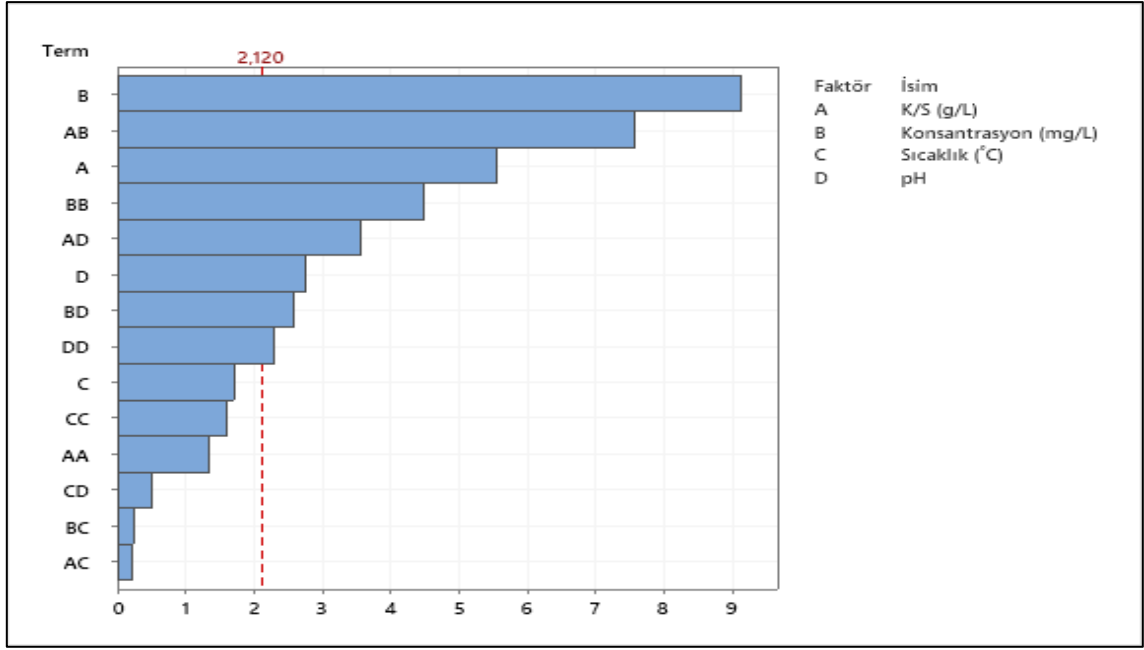
MVCNT-OH üzerine MV adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin q_e (mg/g) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.14'te verilmiştir.

Tablo 3.14: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e değerleri için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F-Değeri	p-Değeri	P<0,05
Model	14	8213,97	586,71	20,11	0,000	Anlamlı
Lineer	4	3635,84	908,96	31,16	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	901,36	901,36	30,90	0,000	Anlamlı
Konsantrasyon (mg/L)	1	2426,72	2426,72	83,19	0,000	Anlamlı
Sıcaklık (°C)	1	85,51	85,51	2,93	0,106	
pH	1	222,25	222,25	7,62	0,014	Anlamlı
Kuadratik	4	2325,65	581,41	19,93	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*K/S (g/L)	1	52,80	52,80	1,81	0,197	
Kons.(mg/L)*Kons. (mg/L)	1	589,62	589,62	20,21	0,000	Anlamlı
Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)	1	74,69	74,69	2,56	0,129	
pH*pH	1	152,94	152,94	5,24	0,036	Anlamlı
İkili parametre etkileşimi	6	2252,48	375,41	12,87	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*Kons. (mg/L)	1	1675,88	1675,88	57,45	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*Sıcaklık (°C)	1	1,32	1,32	0,05	0,834	
K/S (g/L)*pH	1	370,56	370,56	12,7	0,003	Anlamlı
Kons. (mg/L)*Sıcaklık (°C)	1	1,63	1,63	0,06	0,816	
Kons. (mg/L)*pH	1	196	196,00	6,72	0,020	Anlamlı
Sıcaklık (°C)*pH	1	7,09	7,09	0,24	0,629	

Tablo 3.14’te verilen p değerleri incelendiğinde $p < 0,05$ olan K/S, MV Konsantrasyonu, pH ile ikili parametrelerden Konsantrasyon*Konsantrasyon, pH*pH, K/S*Konsantrasyon, K/S*pH, Konsantrasyon*pH parametrelerinin etkili olduğu görülmektedir.

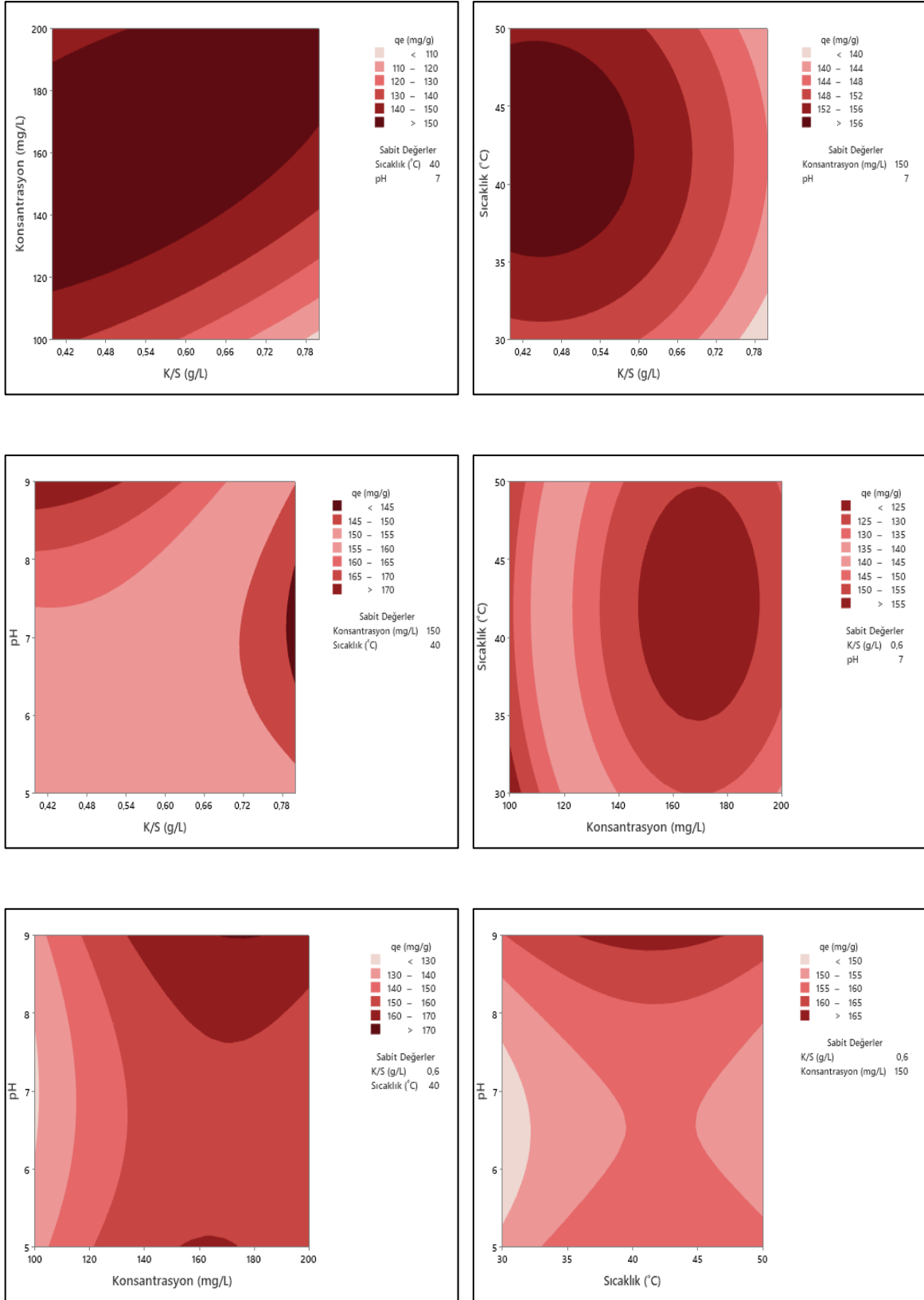
q_e üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.54’te verilmiştir.



Şekil 3.54: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.

Şekil 3.54'te görüldüğü üzere MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e üzerinde en etkili faktörlerin sıralaması MV konsantrasyonu, K/S*MV Konsantrasyonu, K/S oranı, MV Konsantrasyonu*MV Konsantrasyonu, K/S*pH, pH, MV Konsantrasyonu*pH, pH*pH şeklindedir.

MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi üzerine iki parametre sabit tutulduğunda, diğer iki parametrenin etkisinin verildiği contour grafikler Şekil 3.55'te verilmiştir. Contour grafikler, K/S oranı (0,6 g/L), MV Konsantrasyonu (150 mg/L), Sıcaklık (40°C) ve pH (7) sabit şartları altında ikili parametrelerin q_e üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir.



Şekil 3.55: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.

c) Optimizasyon

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda, giderim verimi (%) için YYY ile optimizasyon yapılmış olup, optimum şartlar ve üç tekrarlı yapılan deneysel sonuçlarının ortalaması Tablo 3.15'te verilmiştir.

Tablo 3.15: MV giderim verimi (%) için optimum şartlar ve sonuçlar.

Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YYY Model Giderim Verimi (%)	Deney Sonucu Giderim Verimi (%)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH		
MWCNT-COOH	0,64	100	50	9	96-100	98,99
MWCNT-OH	0,8	100	42	5	87-100	94,55

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi için YYY ile optimizasyon yapılmış olup, optimum şartlar ve üç tekrarlı yapılan deneysel sonuçlarının ortalaması Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16: MV adsorbent kapasitesi için optimum şartlar ve sonuçlar.

Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YYY Model q_e (mg/g)	Deney Sonucu q_e (mg/g)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH		
MWCNT-COOH	0,4	200	40	9	243,9 -264,9	259,5
MWCNT-OH	0,4	158	42	9	165,15-184,15	176,25

Tablo 3.15 ve Tablo 3.16'da görüldüğü üzere YYY' nin ön gördüğü model sonuçları ile deney sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların model ile uyum içinde olduğu ve kabul edilebilir sınır içerisinde olduğu görülmektedir.

YYY ile bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesi her iki adsorbent için literatür ile karşılaştırılarak Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.17: Farklı MWCNT'lerin maksimum MV adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Adsorbent	q_m (mg/g)	Literatür
CNT	46,2	[164]
m-MWCNT	666,7	[165]
H-TiNT	106	[208]
MWCNT-COOH-11	238,1	[217]
MWCNT-COOH	259,5	Bu çalışma
MWCNT-OH	176,25	Bu çalışma

3.3.4.2 YSA Çalışmaları

YYY çalışmalarında olduğu gibi MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine MV adsorpsiyonun optimizasyonunda bağımsız parametreler ve seviyeleri, K/S (0,4-0,6-0,8 g/L), başlangıç MV konsantrasyonu (100-150-200 mg/L), sıcaklık (30-40-50 °C) ve pH (5-7-9) olarak belirlenmiştir. 60 dk olarak belirlenen denge süresinde, tasarımda belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. YSA çalışmaları MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için ayrı ayrı yürütülmüştür. YSA çalışmaları yapılırken Şekil 1.11'de genel yapısı verilen İBGYYSA modeli kullanılmıştır. 4 girişe ve 2 çıkışa sahip bu modelde bir girdi katmanı, bir gizli katman ve bir çıktı katmanı bulunmaktadır. Gizli katmanda 5 adet nöron kullanılmıştır. Gizli katman ve çıkış katmanı aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid fonksiyonu seçilmiştir. Geri yayılım algoritması olarak Levenberg-Marquardt (LM) yöntemi ve performans kriteri olarak ortalama karesel hata (MSE) eşitliği kullanılmıştır. YSA modelinin oluşturulması aşamasında (eğitim) MSE kriteri minimuma indirilerek en iyi regresyon değerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Eğitim aşamasında veriseti olarak YYY başlığında belirtilen deney tasarımı ve deney sonuçları kullanılmıştır. Matlab programı kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmalarda MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine MV adsorpsiyonun modellenmesi için iki ayrı YSA modeli elde edilmiştir. Bu modeller üzerinden alt başlıklarda belirtildiği gibi optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

a) MWCNT-COOH ile MV Adsorpsiyonu

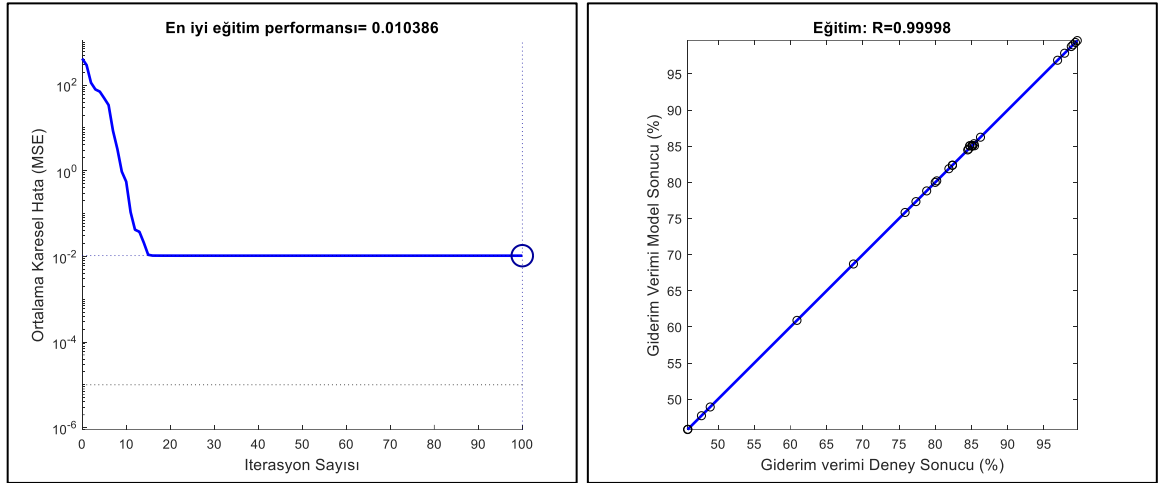
Tablo 3.9'da verilen deney tasarımı ve sonuçları kullanılarak MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyon için YSA modeli türetilmiş ve bu model üzerinden hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.18'de verilmiştir.

Tablo 3.18: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve YSA model sonuçları.

Deney No	K/S (g/L)	MV Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH	Denge pH	Giderim Verimi (%)		q _e (mg/g)	
						Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu
1	0,4	100	30	5	4,32	68,70	68,70	171,75	171,75
2	0,8	100	30	5	4,18	97,86	97,86	122,33	122,36
3	0,4	200	30	5	4,18	45,84	45,84	232,50	232,50
4	0,8	200	30	5	4,05	78,81	78,81	199,88	199,88
5	0,4	100	50	5	4,35	75,83	75,83	189,58	189,58
6	0,8	100	50	5	4,27	99,35	99,35	124,19	124,19
7	0,4	200	50	5	4,25	45,79	45,79	232,25	232,25
8	0,8	200	50	5	4,09	82,36	82,36	208,88	208,88
9	0,4	100	30	9	4,78	80,20	80,20	200,50	200,50
10	0,8	100	30	9	4,48	98,78	98,78	123,48	123,48
11	0,4	200	30	9	5,03	48,92	48,92	242,75	242,75
12	0,8	200	30	9	4,53	85,34	85,34	211,75	211,75
13	0,4	100	50	9	4,82	84,60	84,60	211,50	211,50
14	0,8	100	50	9	4,46	99,01	99,01	123,76	123,76
15	0,4	200	50	9	5,00	47,71	47,71	236,75	236,75
16	0,8	200	50	9	4,42	84,48	84,48	209,63	209,63
17	0,4	150	40	7	4,63	60,90	60,90	229,75	229,75
18	0,8	150	40	7	4,32	96,89	96,89	182,75	182,75
19	0,6	100	40	7	4,33	99,61	99,61	168,83	168,83
20	0,6	200	40	7	4,34	77,33	77,33	257,00	256,98
21	0,6	150	30	7	4,38	79,99	79,99	201,17	201,17
22	0,6	150	50	7	4,32	82,37	82,37	207,17	207,17
23	0,6	150	40	5	4,18	81,88	81,88	207,17	207,17
24	0,6	150	40	9	4,46	86,24	86,24	215,17	215,17
25	0,6	150	40	7	4,41	85,09	85,05	214,00	213,91
26	0,6	150	40	7	4,40	85,09	85,05	214,00	213,91
27	0,6	150	40	7	4,39	84,76	85,05	213,17	213,91
28	0,6	150	40	7	4,38	85,42	85,05	214,83	213,91
29	0,6	150	40	7	4,39	84,76	85,05	213,17	213,91
30	0,6	150	40	7	4,36	85,16	85,05	214,17	213,91
31	0,6	150	40	7	4,35	85,09	85,05	214,00	213,91

- **Giderim verimi (%)**

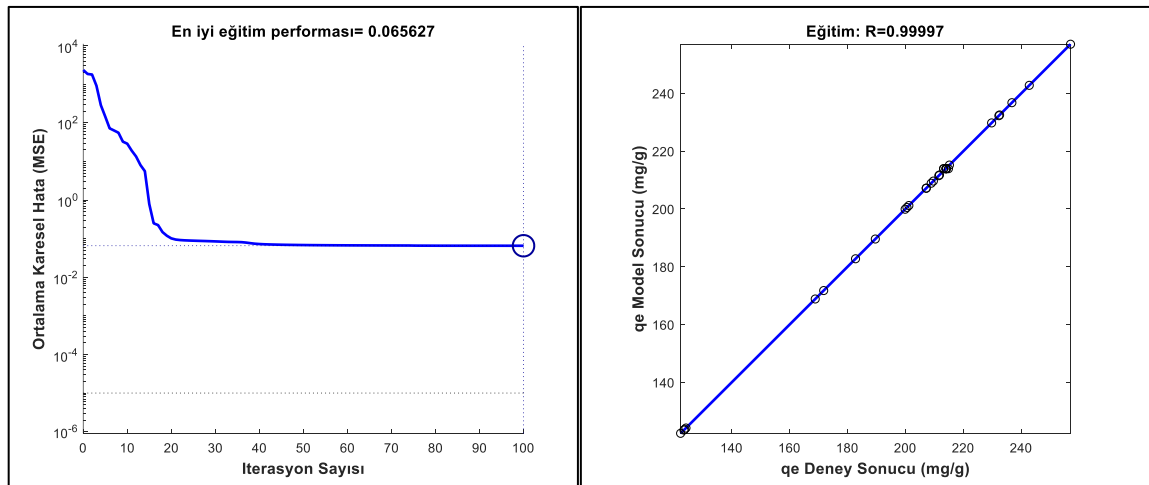
Giderim verimi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,01'e kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R² değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve giderim verimi (%) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.56'da verilmiştir.



Şekil 3.56: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.

- **Adsorpsiyon kapasitesi (q_e)**

Adsorpsiyon kapasitesi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,065'e kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.57'de verilmiştir.



Şekil 3.57: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda q_e için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.

b) MWCNT-OH ile MV Adsorpsiyonu

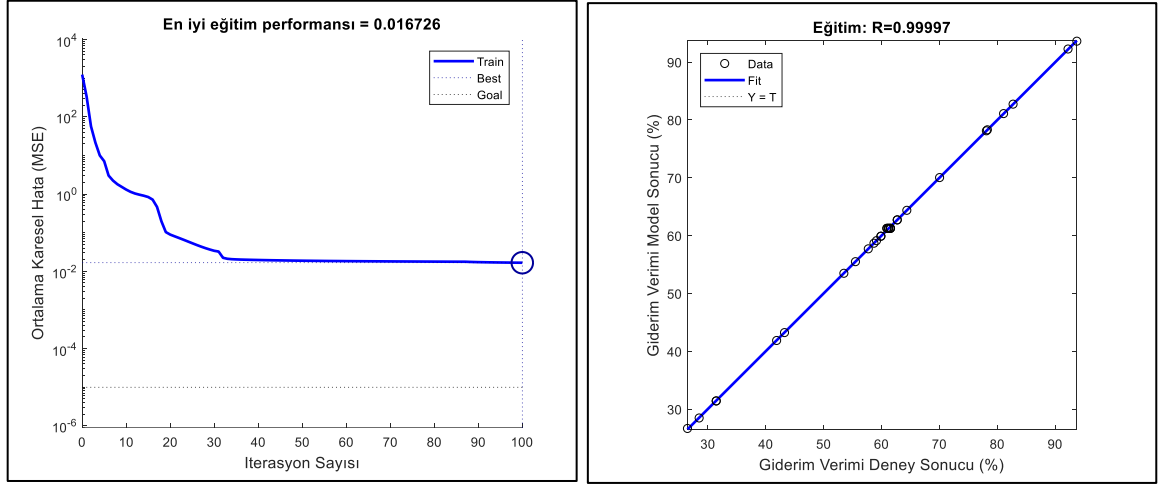
Tablo 3.12’de verilen deney tasarımı ve sonuçları kullanılarak MWCNT-OH ile MV adsorpsiyon için YSA modeli türetilmiş ve bu model üzerinden hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.19’da verilmiştir.

Tablo 3.19: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için deney tasarımı ve YSA model sonuçları.

Deney No	K/S (g/L) A	MV Konsantrasyonu (mg/L) B	Sıcaklık (°C) C	pH D	Giderim Verimi (%)		q_e (mg/g)		
					Denge pH	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu
1	0,4	100	30	5	5,14	53,50	53,50	133,75	133,74
2	0,8	100	30	5	5,05	92,24	92,27	115,30	115,30
3	0,4	200	30	5	4,88	26,47	26,67	134,25	134,26
4	0,8	200	30	5	4,87	58,70	58,70	148,88	148,88
5	0,4	100	50	5	4,93	55,50	55,50	138,75	138,73
6	0,8	100	50	5	4,93	93,76	93,62	117,20	117,20
7	0,4	200	50	5	4,76	28,49	28,48	144,50	144,51
8	0,8	200	50	5	4,70	59,14	59,14	150,00	150,00
9	0,4	100	30	9	6,81	59,90	59,90	149,75	149,75
10	0,8	100	30	9	6,12	78,30	78,30	97,88	98,05
11	0,4	200	30	9	6,57	31,44	31,43	156,00	155,97
12	0,8	200	30	9	6,20	62,72	62,72	155,63	155,63
13	0,4	100	50	9	6,21	59,90	59,91	149,75	149,76
14	0,8	100	50	9	5,92	81,10	81,10	101,38	101,37
15	0,4	200	50	9	6,15	31,44	31,43	156,00	156,02
16	0,8	200	50	9	5,84	64,38	64,38	159,75	159,76
17	0,4	150	40	7	5,77	41,88	41,88	158,00	158,00
18	0,8	150	40	7	5,50	78,13	78,13	147,38	147,38
19	0,6	100	40	7	5,83	82,74	82,74	138,25	138,25
20	0,6	200	40	7	5,65	43,24	43,24	146,00	146,01
21	0,6	150	30	7	5,80	57,72	57,72	145,17	145,16
22	0,6	150	50	7	5,32	62,73	62,73	158,50	158,47
23	0,6	150	40	5	4,87	61,26	61,26	155,00	155,00
24	0,6	150	40	9	5,90	70,04	70,04	174,75	174,69
25	0,6	150	40	7	5,38	61,17	61,27	153,83	154,10
26	0,6	150	40	7	5,42	60,90	61,27	153,17	154,10
27	0,6	150	40	7	5,36	61,56	61,27	154,83	154,10
28	0,6	150	40	7	5,35	61,23	61,27	154,00	154,10
29	0,6	150	40	7	5,40	60,97	61,27	153,33	154,10
30	0,6	150	40	7	5,38	61,50	61,27	154,67	154,10
31	0,6	150	40	7	5,30	61,56	61,27	154,83	154,10

- **Giderim verimi (%)**

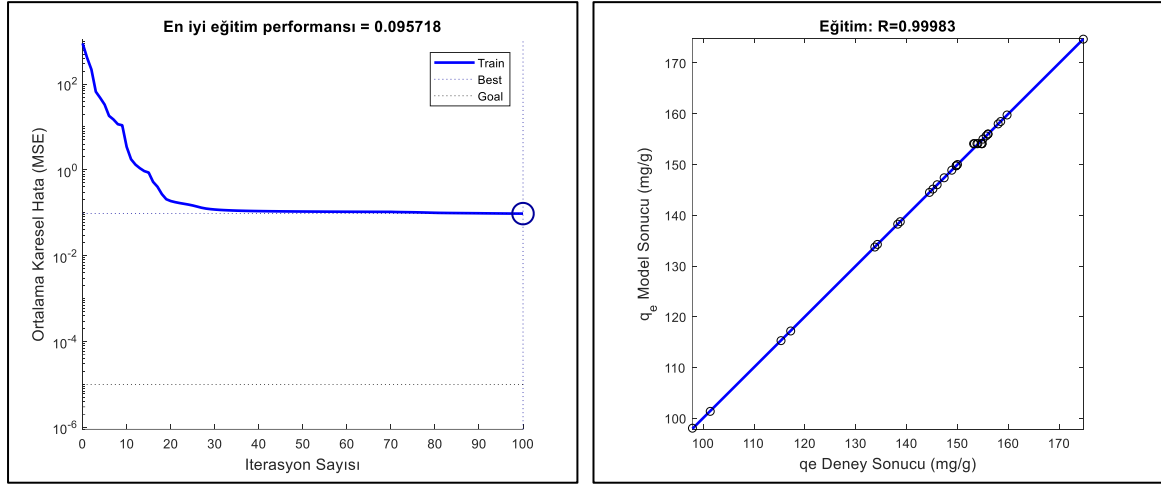
Giderim verimi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,016'a kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R^2 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve giderim verimi (%) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.58'de verilmiştir.



Şekil 3.58: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.

- **Adsorpsiyon Kapasitesi (q_e)**

Adsorpsiyon kapasitesi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,095'e kadar düşürülmüştür. Eğitim sürecinin grafiği Şekil 3.59'te verilmiştir. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafik Şekil 3.59'da verilmiştir.



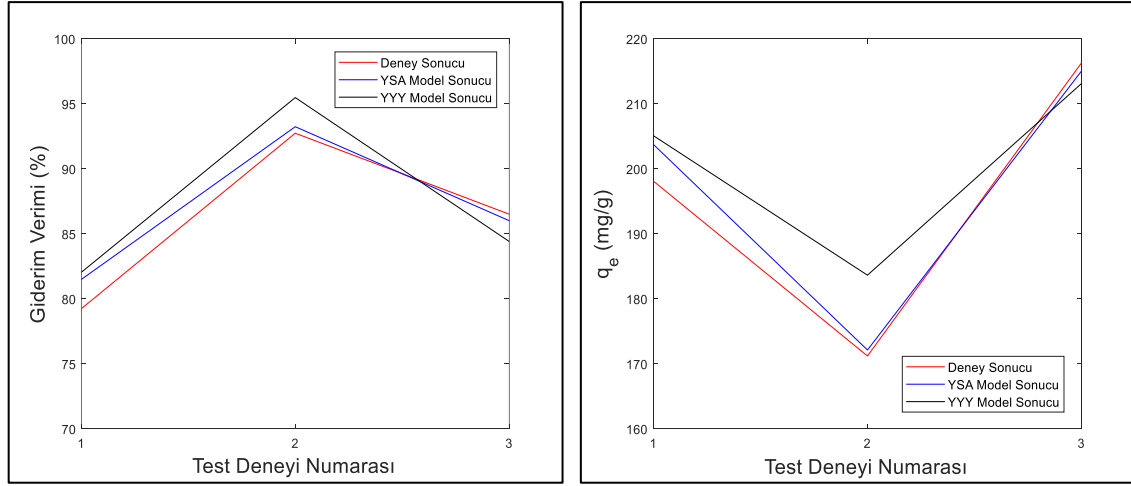
Şekil 3.59: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda q_e için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.

c) Test Deneyleri ve Optimizasyon

MWCNT-COOH ile MV gideriminde YSA ve YYY modellerinin doğruluklarını test etmek ve karşılaştırmak amacıyla deney tasarımında bulunmayan çalışma şartlarında deneyler yürütülmüş, sonuçlar Tablo 3.20’de verilmiştir. Elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler Şekil 3.60’da yer almakta ve YSA modelinin test sonuçlarındaki hata oranının YYY’den daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3.20: MWCNT-COOH ile MV giderimi için test deneyleri ve sonuçları.

Deney No	Test Deney Şartları				Giderim Verimi (%)			Deney Sonucu	q_e (mg/g)	
	K/S (g/L)	MV Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu		YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu
1	0,5	125	50	9	79,25	81,50	82,05	198,12	203,76	205,11
2	0,65	120	35	9	92,75	93,25	95,49	171,23	172,15	183,66
3	0,7	175	35	6	86,52	86,02	84,42	216,3	215,05	213,13

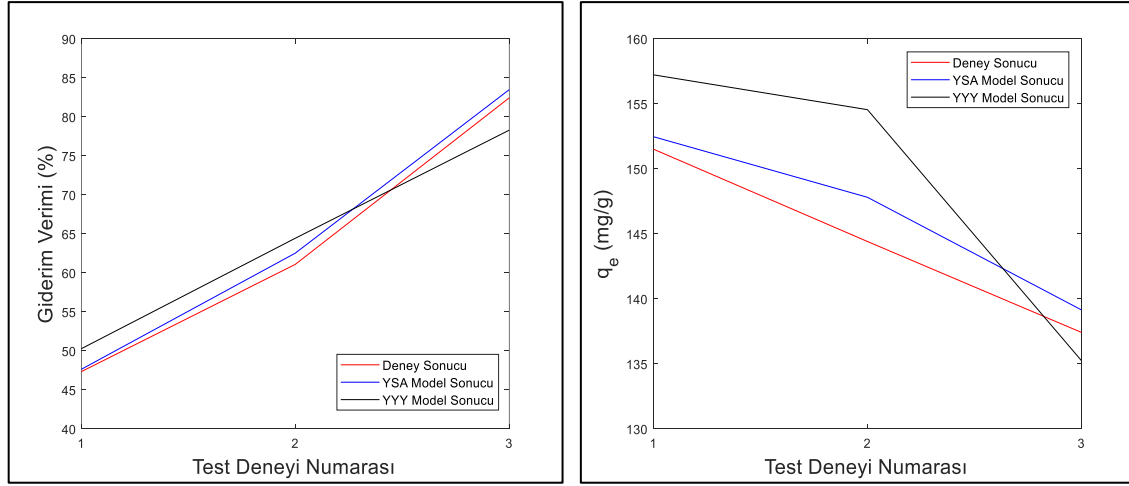


Şekil 3.60: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.

MWCNT-OH ile MV gideriminde YSA ve YYY modellerinin doğruluklarını test etmek ve karşılaştırmak amacıyla deney tasarımında bulunmayan çalışma şartlarında deneyler yürütülmüş, sonuçlar Tablo 3.21’de verilmiştir. Elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler Şekil 3.61’de yer almakta ve YSA modelinin test sonuçlarındaki hata oranının YYY’den daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3.21: MWCNT-OH ile MV giderimi için test deneyleri ve sonuçları.

Deney No	Test Deney Şartları				Giderim Verimi (%)			Deney Sonucu	q_e (mg/g)	
	K/S (g/L)	MV Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu		YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu
1	0,5	160	40	6	47,35	47,65	50,29	151,52	152,48	157,24
2	0,55	130	40	8	61,10	62,54	64,45	144,42	147,82	154,56
3	0,75	125	40	8	82,45	83,50	78,31	137,43	139,16	135,26



Şekil 3.61: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda, giderim verimi (%) için YSA ile optimizasyon yapılmış olup, optimum şartlar ve üç tekrarlı yapılan deneysel sonuçların ortalaması Tablo 3.22’de verilmiştir.

Tablo 3.22: MV giderim verimi (%) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.

Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YSA Model Giderim Verimi(%)	Deney Sonucu Giderim Verimi (%)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH		
MWCNT-COOH	0,8	127	40	9	99,60	98,2
MWCNT-OH	0,8	100	45	5,7	93,75	93,5

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için YSA ile optimizasyon yapılmış olup, optimum şartlar ve üç tekrarlı yapılan deneysel sonuçların ortalaması Tablo 3.23’te verilmiştir.

Tablo 3.23: MV adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.

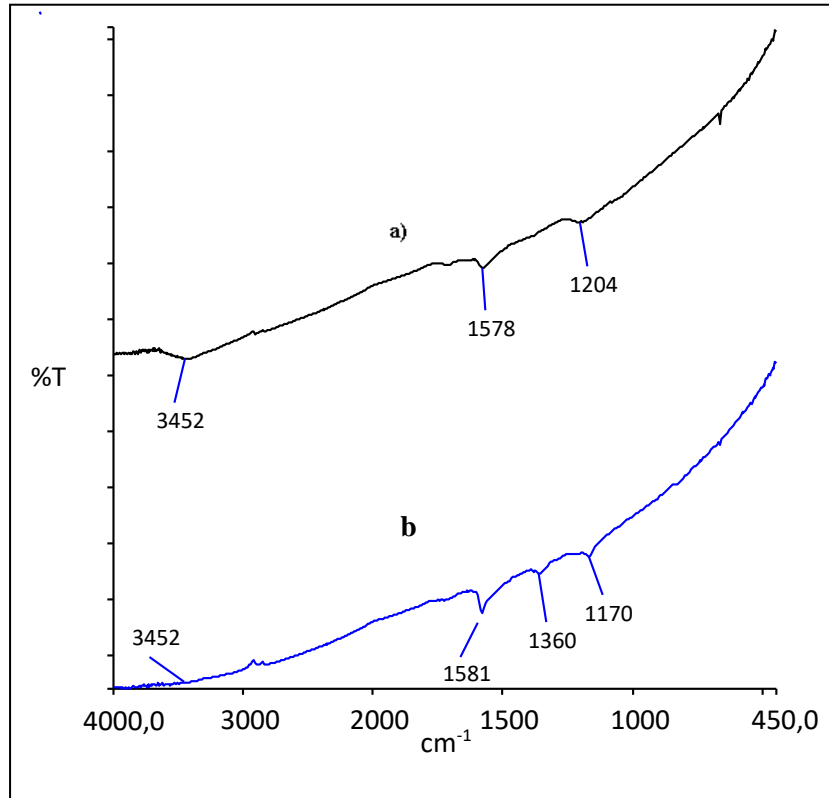
Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YSA Model q_e (mg/g)	Deney Sonucu q_e (mg/g)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	pH		
MWCNT-COOH	0,42	197	39	9	256,99	254,5
MWCNT-OH	0,41	154	50	9	174,75	165,3

Tablo 3.22 ve Tablo 3.23'te görüldüğü üzere YSA' nın ön gördüğü model sonuçları ile deney sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların model ile uyum içinde olduğu ve kabul edilebilir sınır içerisinde olduğu görülmektedir.

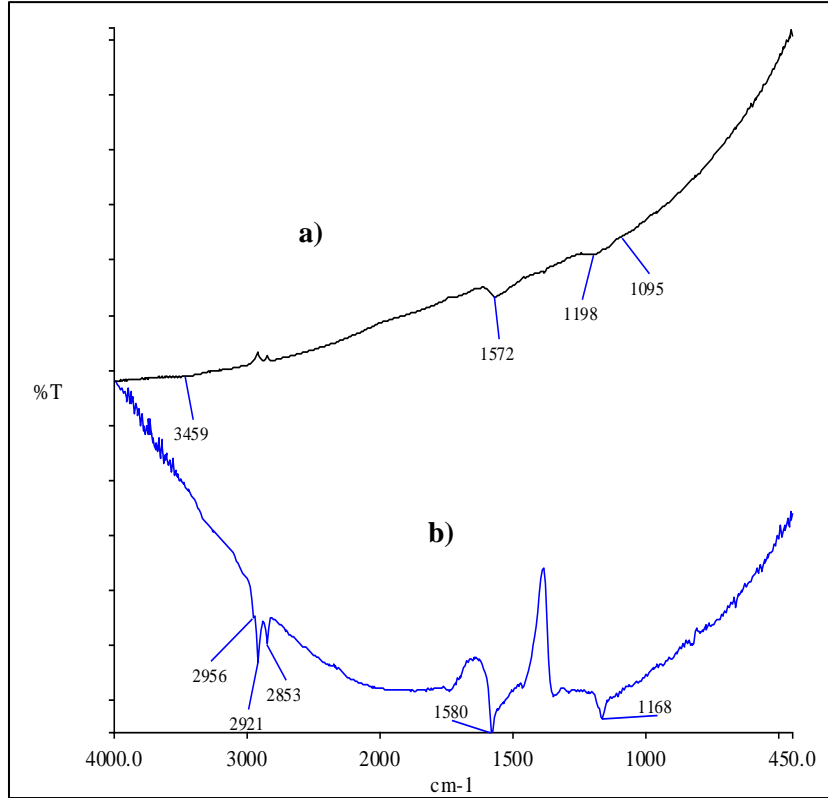
3.3.5 FT-IR Analizleri

Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), “bilinmeyen” bir spektrumun önceden kaydedilmiş referans spektrumlar ile karşılaştırılarak tanımlanması için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile spesifik fonksiyonel bir grubun mevcut olup olmadığını tespit etmek mümkündür. Çünkü bir molekülün titreşim spektrumunun benzersiz ve karakteristik bir özellik olduğu bilinmektedir [218].

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH materyallerinin ham ve MV adsorpsiyonu sonrasında kimyasal yapıları ve yüzey gruplarının anlaşılması amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'te verilmiştir.



Şekil 3.62: MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a) MWCNT-COOH b)MWCNT-COOH-MV.



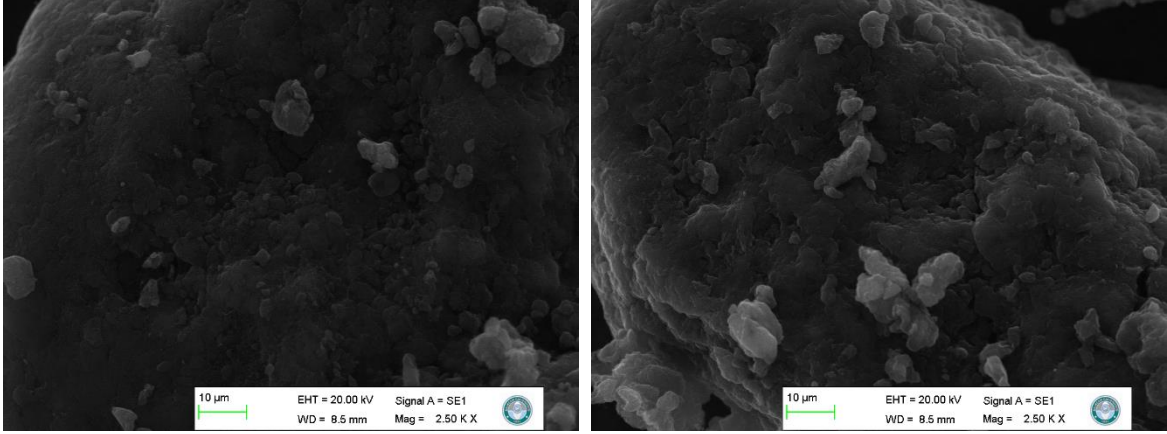
Şekil 3.63: MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a)MWCNT-OH b)MWCNT-OH-MV.

3200-3400 cm^{-1} arasındaki merkezi pikler karboksil ve alkol gruplarında bulunan hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır [219]. Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'te görüldüğü üzere 3452 ve 3459 cm^{-1} 'de gözlenen pikler hidoksil grubuna atfedilebilir. Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'te sırasıyla 1578 ve 1572 cm^{-1} 'de görülen pikler -COO gruplarının asimetric ve simetric titreşimi ile ilişkilendirilebilir. Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'te sırasıyla 1204,1198 ve 1095 cm^{-1} 'de görülen pikler -OH'in deformasyon pikleri ile açıklanabilir [220].

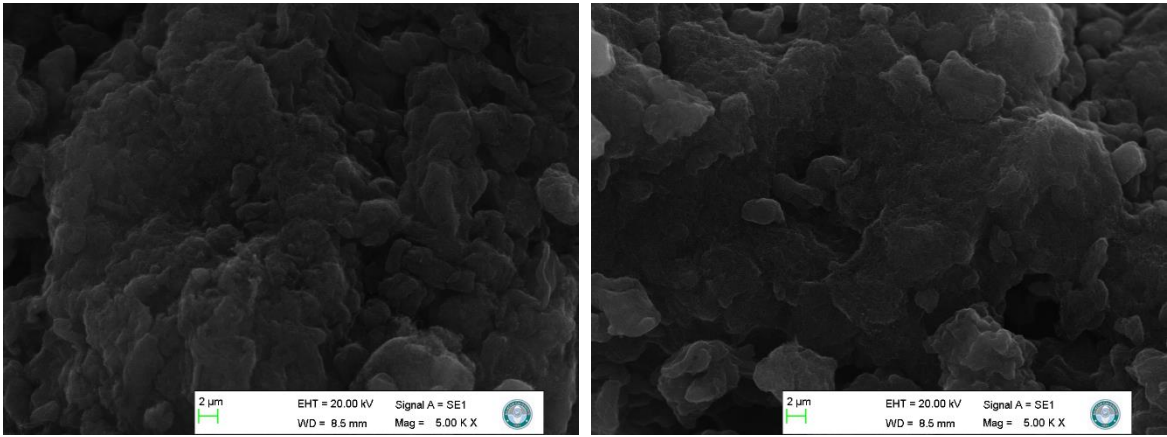
Adsorpsiyon işlemi sonrası 1170 ve 1198 cm^{-1} pikleri MV'den kaynaklanan C-N gerilmesine atfedilebilir [117].

3.3.6 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu çalışmalarında MWCNT-COOH ve MV adsorpsiyonu sonrası MWCNT-COOH örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3.64 ve Şekil 3.65'te verilmiştir.



Şekil 3.64: SEM görüntüleri a) MWCNT-COOH b) MWCNT-COOH ile MV adsorpsiyonu sonrası.

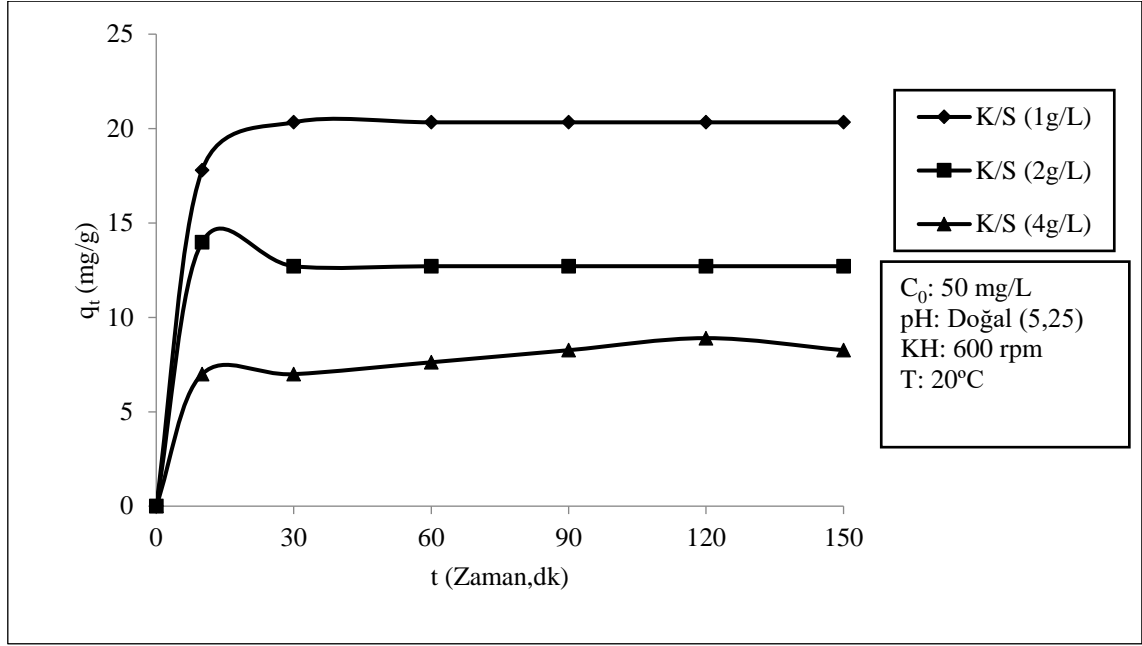


Şekil 3.65: SEM görüntüleri a) MWCNT-OH b) MWCNT-OH ile MV adsorpsiyonu sonrası.

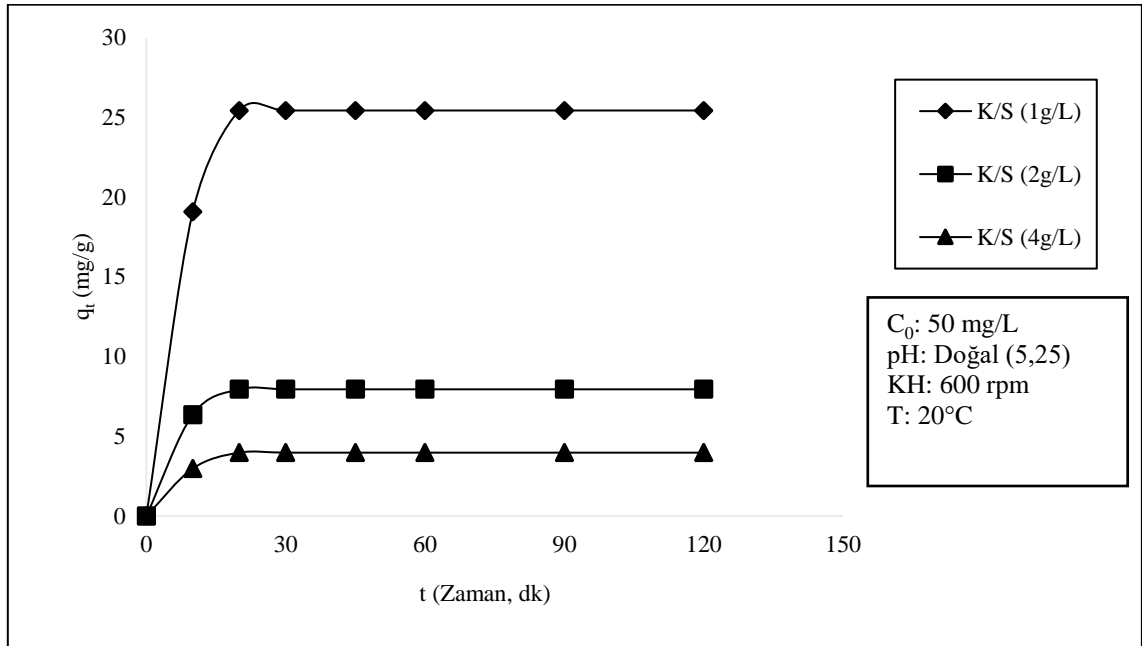
3.4 Bakır Giderim Çalışmaları

3.4.1 Denge Süresinin Belirlenmesi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır gideriminde denge süresinin belirlenmesi amacıyla başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L Cu çözeltisi hazırlanarak, 1, 2 ve 4 g/L K/S oranı, 20°C sıcaklıkta ve 600 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı üzerinde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 150 dk içerisinde belirli aralıklarla numuneler alınarak 0,2 µm çaplı şırınga ucu filtrelerden geçirilip volumetrik bakır tayini yapılmıştır. Çözeltide kalan bakır konsantrasyonu tayin edildikten sonra her bir t anı için q_t değerleri Denklem (1.2)'ye göre hesaplanmıştır. Her iki adsorbent için denge süresinin belirlenmesi amacıyla, t'ye karşılık q_t verilerinin grafikleri çizilmiş olup sırasıyla Şekil 3.66 ve Şekil 3.67'de verilmiştir.



Şekil 3.66: MWCNT-COOH ile bakır giderimi için süre çalışması.



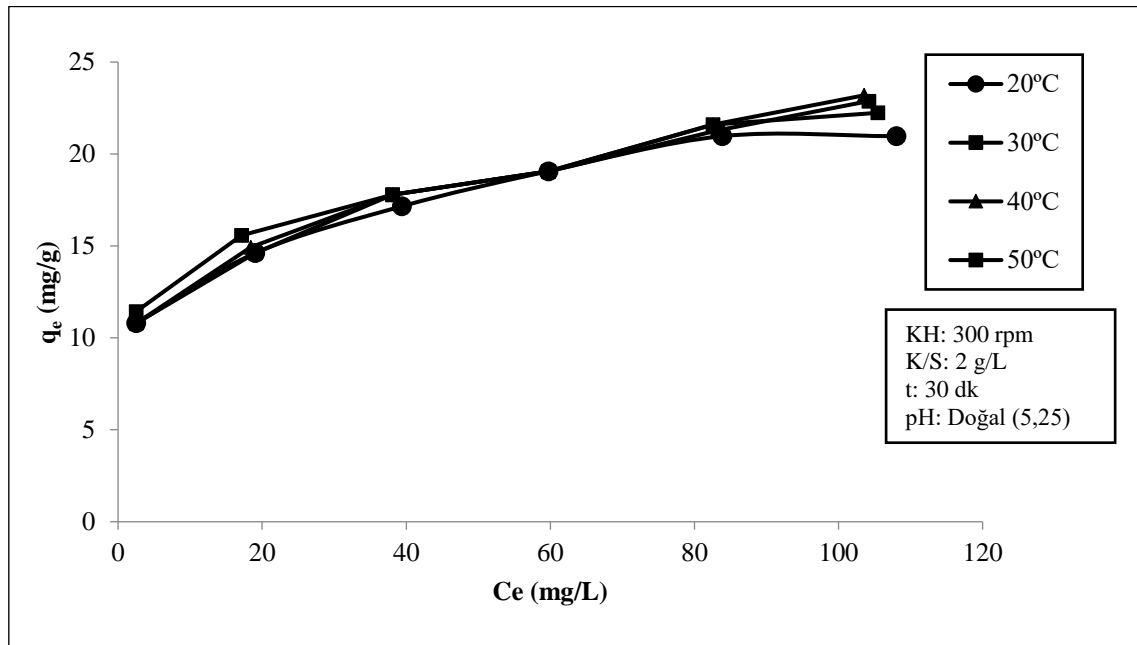
Şekil 3.67: MWCNT-OH ile bakır giderimi için süre çalışması.

Şekil 3.66 ve Şekil 3.67'den görüldüğü üzere adsorpsiyon dengesi 30 dk gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir. MWCNT kullanılarak Cu^{2+} giderimi yapılan bir çalışmada benzer şekilde denge süresi 30 dk olarak tespit edilmiştir [221]. Kısa süre içerisinde dengeye ulaşması bakır adsorpsiyonununun ağırlıklı olarak adsorbat/adsorbent yüzeyinde meydana gelen etkileşimler nedeni ile olabileceğini gösterir [220].

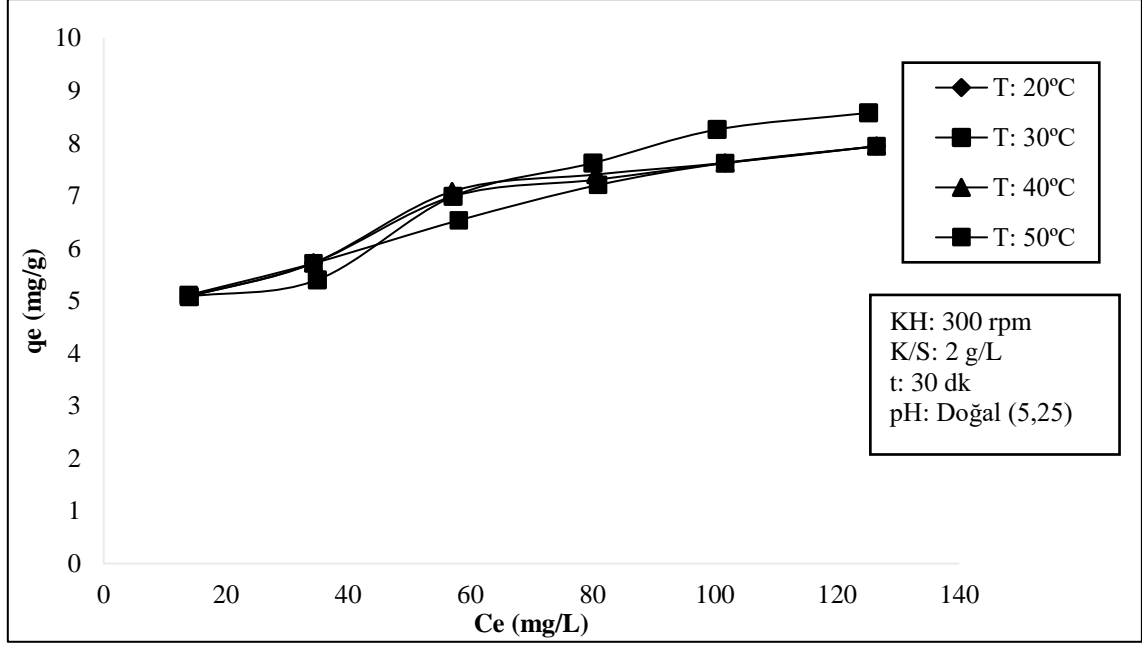
3.4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

3.4.2.1 Sıcaklık Etkisi

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda, farklı bakır konsantrasyonları (25-50-75-100-125-150 mg/L) hazırlanarak, sıcaklık (20-30-40-50°C) etkisini gözlemlemek için doğal pH (5,25)'da, 2 g/L K/S oranı ile 30 dk denge süresi ve 300 rpm karıştırma hızında shakerda 100 mL numune hacmi ile deneyler yapılmış, denge süresi sonunda numuneler alınıp 0,2 µm por çaplı şırınga ucu filtrelerden geçirilmiş ve bakır tayini yapılmıştır. Deneyler sonucunda q_e verileri Denklem (1.3) ile hesaplanmıştır. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH adsorbentleri için ayrı ayrı C_e 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiş olup sırasıyla Şekil 3.68 ve Şekil 3.69'da verilmektedir.



Şekil 3.68: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık etkisi.

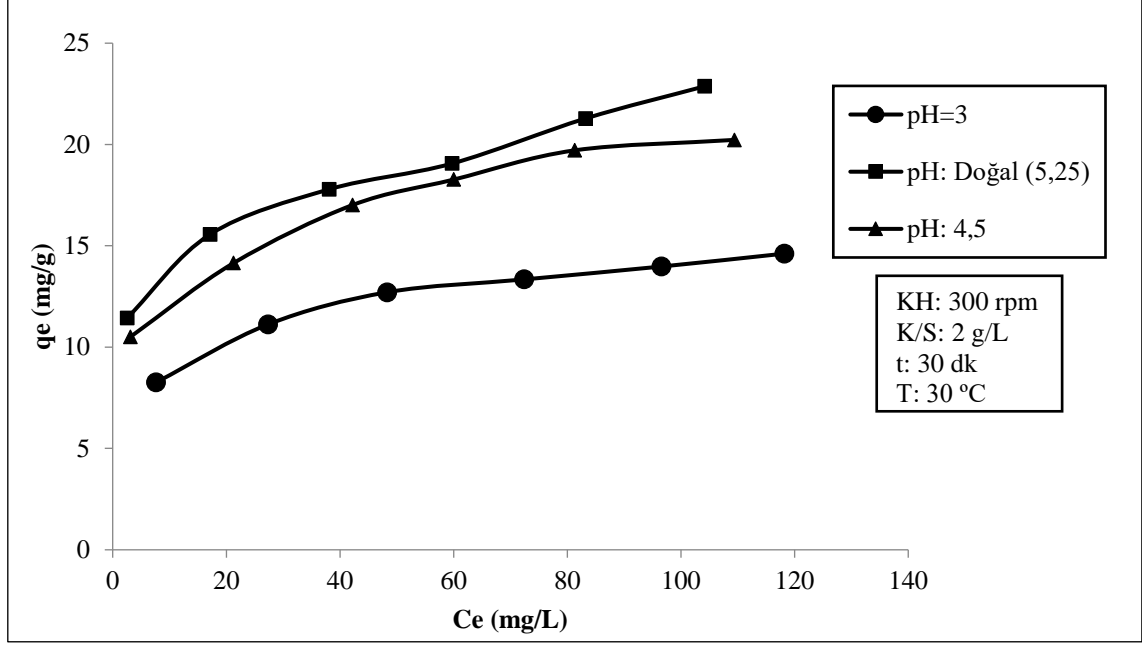


Şekil 3.69: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık etkisi.

MWCNT-COOH VE MWCNT-OH ile bakır giderimi çalışmalarında Şekil 3.68 ve Şekil 3.69'da görüldüğü üzere sıcaklık değişimi ile adsorpsiyon kapasitesinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemektedir. MWCNT ile bakır giderimi yapılan başka bir çalışmada da benzer şekilde sıcaklığın etkili bir parametre olmadığı gözlemlenmiştir [222].

3.4.2.2 pH Etkisi

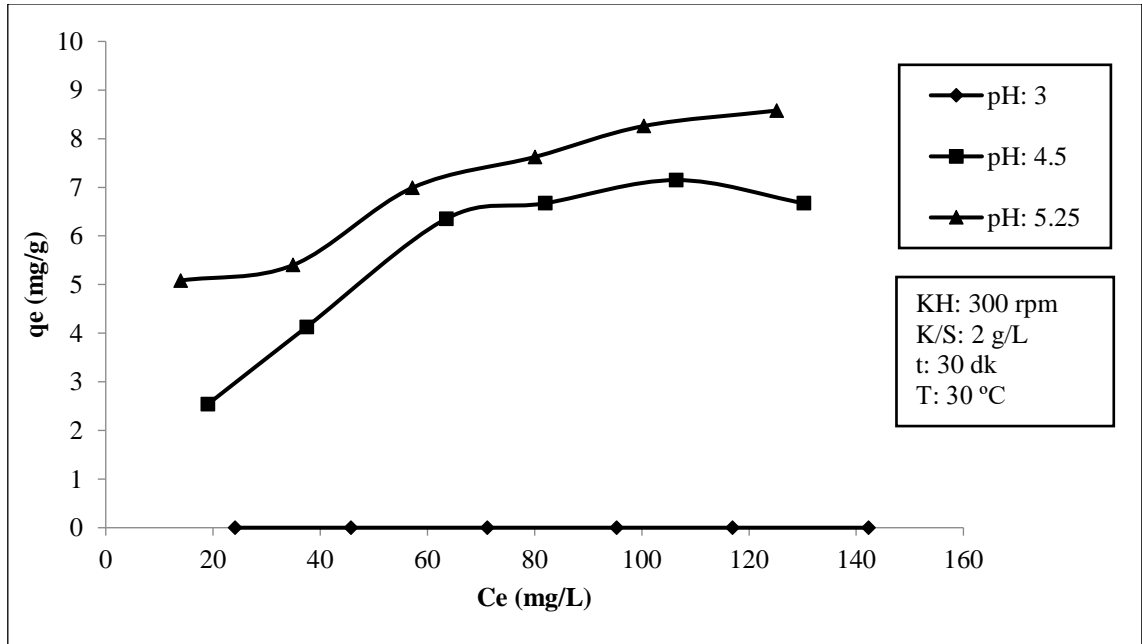
MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda farklı bakır konsantrasyonları (25-50-75-100-125-150 mg/L) hazırlanmış, pH (3-4,5-Doğal pH(5,25))'nın etkisinin incelenmesi amacıyla 30 °C'de, 300 rpm karıştırma hızında 2 g/L K/S oranı ile shakerda 100 mL numune hacmi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Denge süresi sonunda numune alınarak, 0,2 µm por çaplı şırınga ucu filtreden geçirilmiş bakır tayini yapılmıştır. Farklı pH değerleri için C_e 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiştir. MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH etkisini gösteren grafik Şekil 3.70'de verilmiştir.



Şekil 3.70: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH etkisi.

Şekil 3.70’de görüldüğü üzere MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH arttıkça, bakır gideriminde artış gözlemlenmiştir.

MWCNT-OH ile bakır giderimi için pH’nın etkisini gösteren grafik Şekil 3.71’de verilmektedir.



Şekil 3.71: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH etkisi.

Şekil 3.71'den görüldüğü üzere pH 3'te adsorbentın bakır gideriminde etkisi görülmemekte, pH 4,5'tan 5,25'e çıktığında bakır gideriminde artış gözlemlenmiştir.

pH, ağır metal iyonlarının CNT yüzeyine adsorpsiyonunda çok önemli bir rol oynar. Sıfır yük noktasından (pH_{PZC}) daha yüksek pH değerinde, kation iyonları ve negatif yüzey yükü arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle kationların adsorpsiyonu daha yüksektir. Öte yandan, kation iyonlarının adsorpsiyonu düşük pH'da yüzey yükünün nötralizasyonu nedeniyle daha düşüktür. pH'daki değişiklik aynı zamanda rakip kompleksleşme reaksiyonlarını ve metal iyonu türlerini de etkiler. Bu nedenle, CNT'lerin adsorpsiyon kapasitesi, çözeltinin pH'ındaki değişiklikten etkilenir. Daha düşük pH değerinde (pH_{PZC} 'den düşük), çözeltideki baskın tür M^{2+} 'dir. Ayrıca CNT yüzeyi, pH_{PZC} 'den daha düşük bir pH değerinde pozitif yüke sahiptir. Böylece çözeltideki M^{2+} ve H^+ iyonları arasındaki rekabet nedeniyle ağır metal iyonları yüzeyde adsorbe edilir. pH_{PZC} 'den yüksek pH değerlerinde iki değerlikli baskın metal iyonu türü $M(OH)_n^{2-n}$ şeklindedir. Bu sebeple CNT'lerin yüzeyi bu pH değerinde negatif bir yük taşır ve adsorpsiyon iki değerlikli metal iyonları ile CNT'nin yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşime atfedilir. Daha yüksek pH değerlerinde ağır metal iyonlarının çökmesi söz konusu olduğundan çökme de bu durumdaki giderim veriminin artmasına katkı sağlayabilmektedir [30].

Benzer bir çalışmada CNT'ler tarafından bakır gideriminde maksimum giderime pH 5'te ulaşılmıştır [153]. Daha yüksek pH bölgesinde ($pH > 5,8$ 'de) bakır hidroksit çökeltisinin oluşacağı bilinmektedir. Bir diğer çalışmada da bakırın çökmesini önlemek için pH 5'te çalışmalar yürütülmüştür [132]. Ghanavati vd. (2022) yaptıkları çalışmada tetrahidrofuran ile modifiye edilmiş karbon nanotüp kullanarak Cu (II) giderimi çalışmışlar ve maksimum giderim verimine pH 5'te ulaşmışlardır [223]. Yuanyuan vd. (2014) MWCNT kullanarak bakır giderimi yaptıkları çalışmalarında pH 6'nın üzerindeki durumlarda çökme meydana gelmesi sebebiyle gerçek adsorpsiyon çalışmalarının yapılamayacağını gerekçe göstererek pH 2-6 aralığında deneylerini yürütmüşlerdir. pH (2-3) aralığında %0'dan pH 6'da %95,2 bir artış tespit etmişlerdir [131].

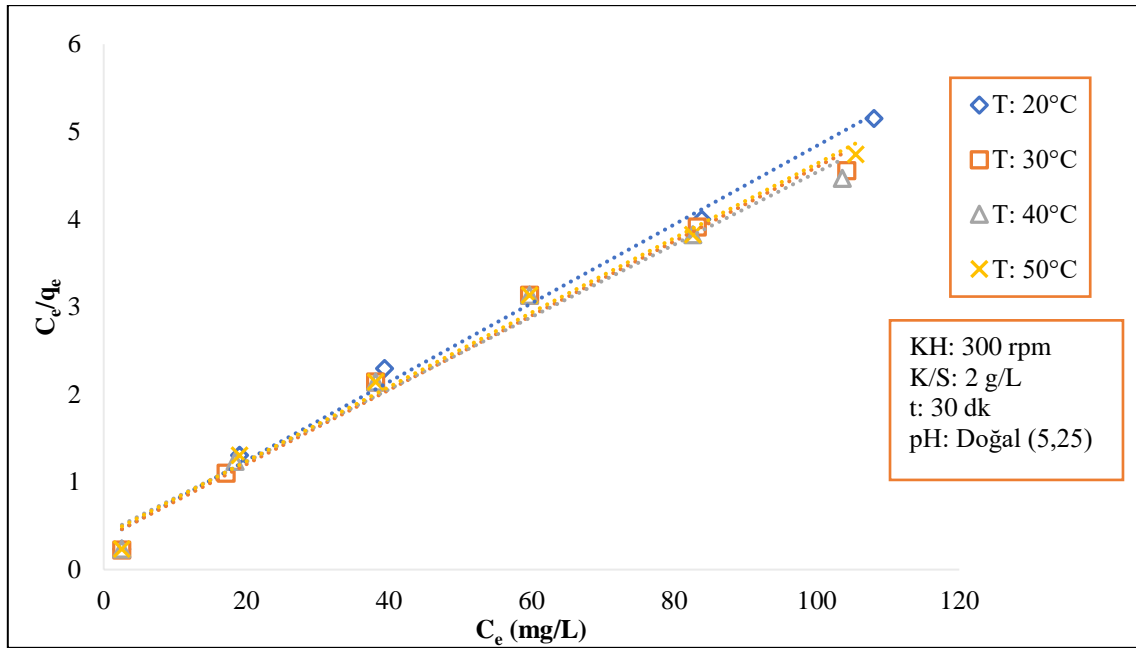
3.4.2.3 İzoterm Çalışmaları

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır giderimi çalışmalarında adsorbentler ile bakır arasındaki etkileşimi anlamak ve adsorpsiyon işleminin nasıl gerçekleştiğini görmek

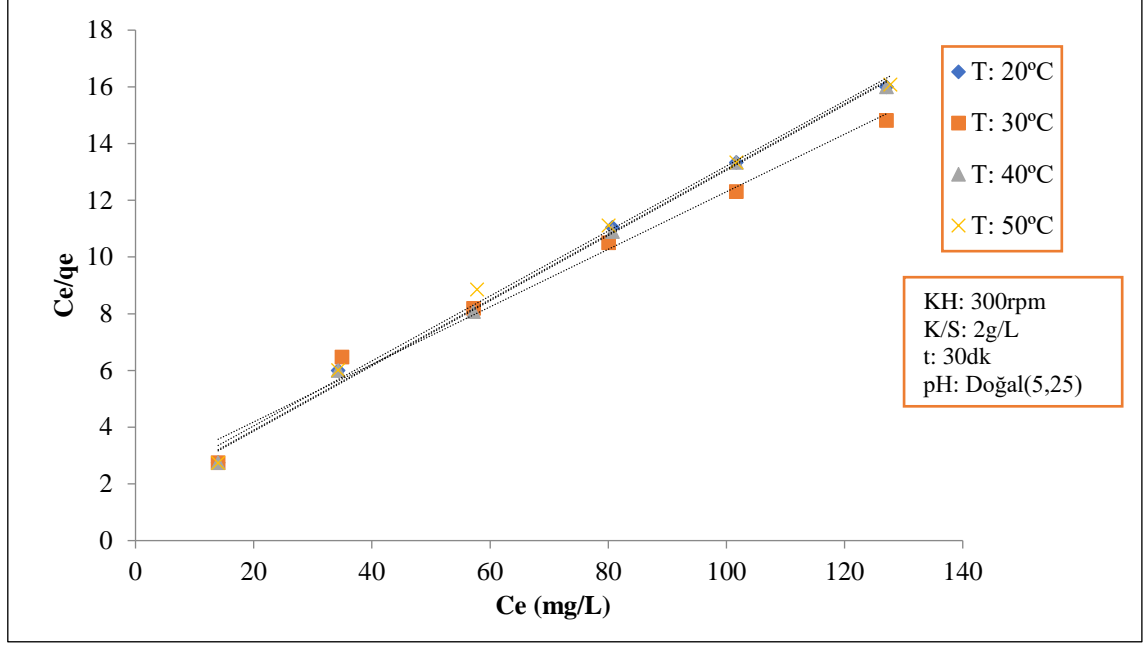
amacıyla deney verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine göre analiz edilmiştir.

- **Sıcaklık Etkisi**

Langmuir izotermi için Denklem (1.8)'de verilen eşitliğe göre C_e 'ye karşı C_e/q_e verilerinin grafiği çizilmiştir. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık etkisi için grafikler sırasıyla Şekil 3.72 ve Şekil 3.73'te verilmektedir.

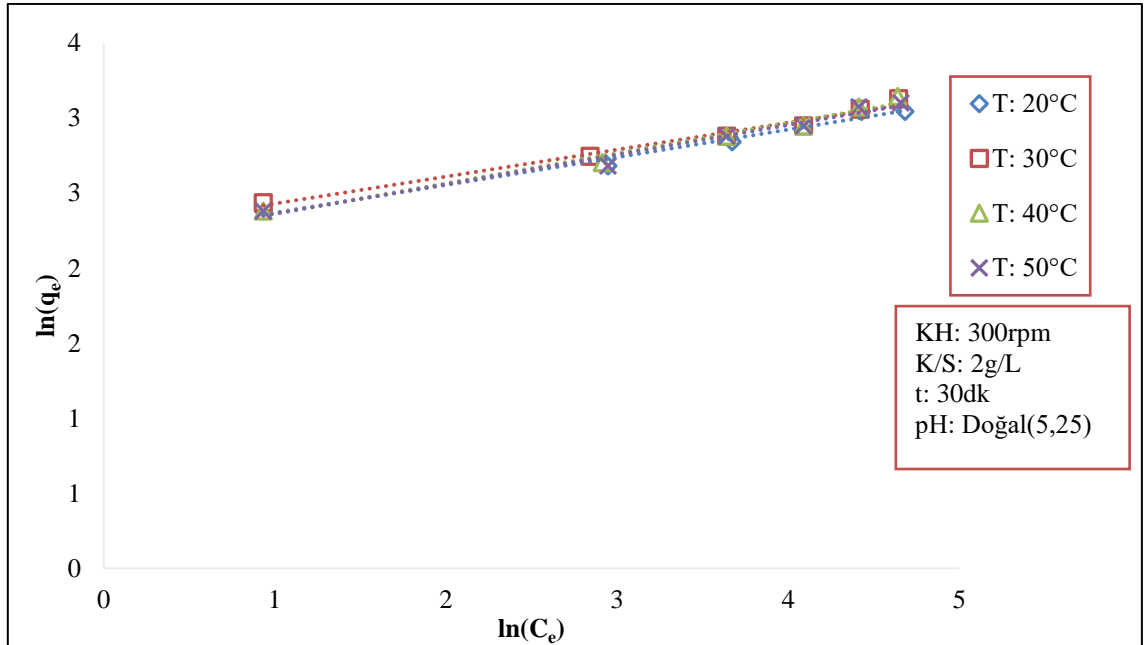


Şekil 3.72: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.

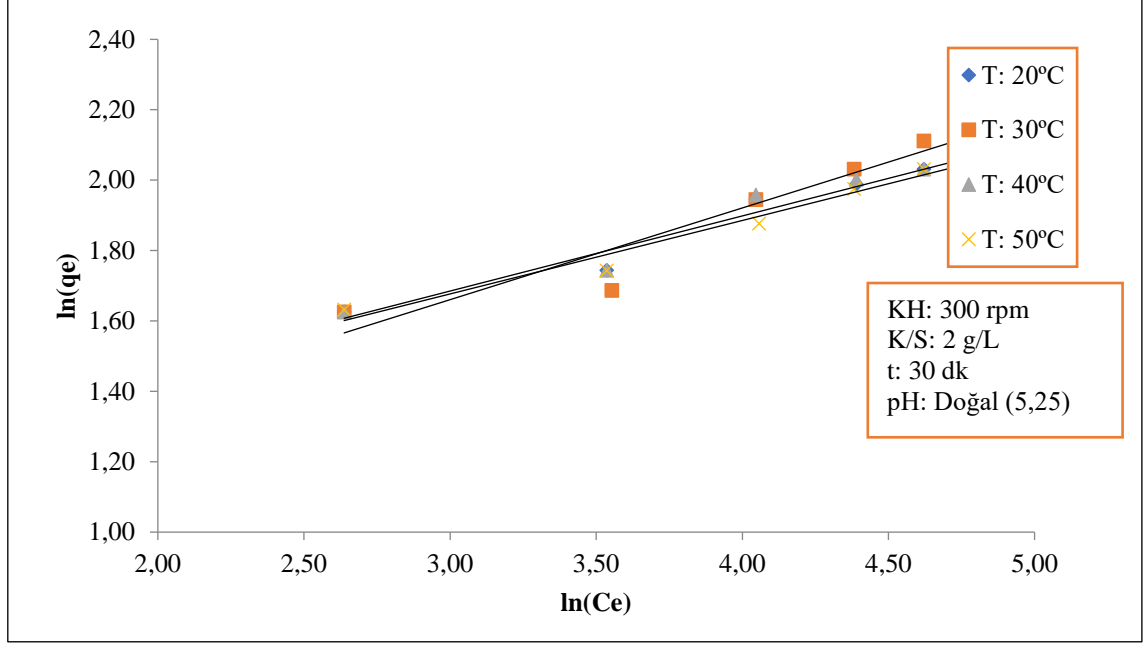


Şekil 3.73: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi.

Freundlich izotermi deney sonuçlarına uygulanmış ve Denklem (1.5)'e göre $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ verilerinin grafiği çizilmiş, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Şekil 3.74 ve Şekil 3.75'te verilmiştir.

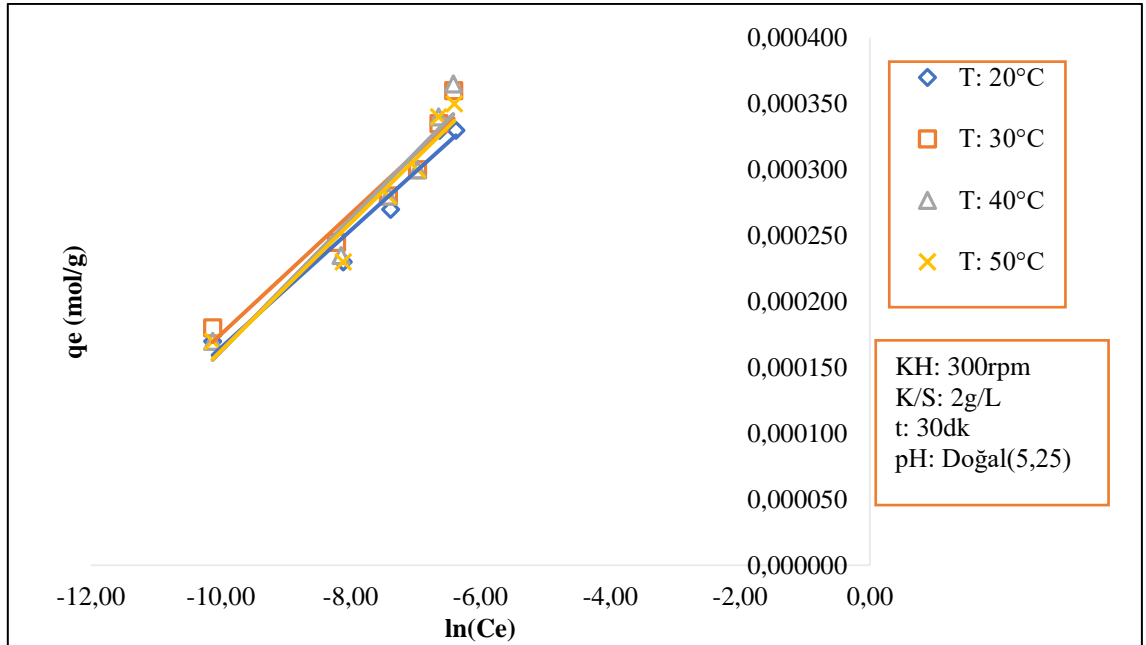


Şekil 3.74: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.

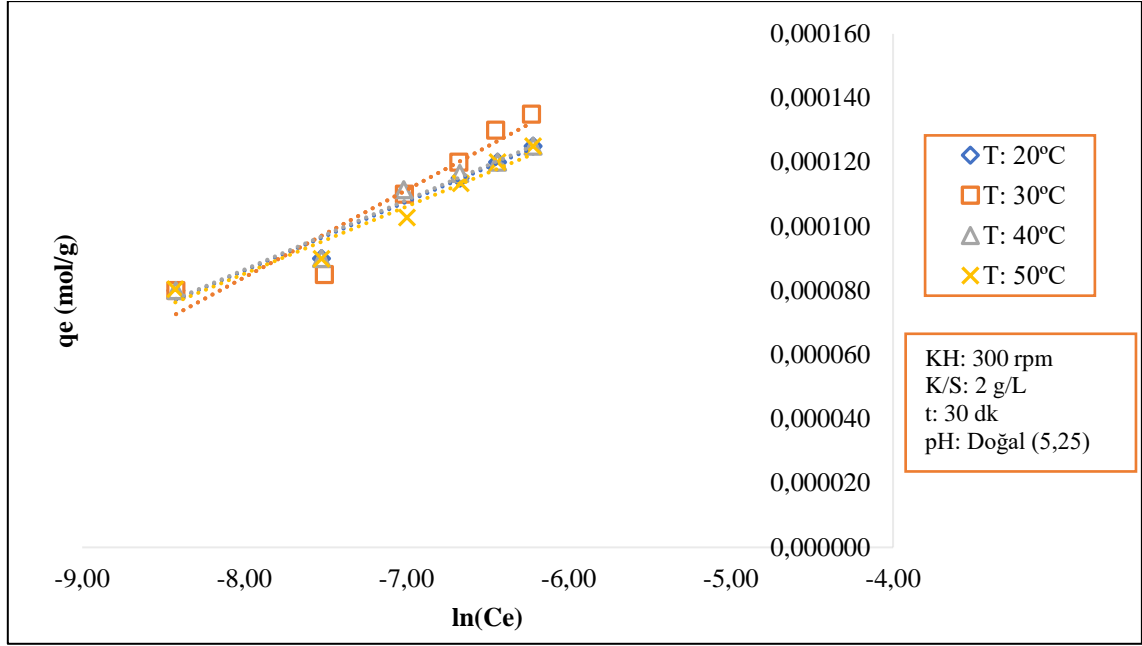


Şekil 3.75: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermi.

Temkin izotermi için Denklem(1.9)'a göre $\ln(C_e)$ 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiş olup, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık etkisi için grafikler sırasıyla Şekil 3.76 ve Şekil 3.77'de verilmiştir.



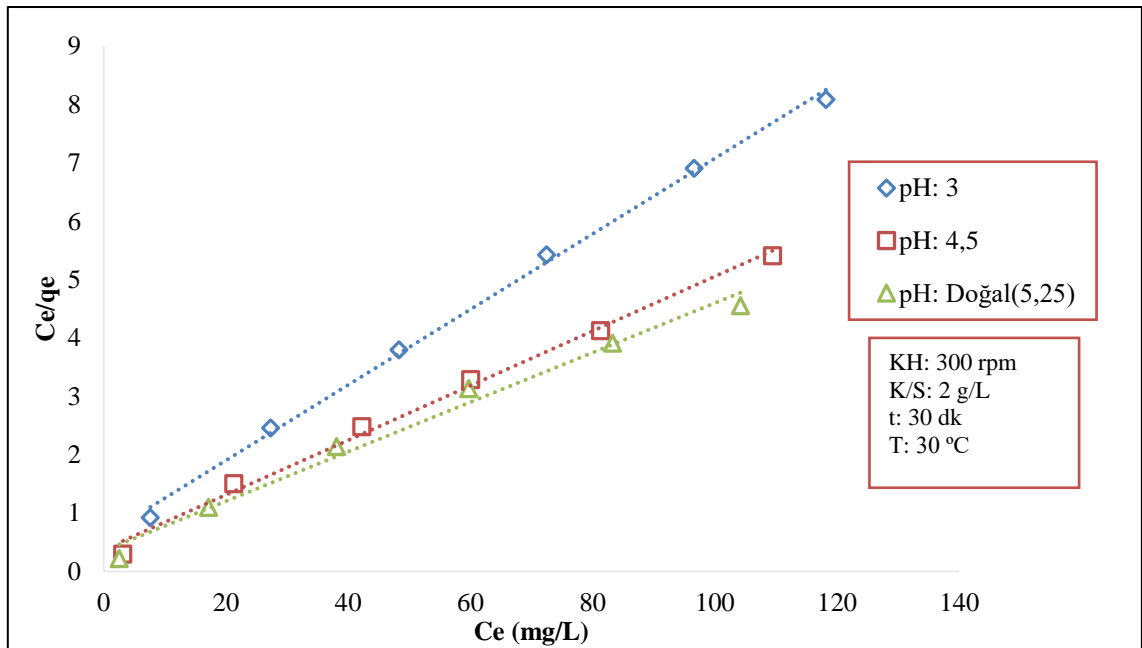
Şekil 3.76: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.



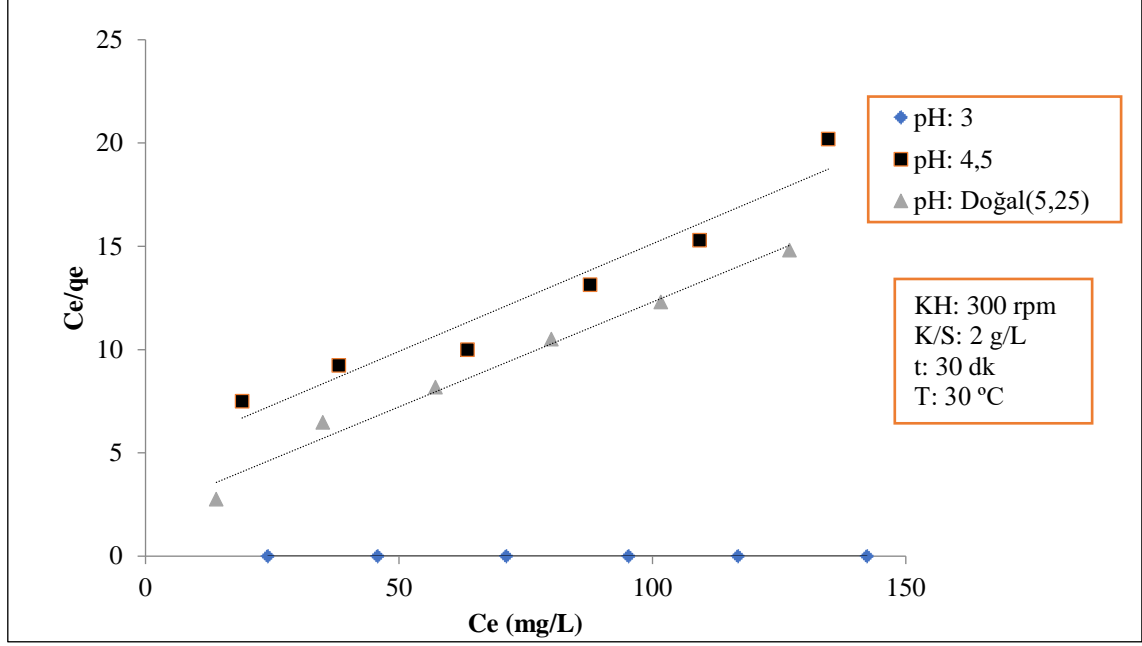
Şekil 3.77: MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.

- **pH etkisi**

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile MV gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi için C_e 'ye karşı C_e/q_e verilerinin grafiği çizilmiş sırasıyla Şekil 3.78 ve Şekil 3.79'da verilmiştir.

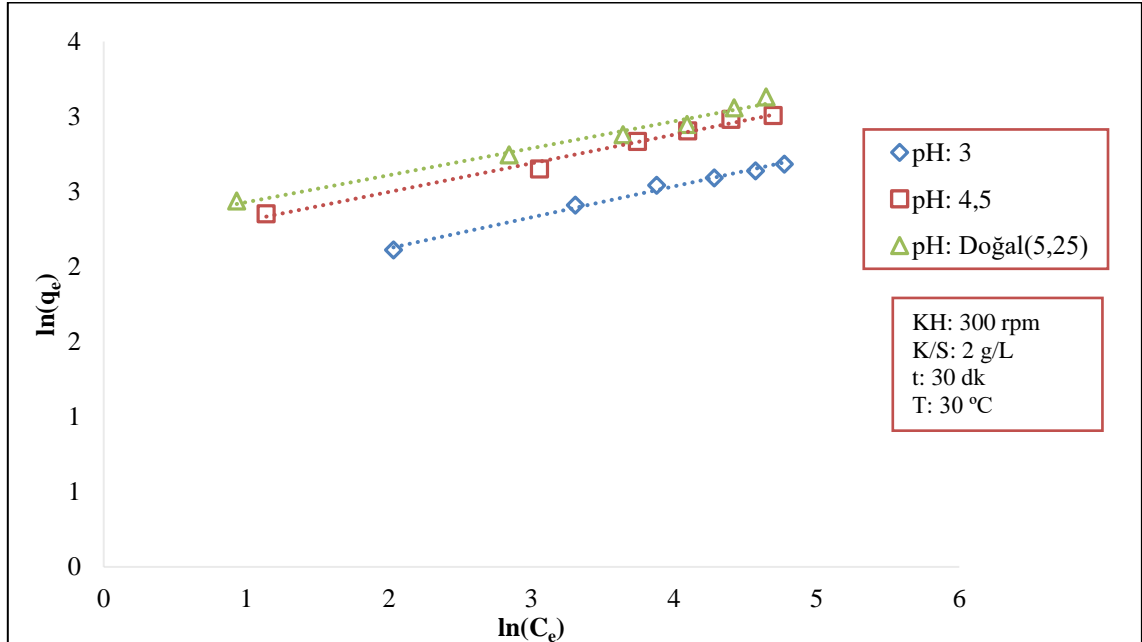


Şekil 3.78: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.

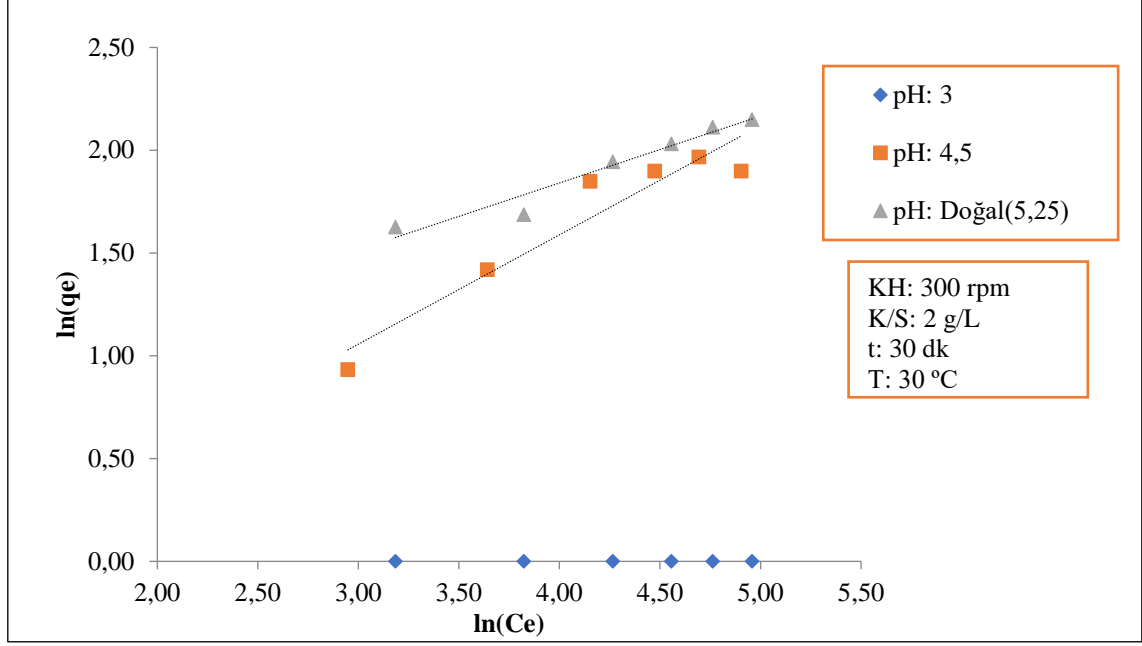


Şekil 3.79: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Langmuir izotermi.

Freundlich izotermi deney sonuçlarına uygulanmış ve Denklem(1.5)'e göre $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ verilerinin grafiği çizilmiş, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Şekil 3.80 ve Şekil 3.81'de verilmiştir.

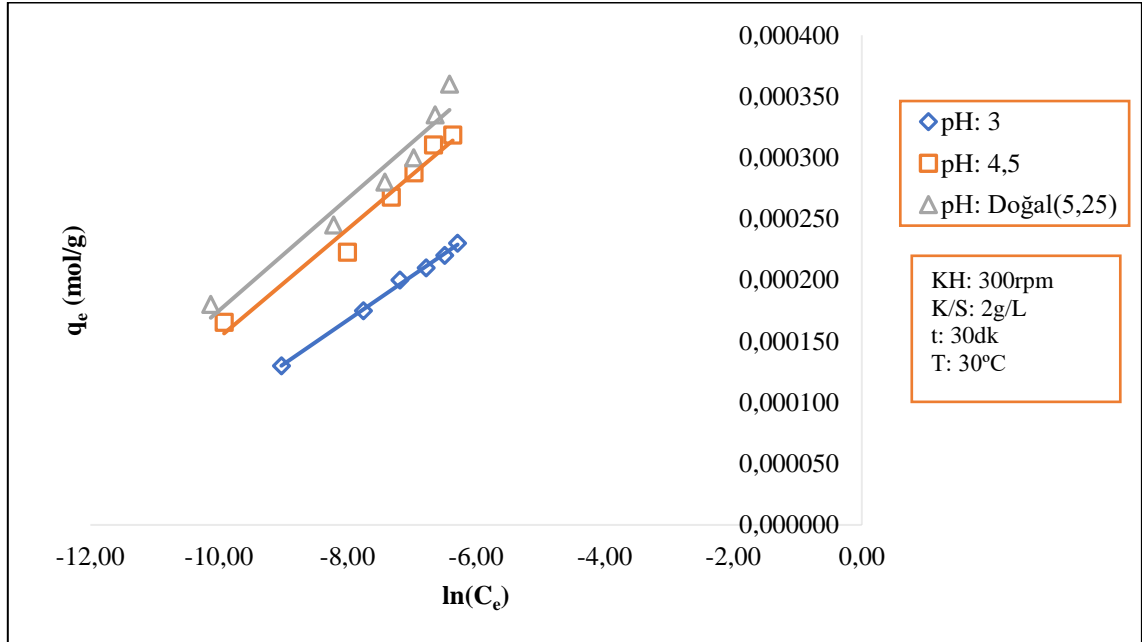


Şekil 3.80: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.

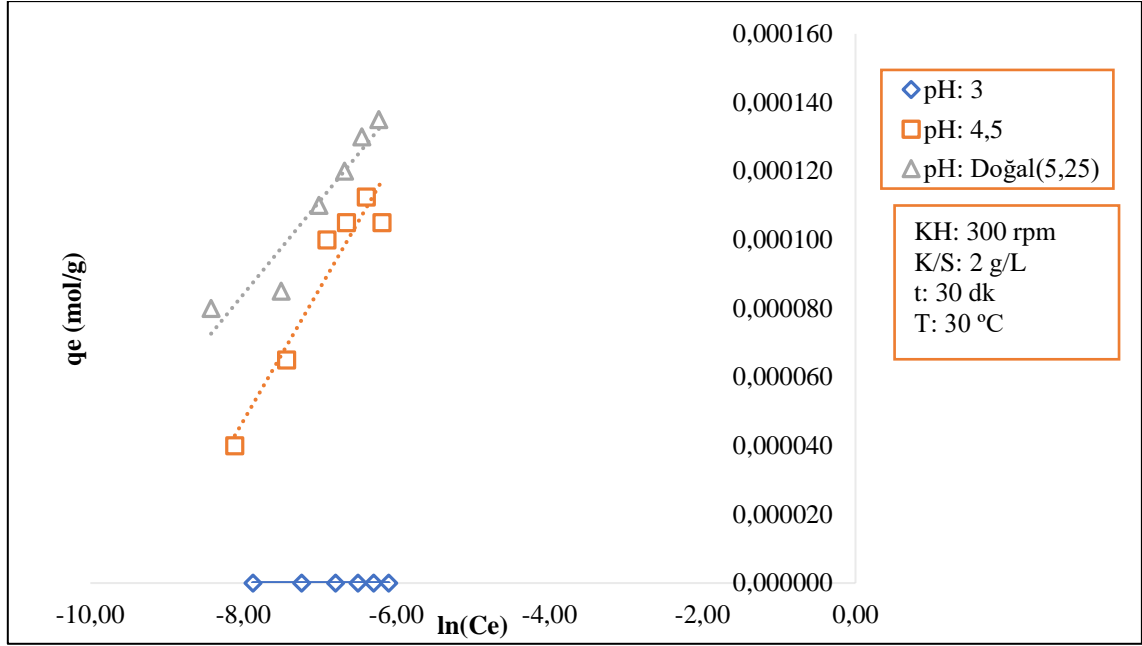


Şekil 3.81: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Freundlich izotermi.

Temkin izotermi için $\ln(C_e)$ 'ye karşı q_e verilerinin grafiği çizilmiş olup, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH etkisi için grafikler sırasıyla Şekil 3.82 ve Şekil 3.83'te verilmiştir.



Şekil 3.82: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi.



Şekil 3.83: MWCNT-OH ile bakır gideriminde pH değişimine göre Temkin izotermi.

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi uygulanmıştır. İzotermelere ait R^2 değerleri Tablo 3.24’te verilmektedir.

Tablo 3.24: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R^2 değerleri.

Değişken Parametreler		Langmuir	Freundlich	Temkin
T (°C)	pH	R^2	R^2	R^2
20	Doğal (5,25)	0,993	0,985	0,957
30	Doğal (5,25)	0,986	0,984	0,948
40	Doğal (5,25)	0,983	0,981	0,938
50	Doğal (5,25)	0,988	0,980	0,945
30	3	0,997	0,991	0,996
30	4,5	0,994	0,988	0,967
30	Doğal (5,25)	0,986	0,984	0,948

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda R^2 değerleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyonun daha çok Langmuir izotermi ile uyum sağladığı görülmektedir. Langmuir izotermi için Denklem (1.8) ve Denklem (1.8) kullanılarak q_m , K_L ve R_L değerleri hesaplanmış olup Tablo 3.25’te verilmiştir. R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması MWCNT-COOH adsorbentinin bakır gideriminde kullanılmasının uygun olduğunu göstermektedir. q_m değeri 24,21 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 3.25: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde Langmuir izotermi değerleri.

T (°C)	pH	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L
20	Doğal (5,25)	0,993	22,27	0,130	0,048-0,242
30	Doğal (5,25)	0,986	23,58	0,120	0,053-0,247
40	Doğal (5,25)	0,983	24,21	0,102	0,069-0,316
50	Doğal (5,25)	0,988	23,53	0,110	0,057-0,273
30	3	0,997	15,46	0,106	0,060-0,281
30	4,5	0,994	21,37	0,124	0,051-0,250
30	Doğal (5,25)	0,986	23,58	0,120	0,053-0,247

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi uygulanmıştır. İzotermilere ait R² değerleri Tablo 3.26’da verilmektedir.

Tablo 3.26: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda uygulanan izoterm ve R² değerleri.

Değişken Parametreler		Langmuir	Freundlich	Temkin
T (°C)	pH	R ²	R ²	R ²
20	Doğal (5,25)	0,996	0,969	0,964
30	Doğal (5,25)	0,984	0,923	0,912
40	Doğal (5,25)	0,996	0,961	0,958
50	Doğal (5,25)	0,993	0,974	0,956
30	3	-	-	-
30	4,5	0,945	0,910	0,921
30	Doğal (5,25)	0,984	0,923	0,912

R² değerleri karşılaştırıldığında, Langmuir izotermi ile uyum sağlandığı görülmektedir. Tablo 3.27’de MWCNT-OH ile bakır gideriminde Langmuir izotermi için hesaplanan değerler yer almaktadır. R_L değerleri incelendiğinde 0 ile 1 arasında oldukları görülmektedir ve bu durum MWCNT-OH’ın bakır giderimi için uygun bir adsorbent olduğunu ifade etmektedir. q_m değeri 9,85 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 3.27: MWCNT-OH ile bakır gideriminde Langmuir izotermi değerleri.

T (°C)	pH	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L
20	Doğal (5,25)	0,996	8,70	0,072	0,089-0,365
30	Doğal (5,25)	0,984	9,85	0,047	0,130-0,468
40	Doğal (5,25)	0,996	8,70	0,074	0,087-0,359
50	Doğal (5,25)	0,993	8,73	0,065	0,017-0,064
30	3	-	-	-	-
30	4,5	0,945	9,62	0,022	0,240-0,653
30	Doğal (5,25)	0,984	9,85	0,047	0,130-0,468

CNT'ler kullanılarak yapılan bakır giderimi bazı çalışmalarda da adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür [132,151,153].

3.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

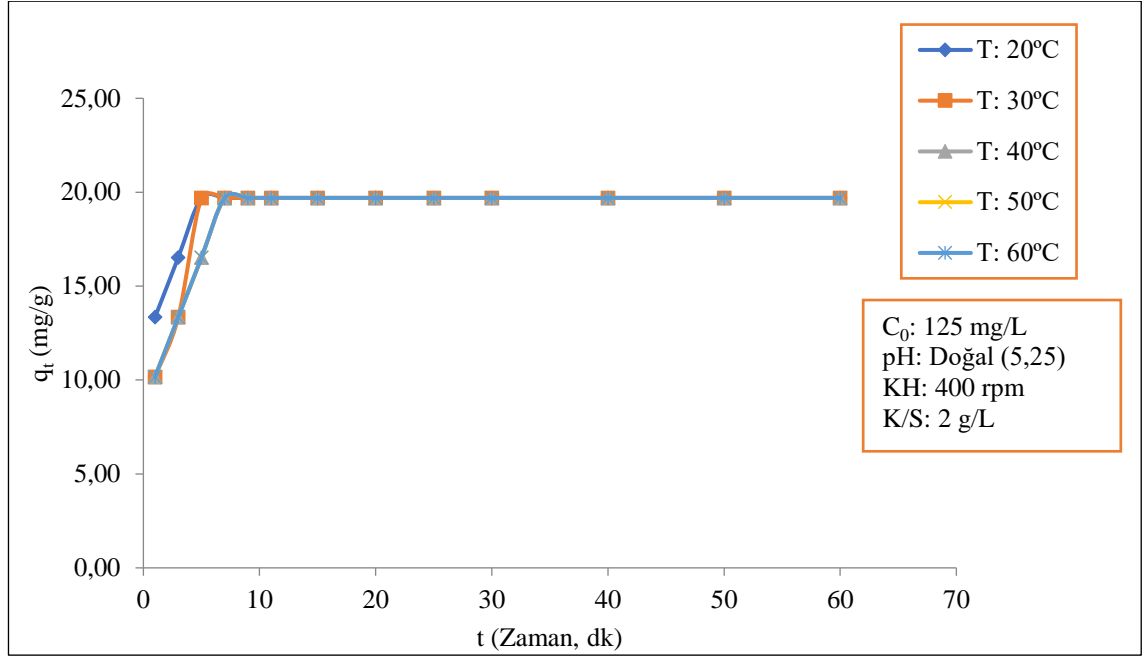
MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerinde bakırın adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki faktörlere göre incelenmiştir.

1. Sıcaklık (20-30-40-50-60°C)
2. pH (3,5-4,5-5,25)
3. Başlangıç bakır konsantrasyonu (75-100-125-150 mg/L)
4. Karıştırma hızı (200-300-400 rpm)
5. K/S oranı (2-3-4-5 g/L)

3.4.3.1 Sıcaklık Etkisi

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla, 2 g/L K/S oranı kullanılarak, 125 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonu, doğal pH, 400 rpm karıştırma hızında 20-30-40-50 ve 60 °C sıcaklıklarda, ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

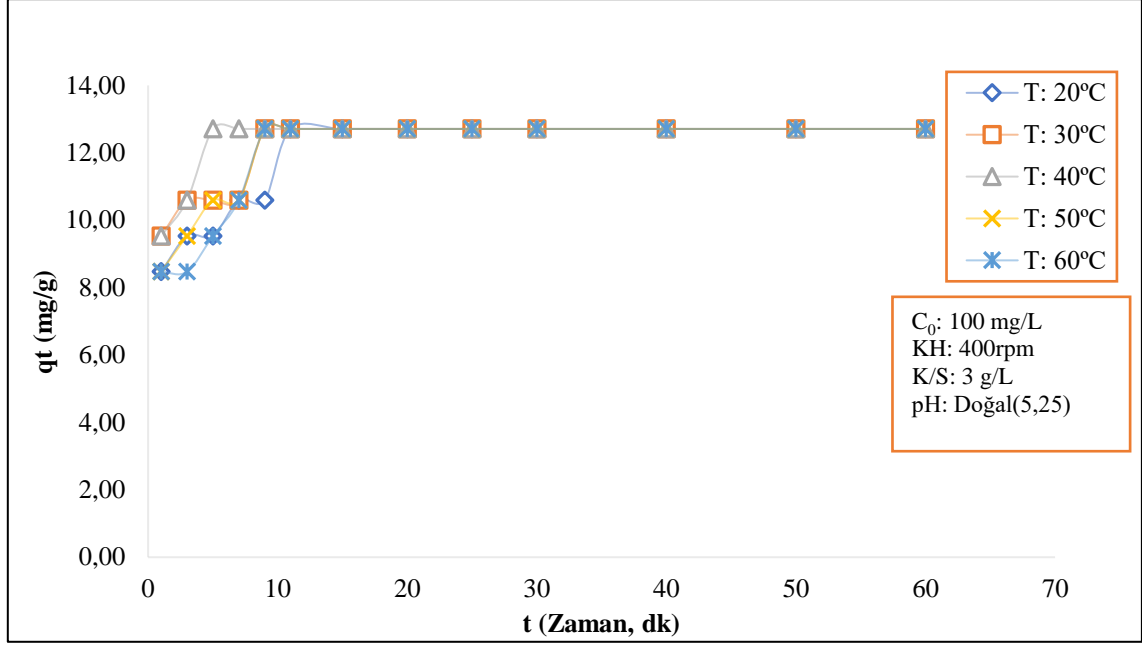
Elde edilen verilerden t'ye karşılık q_t grafiği çizilerek Şekil 3.84'te gösterilmiştir, MWCNT-COOH ile bakır gideriminde sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerinde etkili olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.84: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla, 3 g/L K/S oranı kullanılarak, 100 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonu, doğal pH, 400 rpm karıştırma hızında 20-30-40-50 ve 60 °C sıcaklıklarda, ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-OH ile bakır gideriminde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla t'ye karşı q_t verilerinin grafiği Şekil 3.85'te verilmiştir.



Şekil 3.85: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

Şekil 3.85'te MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızı üzerinde MWCNT-COOH'da olduğu gibi sıcaklığın etkili olmadığı görülmektedir.

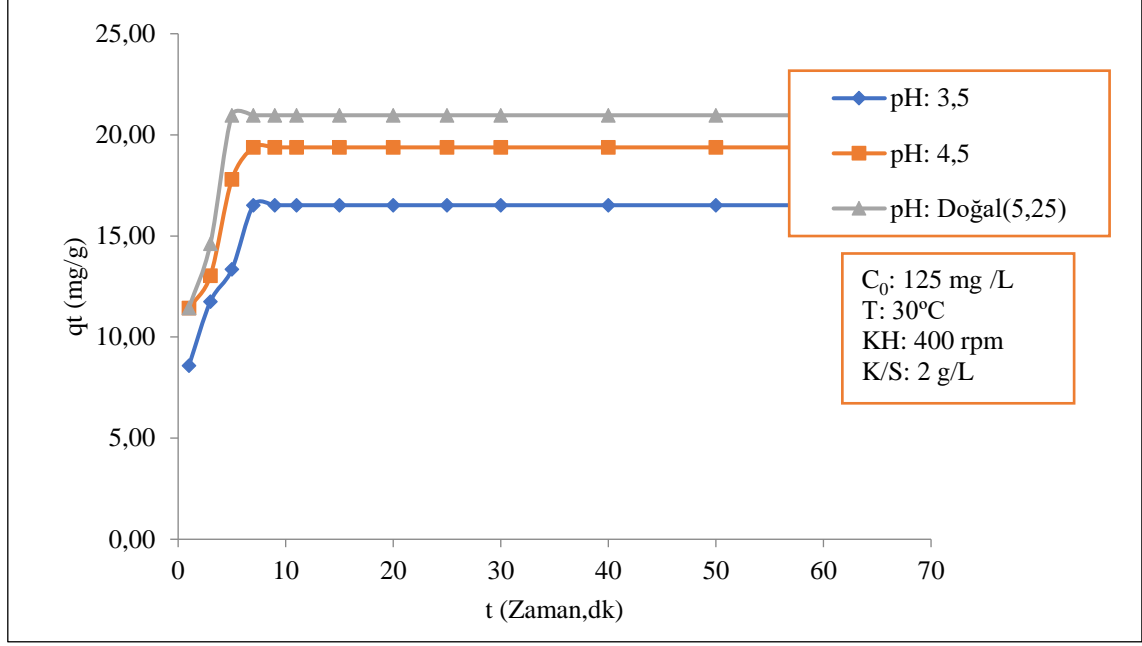
Her iki adsorbent için de Cu (II) giderim hızına sıcaklık etkisi incelendiğinde çok kısa bir süre içerisinde dengeye ulaşıldığı, sıcaklık parametresinin adsorplanan miktarı değiştirmedeği görülmektedir.

Benzer bir çalışmada, bakır gideriminde sıcaklığın proses hızı üzerinde etkili olmadığı ve 1 dk gibi kısa bir süre içinde dengeye ulaşıldığı görülmüştür. Bu durum, Cu (II)'nin MWCNT'lere güçlü bir şekilde bağlandığını gösterir [222].

3.4.3.2 pH Etkisi

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyon hızına pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla, 2 g/L K/S oranı kullanılarak, 125 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonu, 30°C sıcaklıkta, 400 rpm karıştırma hızında, 3,5-4,5 ve Doğal pH (5,25) da ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızı üzerine pH'nın etkisini incelemek amacıyla elde edilen verilerden t'ye karşı qt verilerinin grafiği Şekil 3.86'da verilmiştir.

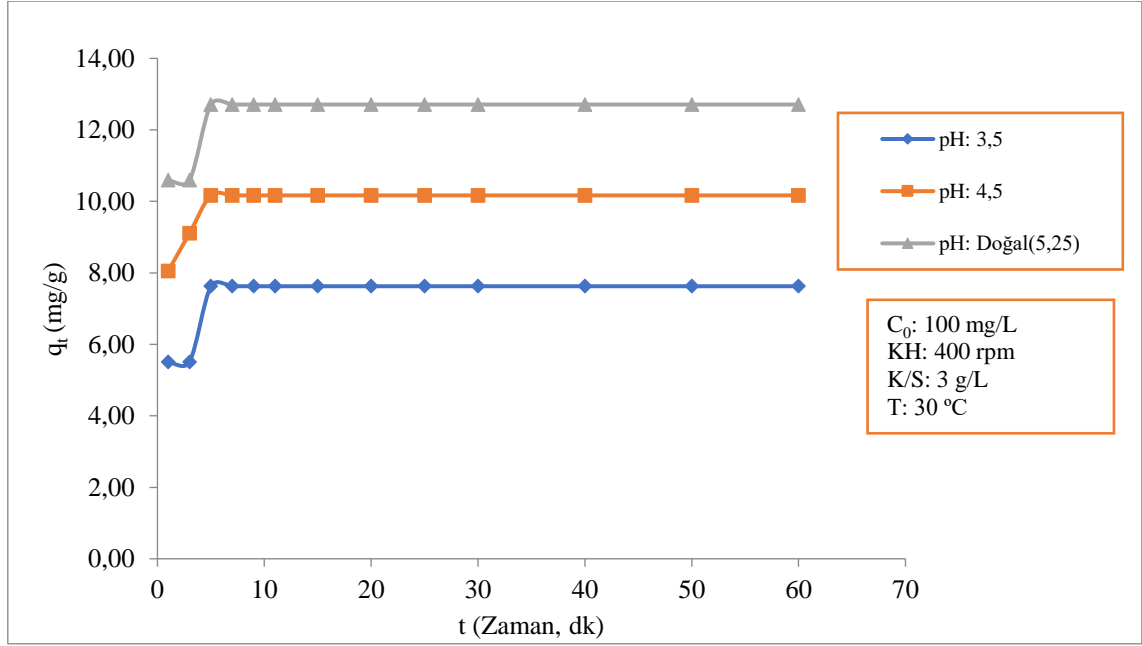


Şekil 3.86: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.

Şekil 3.86 incelendiğinde MWCNT-COOH ile bakır gideriminde, pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmektedir.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon hızına pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla, 3 g/L K/S oranı kullanılarak, 100 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonu, 30°C sıcaklıkta, 400 rpm karıştırma hızında, 3,5-4,5-Doğal pH (5,25) ayarlanarak ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisini görmek amacıyla t'ye karşı qt verilerinin grafikleri farklı pH (3,5-4,5-Doğal pH)'lar için Şekil 3.87'de verilmiştir.



Şekil 3.87: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.

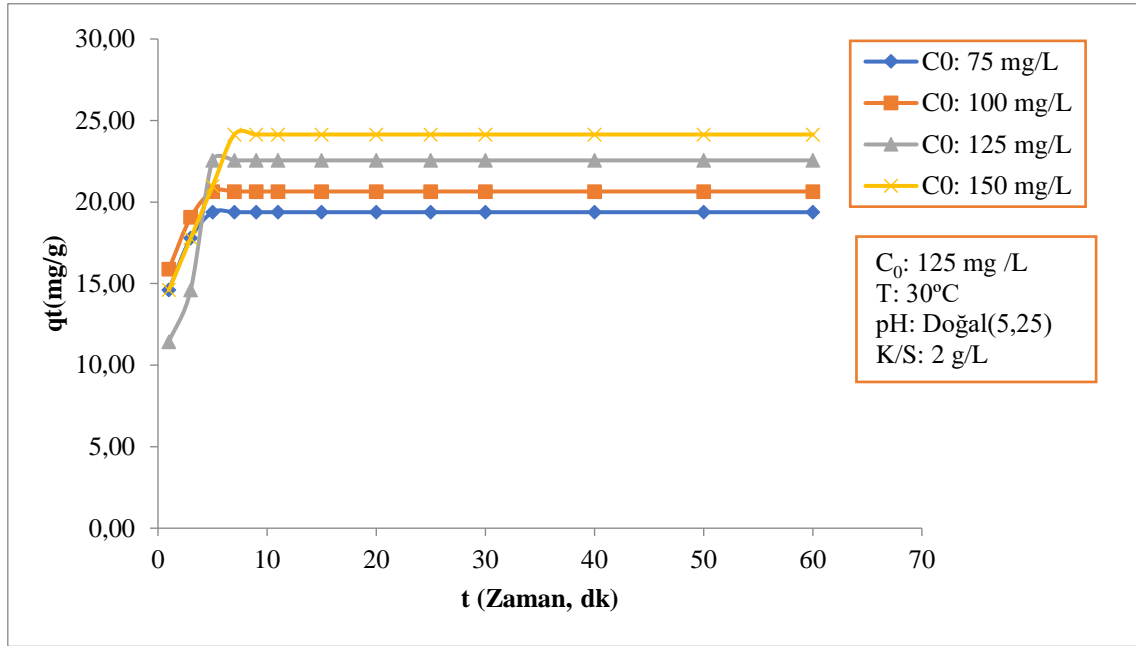
Şekil 3.87 incelendiğinde pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca reaksiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve ilk dakikalarda adsorpsiyon işleminin tamamlandığı görülmektedir.

Bakır türlerinin deiyonize suda Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^{+1}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^{-}$ ve $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ formlarında bulunabileceği bilinmektedir. $\text{pH} < 6$ 'da baskın bakır türü her zaman Cu^{2+} 'dir ve Cu^{2+} 'nin uzaklaştırılması esas olarak adsorpsiyon reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Düşük pH değerlerinde MWCNT'lerin yüzeyi metal iyonlarının tutunmasını engelleyen H^+ ile kaplanır. Düşük pH'da gerçekleşen düşük Cu^{2+} adsorpsiyonu, esas olarak aynı bölgelerdeki H_3O^+ ve Cu^{2+} iyonları arasındaki rekabete bağlanabilir. Bu nedenle, pH arttıkça Cu (II) adsorpsiyonundaki artış, aynı adsorpsiyon bölgeleri için H_3O^+ ve Cu (II) iyonları arasındaki rekabetin azalması temelinde açıklanabilir [131,224].

3.4.3.3 Başlangıç Bakır Konsantrasyonunun Etkisi

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyon hızına başlangıç bakır konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla, 2 g/L K/S oranı kullanılarak, 30 °C sıcaklıkta, 400 rpm karıştırma hızında, doğal pH (5,25)'da, 75-100-125-150 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonlarında ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisini görmek amacıyla t 'ye karşılık q_t verilerinin grafiği Şekil 3.88'de verilmiştir.

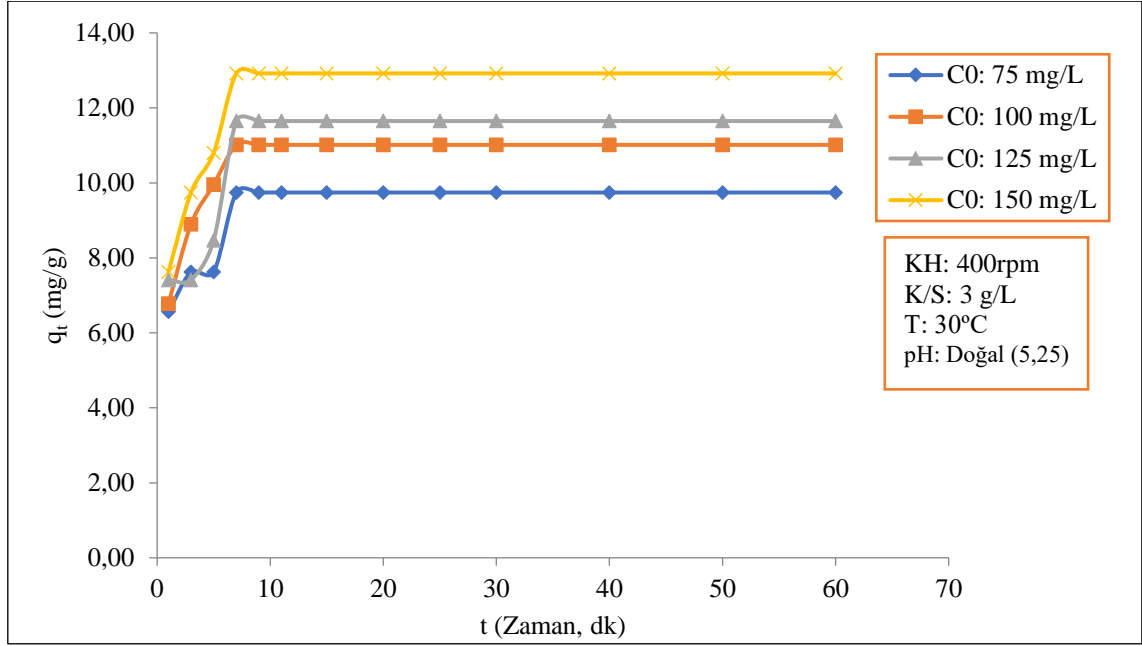


Şekil 3.88: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç bakır konsantrasyonunun etkisi.

Şekil 3.88'de konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenmiştir.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon hızına başlangıç bakır konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi amacıyla, 3 g/L K/S oranı kullanılarak, 30°C sıcaklıkta, 400 rpm karıştırma hızında, Doğal pH (5,25)'da, 75-100-125-150 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonları ayarlanarak ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisini görmek amacıyla t 'ye karşı q_t verilerinin grafiği Şekil 3.89'da verilmiştir.



Şekil 3.89: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına başlangıç bakır konsantrasyonunun etkisi.

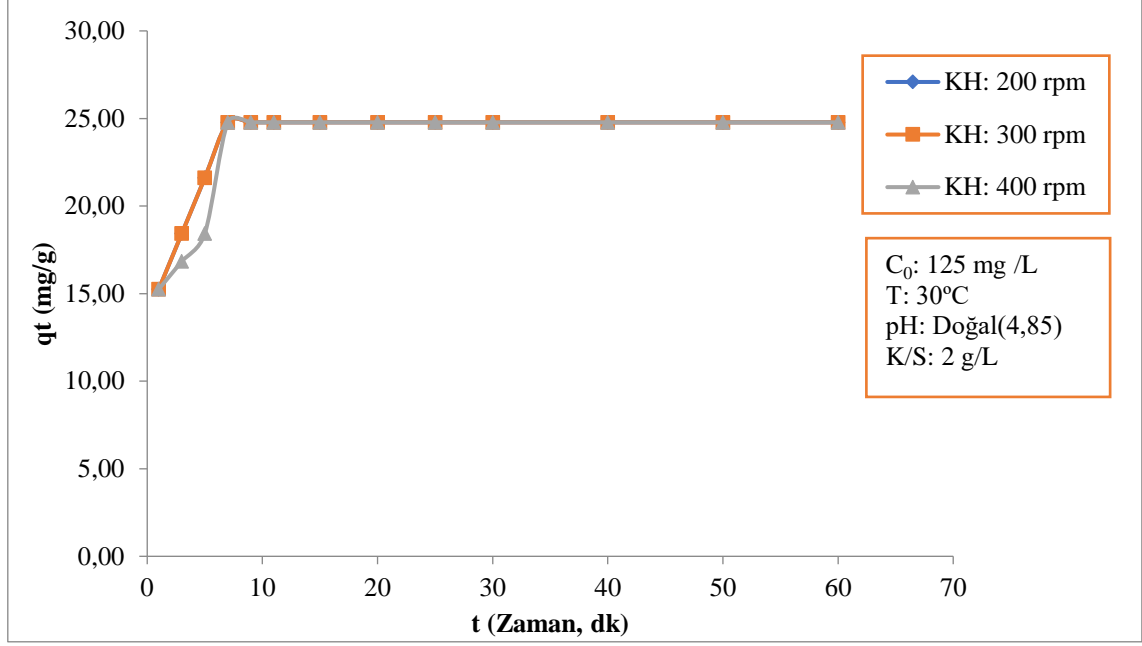
Şekil 3.89’da görüldüğü üzere başlangıç bakır konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir.

Daha yüksek başlangıç konsantrasyonunda, kütle transfer itici gücü daha büyüktür ve dolayısıyla konsantrasyon arttıkça ağır metal iyonlarının MWCNT üzerine adsorpsiyonu artacaktır [213].

3.4.3.4 Karıştırma Hızının Etkisi

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla, 2 g/L K/S oranı kullanılarak, 30 °C sıcaklıkta, doğal pH (5,25)’da, 125 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonunda, 200-300-400 rpm karıştırma hızlarında ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini görmek amacıyla t’ye karşı q_t verileri grafik edilmiş ve Şekil 3.90’da verilmiştir.

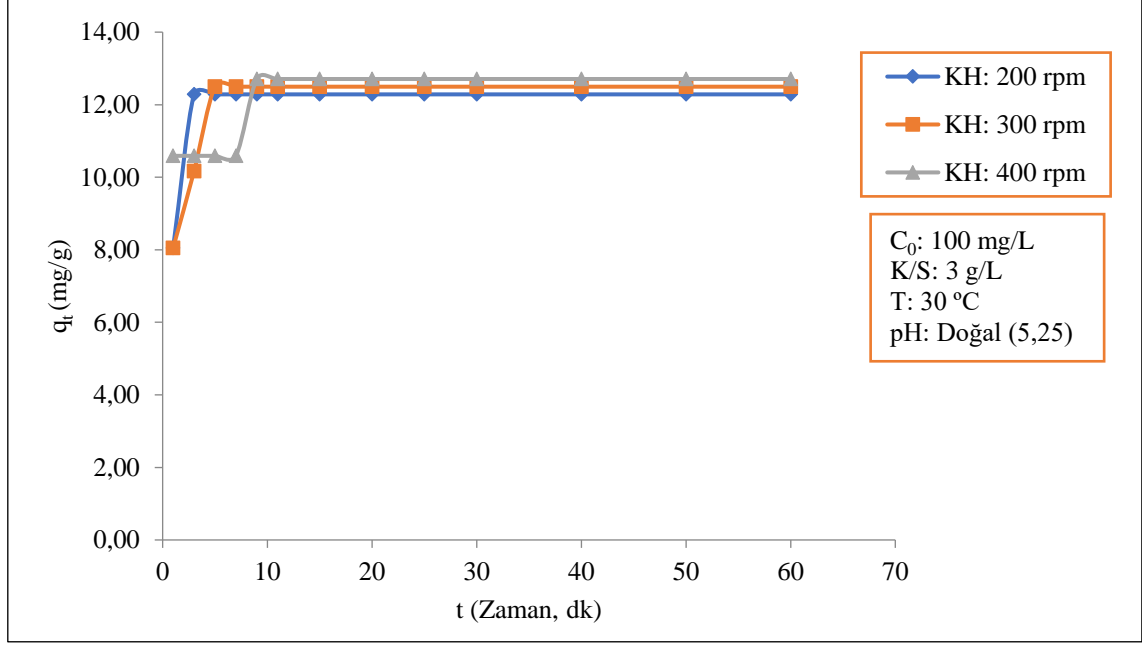


Şekil 3.90: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

Şekil 3.90 incelendiğinde, MWCNT-COOH ile bakır gideriminde karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisinin incelenmesi amacıyla, 3 g/L K/S oranı kullanılarak, 30 °C sıcaklıkta, Doğal pH (5,25)'da, 100 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonunda, 200-300-400 rpm karıştırma hızları ayarlanarak ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisini görmek amacıyla t'ye karşı qt verilerinin grafiği Şekil 3.91'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi olmadığı görülmektedir.

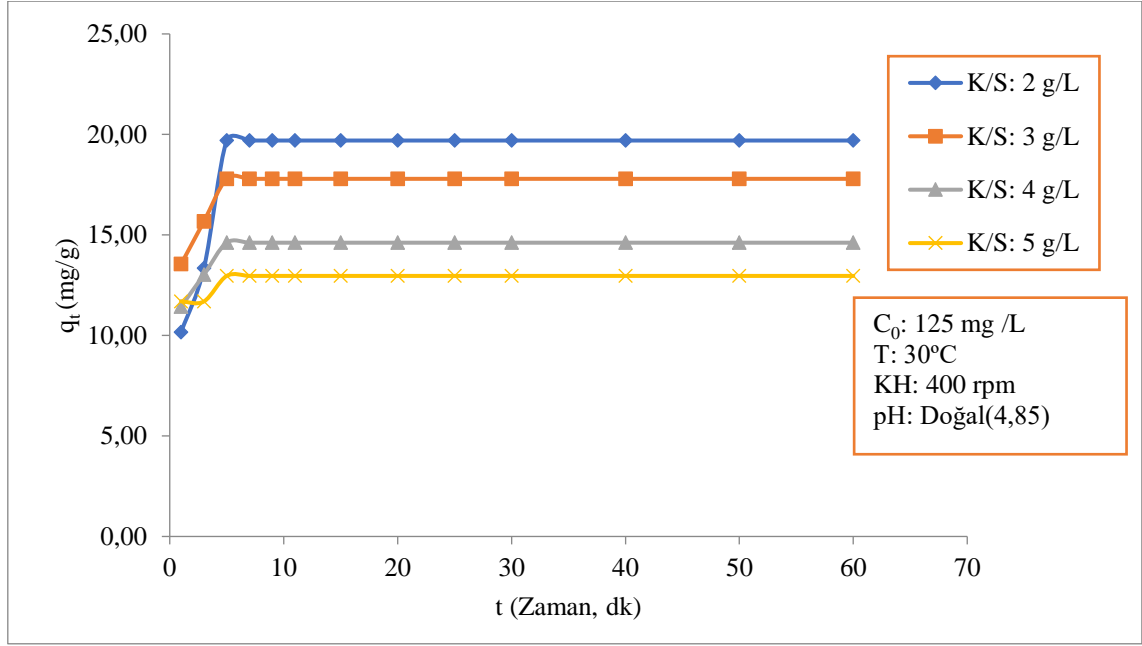


Şekil 3.91: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

3.4.3.5 K/S Oranının Etkisi

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisinin incelenmesi amacıyla, 125 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonunda, 30°C sıcaklıkta, doğal pH (5,25)'da, 400 rpm karıştırma hızında, 2-3-4 ve 5 g/L K/S oranlarıyla ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

K/S oranının adsorpsiyon hızına etkisinin gözlemlenmesi amacıyla t'ye karşı qt verilerinin grafiği Şekil 3.92'de verilmiştir.

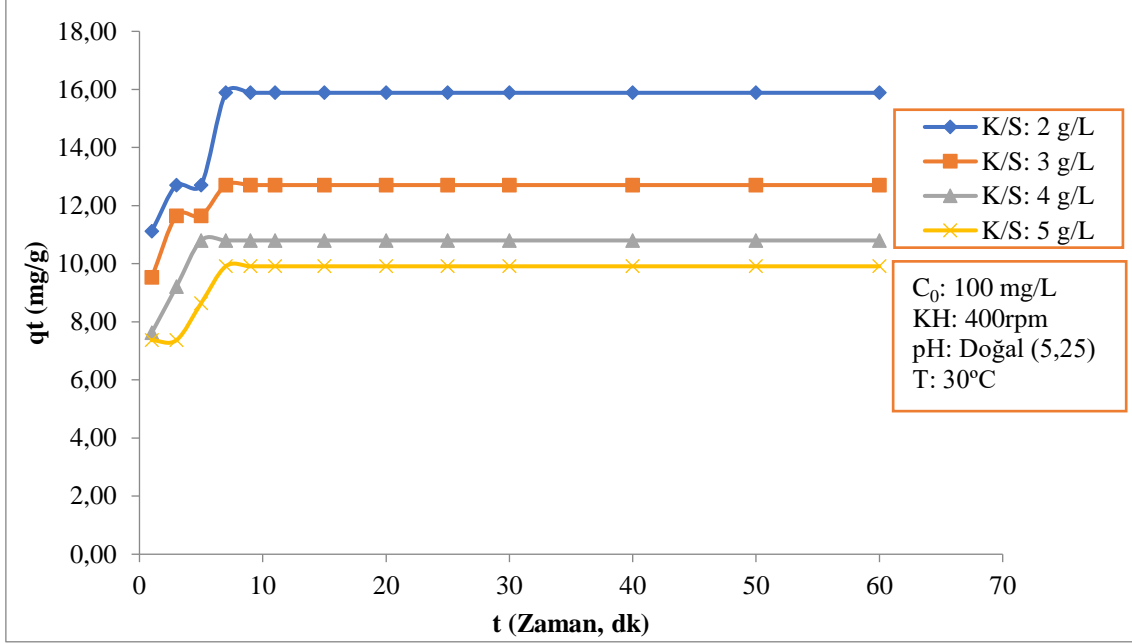


Şekil 3.92: MWCNT-COOH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.

MWCNT-COOH ile bakır gideriminde Şekil 3.92'de yer alan grafik incelendiğinde, K/S oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde azalma görülmüştür. Aynı zamanda K/S oranı 2 g/L'den 5 g/L'ye yükseldiğinde giderim veriminde % 33,67'den %54,08'e artış olmuştur.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisinin incelenmesi amacıyla, 100 mg/L başlangıç bakır konsantrasyonunda, 30 °C sıcaklıkta, Doğal pH (5,25)'da, 400 rpm karıştırma hızı ayarlanarak 2-3-4 ve 5 g/L K/S oranlarıyla ceketli reaktörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MWCNT-OH ile bakır gideriminde K/S oranının adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek amacıyla t'ye karşı q_t verilerinin grafiği Şekil 3.93'te verilmiştir.



Şekil 3.93: MWCNT-OH ile bakır gideriminde adsorpsiyon hızına K/S oranının etkisi.

Şekil 3.93 incelendiğinde K/S oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde azalma görülmektedir. MWCNT-OH ile bakır gideriminde K/S oranı 2 g/L'den 5 g/L'ye arttırıldığında giderim veriminde %33,33'ten %52,70'ye artış olmuştur. Bu sonuç, adsorbent dozunun arttırılmasıyla metal iyonlarının tutunabileceği daha büyük bir yüzey alanı veya daha fazla adsorpsiyon bölgesinin oluşmasına bağlanabilir [224]. Başka bir çalışmada çitosan-MWCNT ile bakır gideriminde adsorbent dozajı arttıkça giderim verimi %16,5'tan %71,5'a yükselmiştir. Bu durum adsorbent dozajının artmasıyla adsorpsiyon bölgelerinin artması ile açıklanabilir [225]. Ayrıca yüzey alanı ve gözenek hacmi arttıkça fonksiyonel gruplar ve aktif adsorpsiyon bölgelerinde de artış olduğu şeklinde de açıklanabilir [226].

3.4.3.6 Adsorpsiyon Kinetik Modellerinin Karşılaştırılması

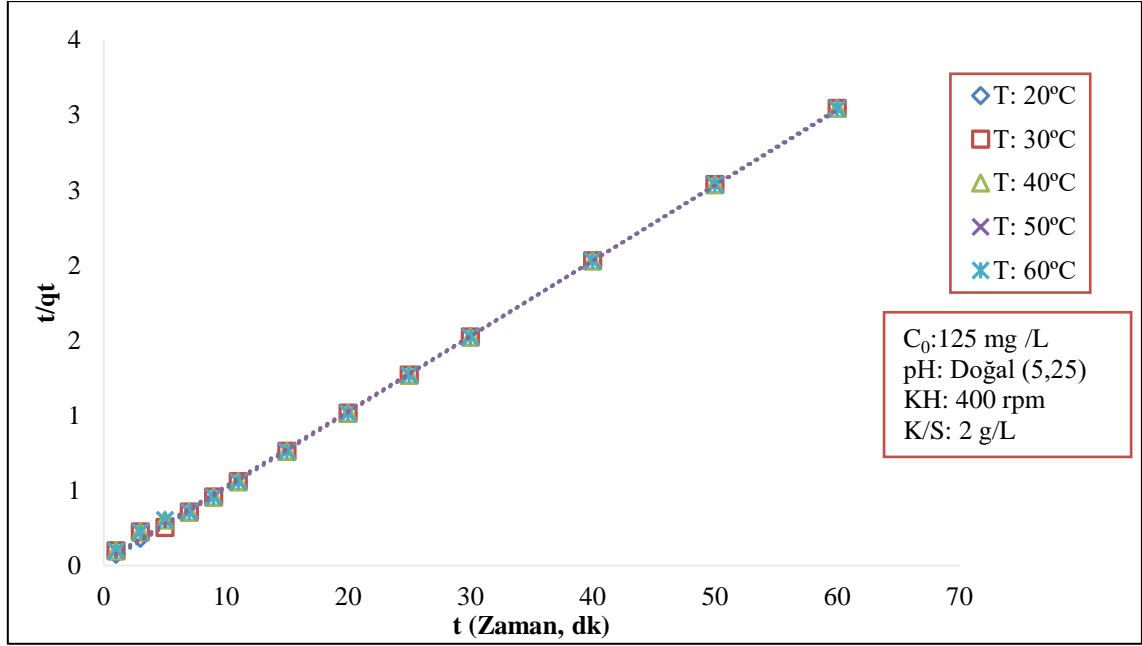
MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için farklı kinetik modeller çalışılmıştır. Yalancı birinci dereceden model için Denklem (1.12) kullanılarak t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ verilerinin; İkinci dereceden kinetik model için Denklem (1.13) kullanılarak t'ye karşı $1/C_t$ verilerinin; Yalancı ikinci dereceden kinetik model için Denklem (1.15) kullanılarak t'ye karşı t/q_t verilerinin; Elovich kinetik modeli için Denklem (1.15) kullanılarak $\ln(t)$ 'ye karşı q_t verilerinin grafikleri çizilmiş ve her bir kinetik model için korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Kinetik modellerin korelasyon katsayıları Tablo 3.28'de verilmektedir.

Yalancı ikinci derece kinetik model için çizilen grafiklerden adsorpsiyon denge kapasitesi q_e , hız sabiti k_2 ve yarılanma süresi $t_{1/2}$ değerleri de Tablo 3.28’de yer almaktadır.

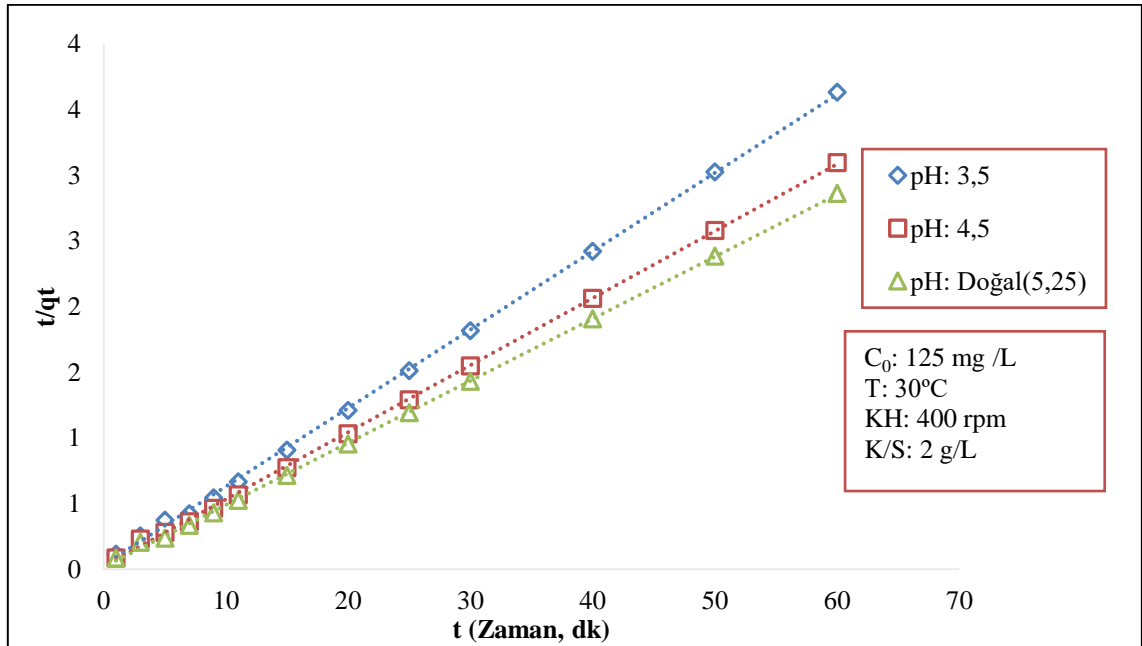
Tablo 3.28: MWCNT-COOH üzerine bakır adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.

T(°C)	pH	C ₀ (mg/L)	KH (rpm)	K/S (g/L)	Yalancı	İkinci	Yalancı İkinci Derece			Elovich	
					Birinci Derece R ²	Derece R ²	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/(mg.dk))	t _{1/2} (dk)	R ²
20	Doğal	125	300	2	0,197	0,174	0,999	19,80	0,277	0,18	0,593
30	Doğal	125	300	2	0,204	0,191	0,999	19,92	0,122	0,41	0,599
40	Doğal	125	300	2	0,292	0,218	0,999	20,00	0,088	0,57	0,701
50	Doğal	125	300	2	0,292	0,218	0,999	20,00	0,088	0,57	0,701
60	Doğal	125	300	2	0,292	0,218	0,999	20,00	0,088	0,57	0,701
30	3,5	125	300	2	0,295	0,244	0,999	16,75	0,106	0,56	0,708
30	4,5	125	300	2	0,251	0,153	0,999	19,61	0,115	0,44	0,660
30	Doğal	125	300	2	0,204	0,191	0,999	21,19	0,127	0,37	0,599
30	Doğal	75	300	2	0,16	0,149	1,000	19,42	0,500	0,10	0,562
30	Doğal	100	300	2	0,16	0,149	1,000	20,70	0,507	0,10	0,562
30	Doğal	125	300	2	0,205	0,195	0,999	22,83	0,097	0,45	0,597
30	Doğal	150	300	2	0,292	0,218	0,999	24,39	0,098	0,42	0,701
30	Doğal	125	200	2	0,292	0,218	0,999	25,06	0,099	0,40	0,701
30	Doğal	125	300	2	0,292	0,218	0,999	25,06	0,099	0,40	0,701
30	Doğal	125	400	2	0,305	0,284	0,999	25,19	0,063	0,63	0,692
30	Doğal	125	200	2	0,204	0,191	0,999	21,19	0,127	0,37	0,599
30	Doğal	125	200	3	0,127	0,175	1,000	15,06	0,980	0,07	0,593
30	Doğal	125	200	4	0,025	0,175	1,000	14,47	1,364	0,05	0,593
30	Doğal	125	200	5	0,106	0,191	1,000	13,48	1,966	0,04	0,599

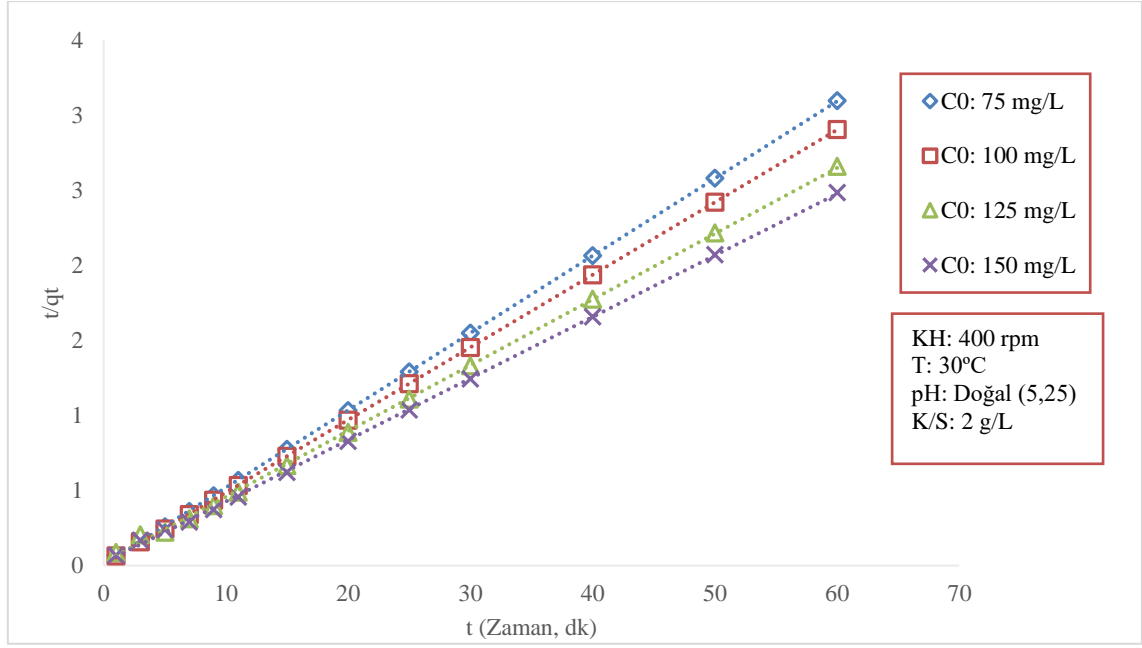
Tablo 3.28’de yer alan kinetik modellere ait R² değerleri karşılaştırıldığında MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür. Farklı sıcaklık, pH, Başlangıç Bakır konsantrasyonu, KH ve K/S oranı şartları için t’ye karşı t/qt değerleri Şekil 3.94-Şekil 3.98 arasında verilmiştir.



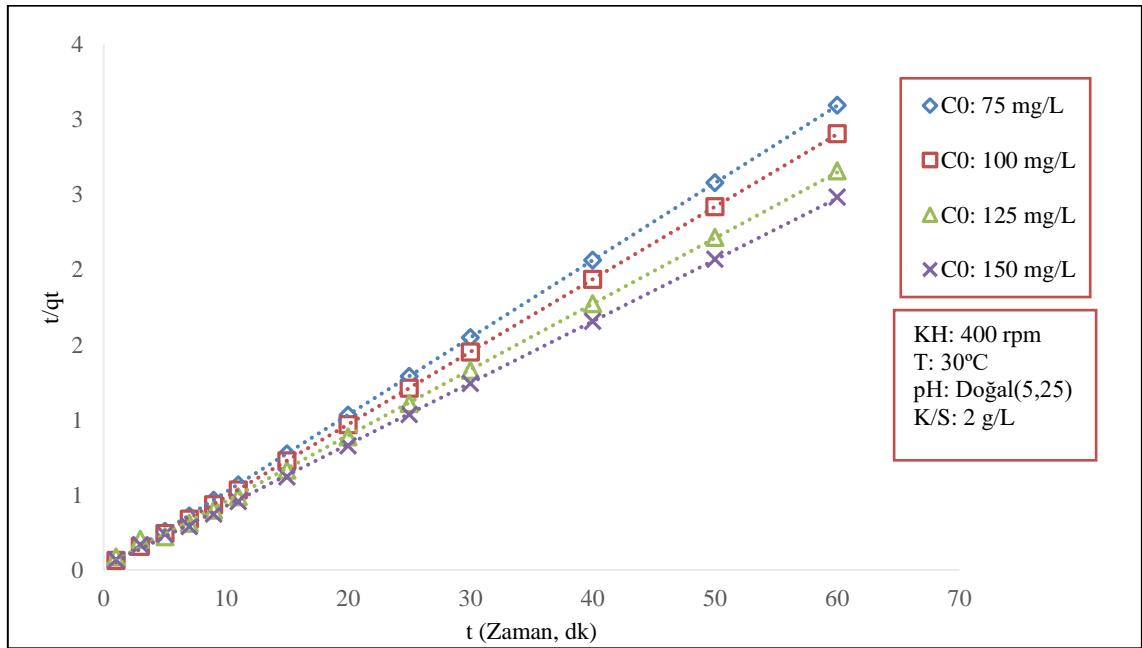
Şekil 3.94: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



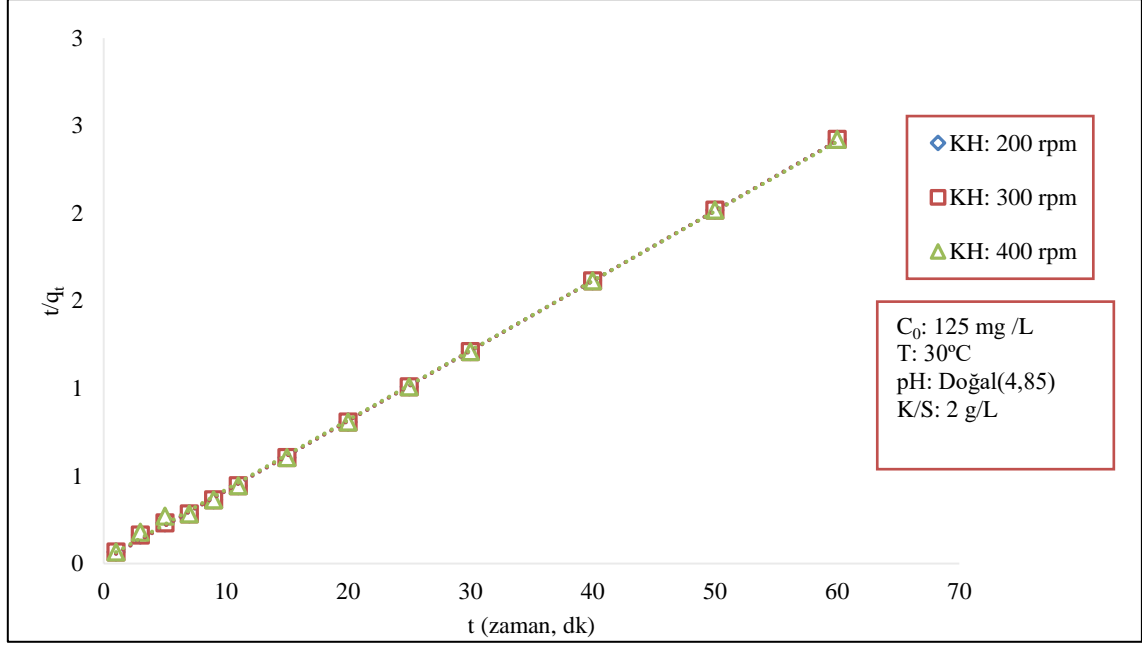
Şekil 3.95: Farklı pH'larda MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.96: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

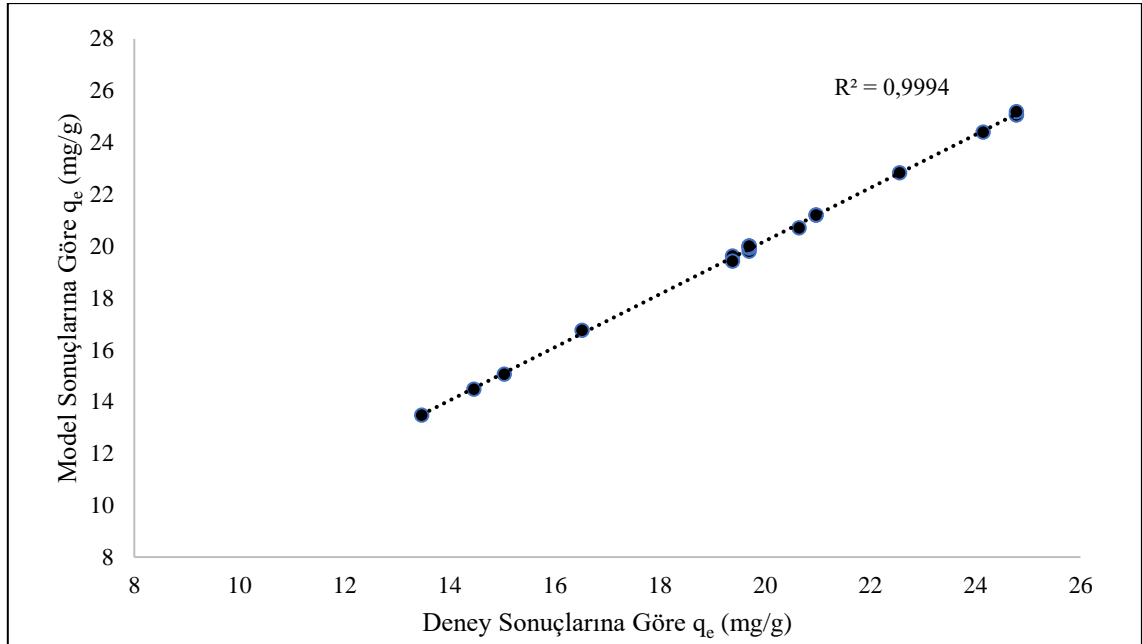


Şekil 3.97: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.98: Farklı K/S oranlarında MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model için modelin verdiği q_e değerleri ile deney sonuçlarından hesaplanan q_e değerlerinin uyumluluğunu görmek amacıyla grafik çizilmiş Şekil 3.99'da verilmiştir. Modelin R^2 değeri 0,9994 bulunmuştur, bu değer deney ve model sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğunu ifade etmektedir.

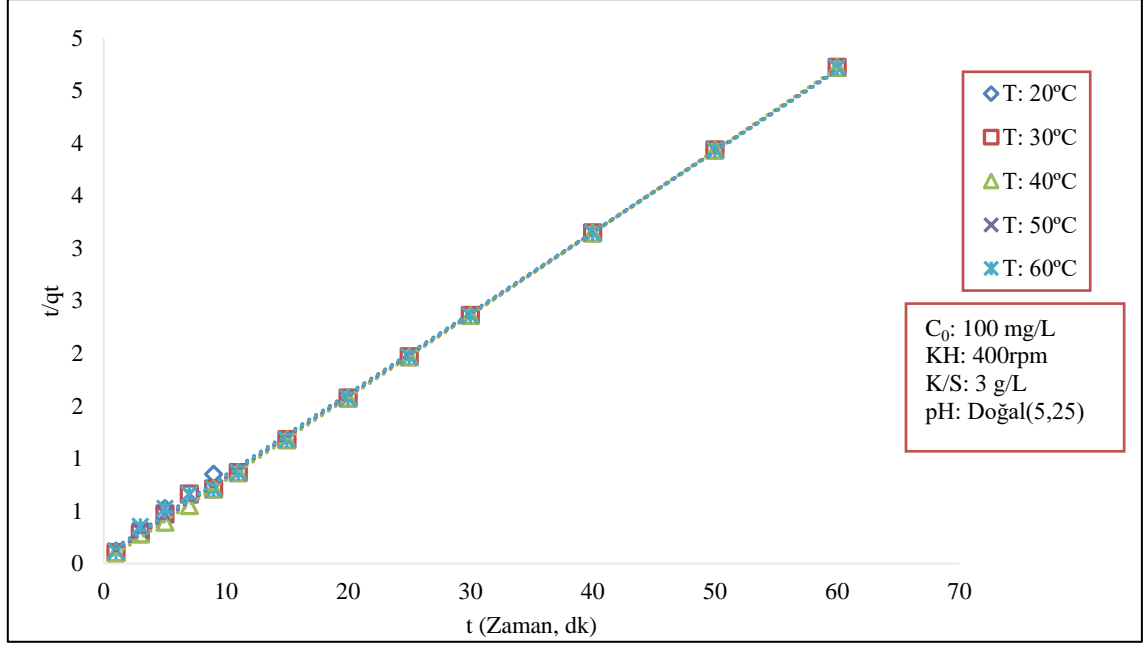


Şekil 3.99: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.

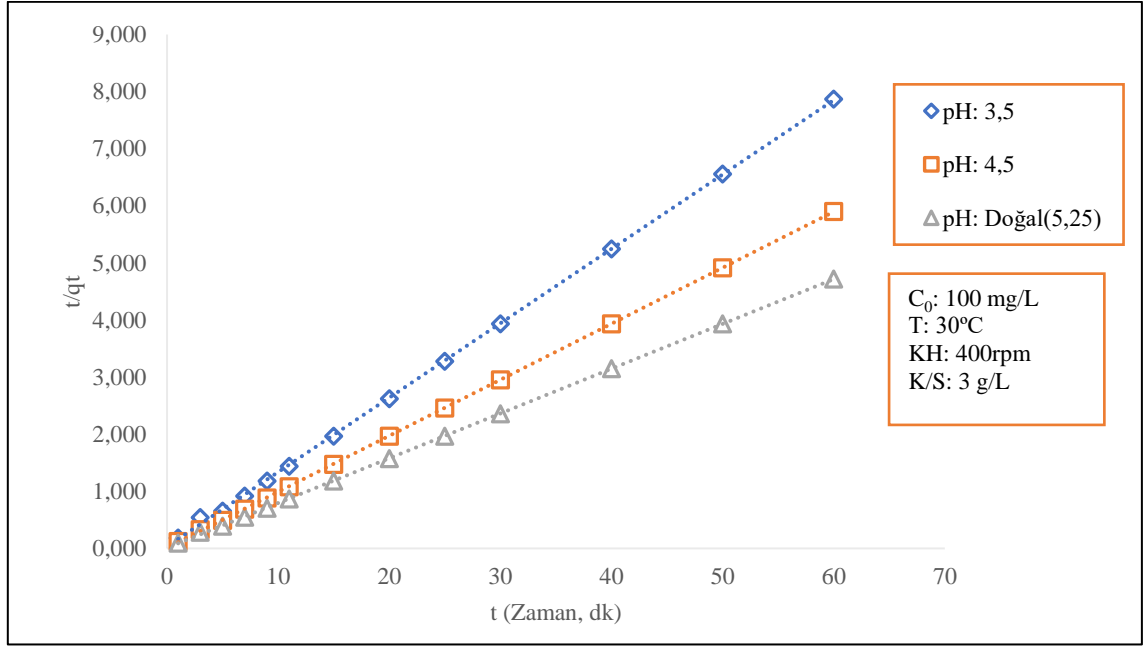
Kinetik modellerin korelasyon katsayıları Tablo 3.29’da verilmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model için çizilen grafiklerden hesaplanan adsorpsiyon denge kapasitesi q_e , hız sabiti k_2 ve yarılanma süresi $t_{1/2}$ değerleri de Tablo 3.29’da yer almaktadır. Bu değerlere göre MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunun Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele uyum sağladığı görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model için sıcaklık, pH, başlangıç MV konsantrasyonu, KH ve K/S oranı parametrelerine ait t’ye karşı t/qt verilerinin grafikleri Şekil 3.100-Şekil 3.104 arasında verilmektedir.

Tablo 3.29: MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonu için kinetik modeller ve hesaplanan değerler.

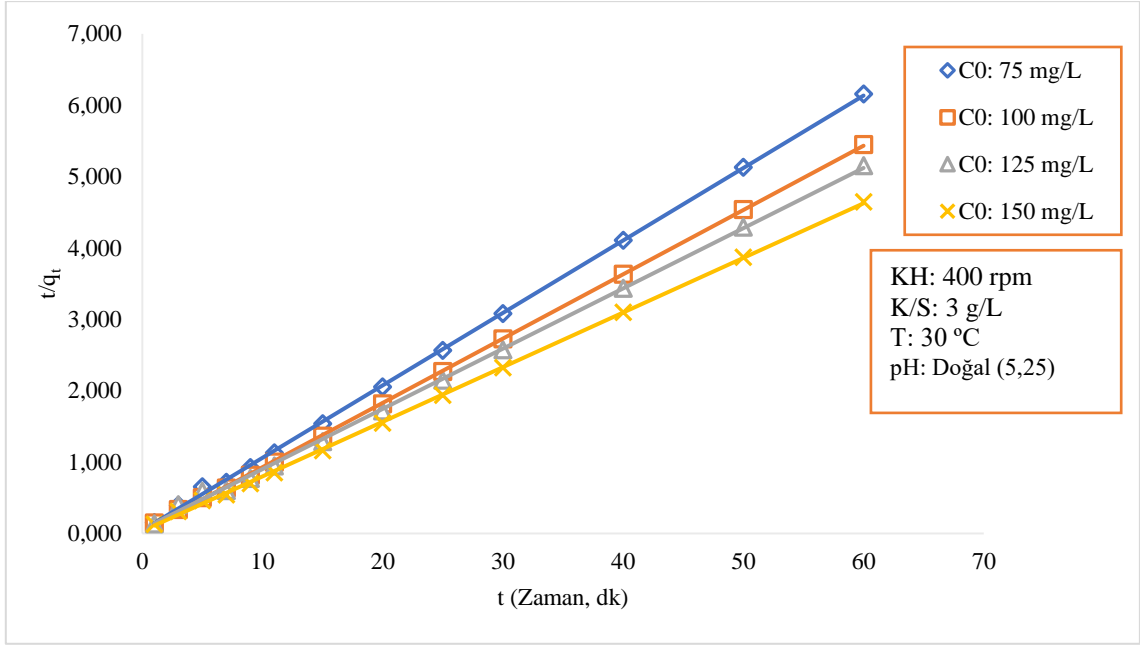
T (°C)	pH	C ₀ (mg/L)	KH (rpm)	K/S (g/L)	Yalancı	İkinci	Yalancı İkinci Derece			Elovich	
					Birinci Derece R ²	Derece R ²	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/(mg.dk))	t _{1/2} (dk)	R ²
20	Doğal	100	400	3	0,492	0,412	0,999	13,00	0,077	1,00	0,827
30	Doğal	100	400	3	0,394	0,375	0,999	12,87	0,147	0,53	0,753
40	Doğal	100	400	3	0,198	0,191	0,999	12,76	0,488	0,16	0,599
50	Doğal	100	400	3	0,384	0,383	0,999	12,90	0,123	0,63	0,784
60	Doğal	100	400	3	0,393	0,383	0,999	12,97	0,093	0,83	0,749
30	3,5	100	400	3	0,204	0,204	0,999	7,67	0,495	0,26	0,564
30	4,5	100	400	3	0,12	0,175	1	10,19	0,934	0,10	0,593
30	Doğal	100	400	3	0,204	0,204	0,999	12,76	0,574	0,14	0,564
30	Doğal	75	400	3	0,181	0,275	0,999	9,85	0,226	0,45	0,697
30	Doğal	100	400	3	0,199	0,201	0,999	11,10	0,285	0,32	0,682
30	Doğal	125	400	3	0,304	0,289	0,999	11,85	0,121	0,70	0,667
30	Doğal	150	400	3	0,284	0,244	0,999	13,07	0,171	0,45	0,709
30	Doğal	100	200	3	0,104	0,104	0,999	12,32	0,868	0,09	0,419
30	Doğal	100	300	3	0,193	0,177	0,999	12,56	0,371	0,21	0,595
30	Doğal	100	400	3	0,401	0,401	0,999	12,87	0,154	0,51	0,664
30	Doğal	100	400	2	0,302	0,283	0,999	16,05	0,155	0,40	0,697
30	Doğal	100	400	3	0,123	0,235	0,999	12,77	0,441	0,18	0,662
30	Doğal	100	400	4	0,176	0,174	0,999	10,85	0,571	0,16	0,593
30	Doğal	100	400	5	0,254	0,247	0,999	10,00	0,283	0,35	0,674



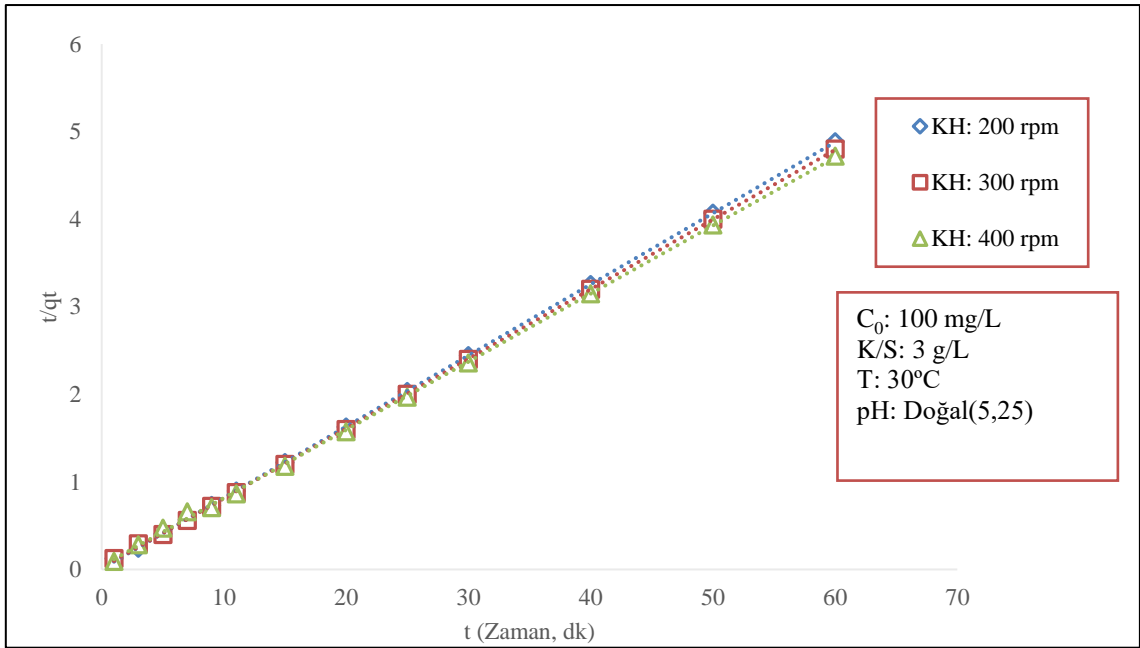
Şekil 3.100: Farklı sıcaklıklarda MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



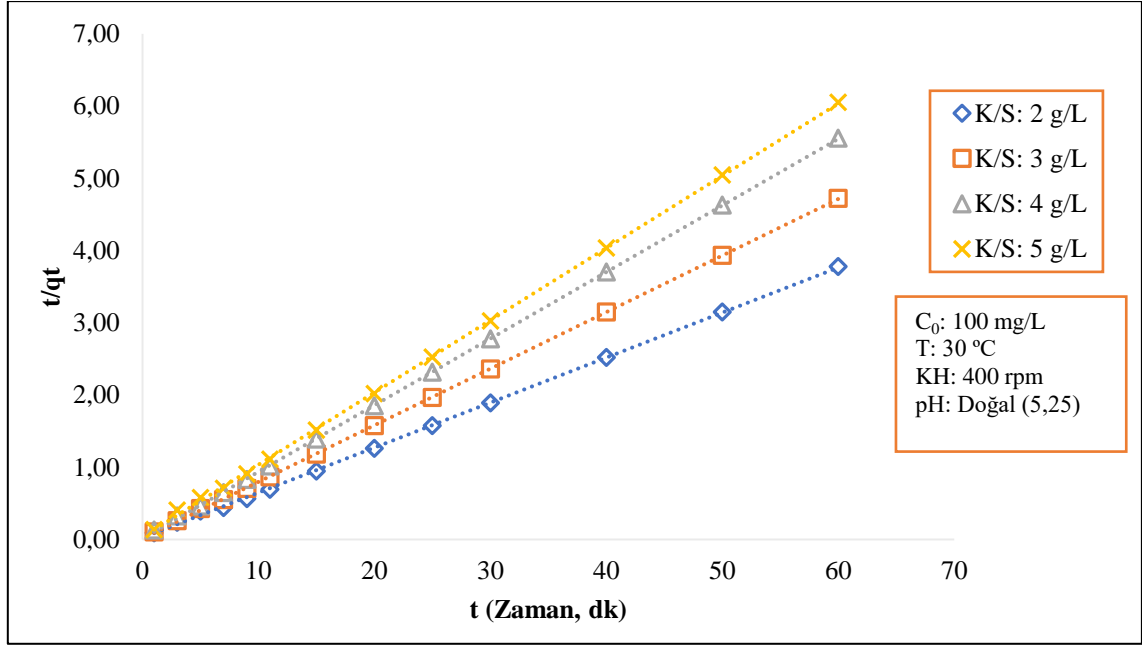
Şekil 3.101: Farklı pH'larda MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.102: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

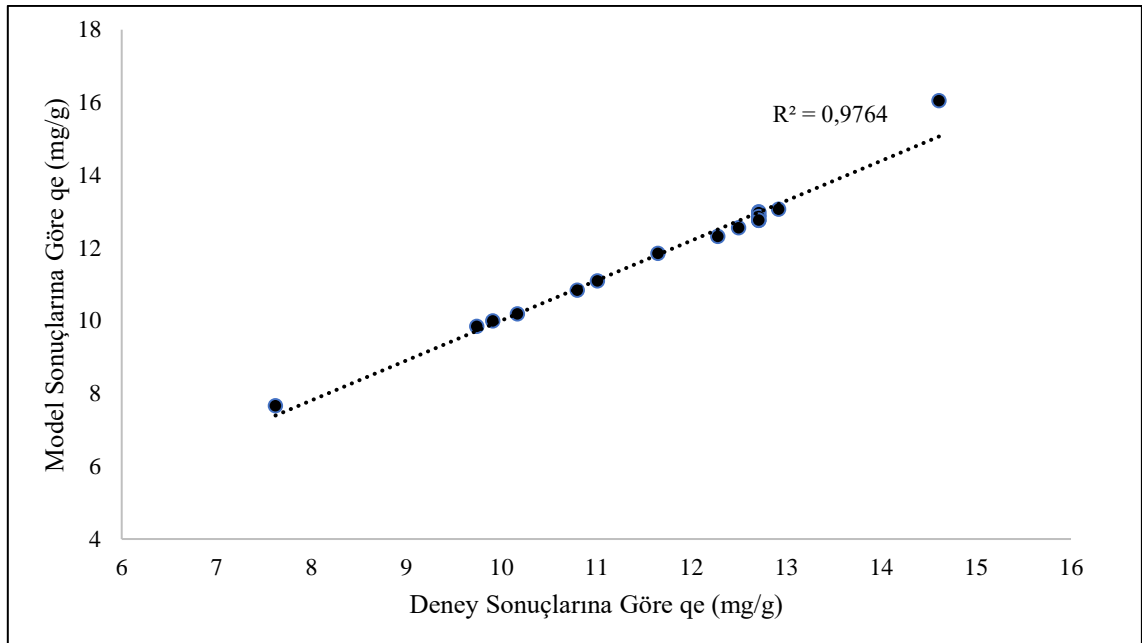


Şekil 3.103: Farklı karıştırma hızlarında MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.



Şekil 3.104: Farklı K/S oranlarında MWCNT-OH ile bakır giderimi için yalancı ikinci derece kinetik model.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modelden elde edilen q_e değerleri ile deney sonuçlarından hesaplanan q_e değerlerinin grafiği çizilmiş ve Şekil 3.105'te verilmiştir. R^2 değeri 0,9764 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.105: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modele göre deneysel q_e verilerinin model q_e verilerine uyumluluğu.

3.4.3.7 Bakır Adsorpsiyonu için Yarı Ampirik Kinetik Eşitlik

Bu bölümde bakır adsorpsiyonu için MWCNT-COOH ve MWCNT-OH'ın adsorbent olarak ele alındığı kinetik çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak adsorpsiyon parametrelerinin t/q_t üzerindeki etkisi yarı ampirik kinetik eşitliği üzerinden değerlendirilmiştir. Oluşturulan modelde bütün adsorpsiyon parametrelerinin t/q_t 'yi etkilediği varsayılarak Denklem (3.8)'de verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$t / q_t = a \times t^{X1} \times T^{X2} \times pH^{X3} \times C_0^{X4} \times KH^{X5} \times K / S^{X6} \quad (3.8)$$

Bu denklemde, X1, X2, X3, X4, X5, X6 katsayıları üstel değerleri gösterirken a ise denklem sabitini vermektedir. MWCNT-COOH ile bakır giderimi için yarı ampirik kinetik model parametrelerinin bulunması amacıyla kinetik çalışmalarındaki toplam 247 adet deney sonucu Statistica programı kullanılarak analiz edilmiş ve R^2 değerinin 0,99 olduğu görülmüştür. Elde edilen katsayıları ile oluşturulan t/q_t eşitliği Denklem (3.9)'da verilmiştir.

$$t / q_t = 0,0334 \times t^{0,4967} \times T^{0,4967} \times pH^{-0,5666} \times C_0^{-0,1808} \times KH^{0,3063} \times K / S^{0,5190} \quad (3.9)$$

MWCNT-OH ile bakır giderimi için yarı ampirik kinetik modelindeki parametrelerin bulunması amacıyla kinetik çalışmalarındaki toplam 247 adet deney sonucu Statistica programı kullanılarak analiz edilmiş ve R^2 değerinin 0,996 olduğu görülmüştür. Elde edilen katsayılar ile oluşturulan t/q_t eşitliği Denklem (3.10)'da verilmiştir.

$$t / q_t = 1,3736 \times t^{0,4950} \times T^{0,4950} \times pH^{-1,1555} \times C_0^{-0,3268} \times KH^{0,0246} \times K / S^{0,4495} \quad (3.10)$$

3.4.4 Optimizasyon

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonunun modellenmesi ve optimizasyonu için YYY ve YSA yöntemleri kullanılmıştır. YYY'nin MKT yöntemi ile deney tasarımı yapılarak model denklemleri elde edilmiş, aynı deney tasarımı kullanılarak YSA modeli de oluşturulmuştur. Her iki model üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılarak, maksimum bakır giderim verimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi hedeflenmiştir.

3.4.4.1 YYY Çalışmaları

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonun optimizasyonunda, bağımsız parametreler ve seviyeleri, K/S (1-2-3 g/L), başlangıç bakır konsantrasyonu (25-50-75 mg/L), sıcaklık (20-30-40 °C) ve KH (100-200-300 rpm) olarak belirlenmiştir. 30 dk olarak belirlenen denge süresinde tasarımda belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiş bakır giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. YYY çalışmaları MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için ayrı ayrı yürütülmüştür.

a) MWCNT-COOH ile Bakır Adsorpsiyonu

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyon çalışmalarında deney tasarımı ve deney sonuçlarına göre hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.30'da verilmiştir.

Tablo 3.30: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.

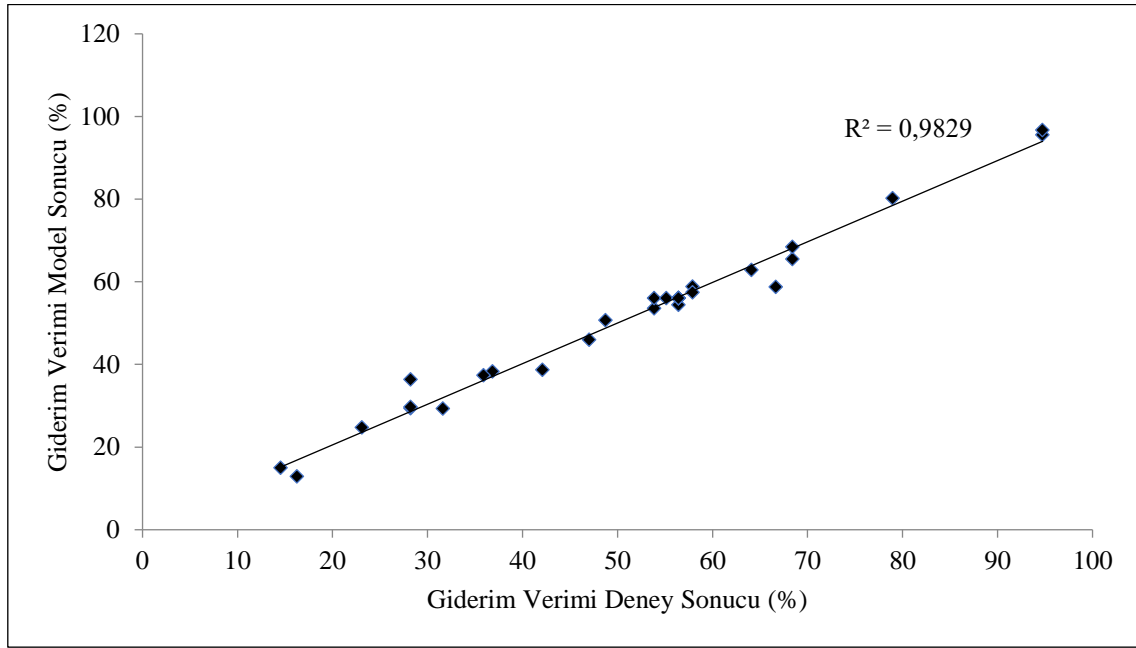
Deney No	K/S (g/L)	Bakır Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)	Giderim Verimi (%)		q _e (mg/g)	
					Deney Sonucu	Model Sonucu	Deney Sonucu	Model Sonucu
1	1	25	20	100	36,84	38,34	8,90	9,06
2	3	25	20	100	68,42	65,55	5,51	4,78
3	1	75	20	100	16,24	12,90	12,07	11,64
4	3	75	20	100	23,08	24,74	5,72	6,08
5	1	25	40	100	42,11	38,74	10,17	8,94
6	3	25	40	100	68,42	68,48	5,51	5,51
7	1	75	40	100	14,53	14,98	10,80	11,73
8	3	75	40	100	31,62	29,34	7,84	7,02
9	1	25	20	300	57,89	58,84	13,98	14,38
10	3	25	20	300	94,74	95,55	7,62	7,13
11	1	75	20	300	28,21	29,41	20,97	21,40
12	3	75	20	300	48,72	50,75	12,07	12,88
13	1	25	40	300	57,89	57,49	13,98	14,05
14	3	25	40	300	94,74	96,74	7,62	7,65
15	1	75	40	300	28,21	29,74	20,97	21,28
16	3	75	40	300	53,85	53,61	13,34	13,61
17	1	50	30	200	35,90	37,38	17,79	17,14
18	3	50	30	200	64,10	62,92	10,59	11,17
19	2	25	30	200	78,95	80,27	9,53	11,33
20	2	75	30	200	47,01	45,98	17,47	15,60
21	2	50	20	200	56,41	54,46	13,98	13,47
22	2	50	40	200	53,85	56,09	13,34	13,78
23	2	50	30	100	28,21	36,39	6,99	8,74
24	2	50	30	300	66,67	58,77	16,52	14,70
25	2	50	30	200	56,41	56,10	13,98	13,96
26	2	50	30	200	56,41	56,10	13,98	13,96
27	2	50	30	200	56,41	56,10	13,98	13,96
28	2	50	30	200	56,41	56,10	13,98	13,96
29	2	50	30	200	55,13	56,10	13,66	13,96
30	2	50	30	200	56,41	56,10	13,98	13,96
31	2	50	30	200	56,41	56,10	13,98	13,96

- **Giderim Verimi**

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için R² değeri 0,9829 olarak bulunmuştur. Giderim verimi için modelden türetilen eşitlik Denklem (3.11)'de verilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla istenilen değişkenler girilerek, deneyler yapılmadan giderim verimi değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned}
GiderimVerimi(\%) = & -3,4 + 37,63A - 1,472B + 0,45C \\
& + 0,4382D - 5,95A * A + 0,01124B * B - 0,0083C * C \\
& - 0,000852D * D - 0,1537A * B + 0,0633A * C + 0,02376A * D \\
& + 0,00168B * C - 0,000399B * D - 0,000436C * D
\end{aligned}
\tag{3.11}$$

Giderim verimi (%) deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğu Şekil 3.106'da görülmektedir.



Şekil 3.106: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

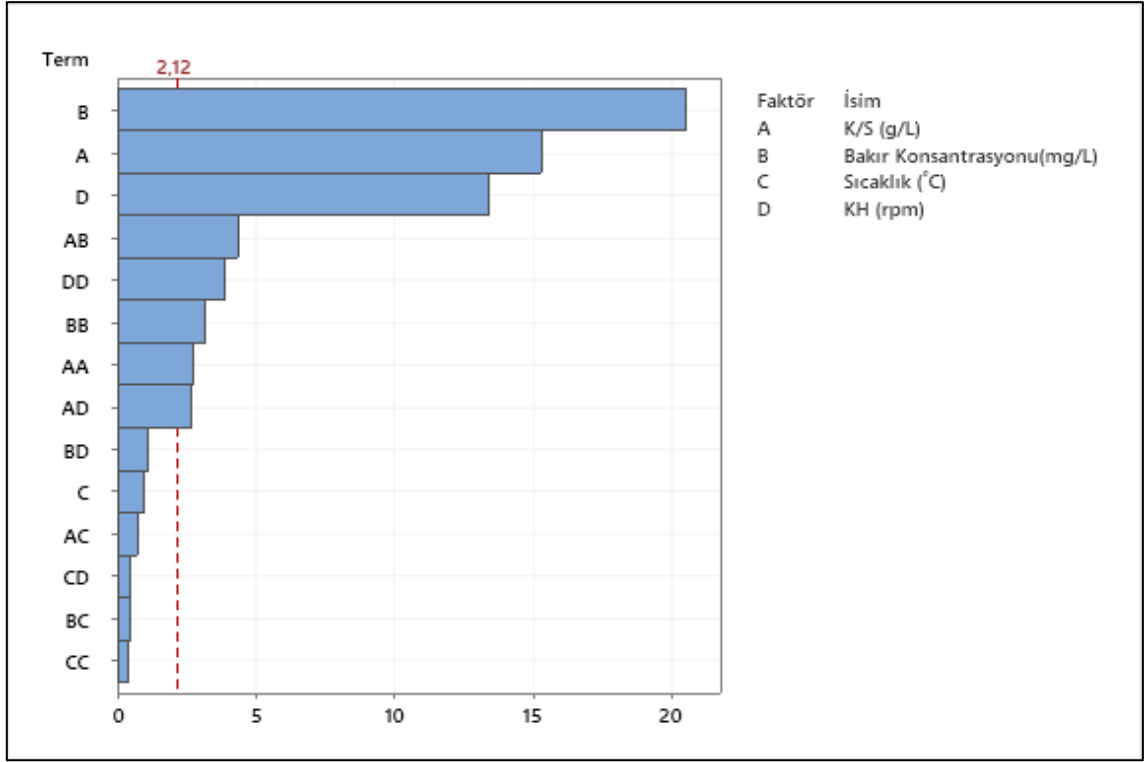
MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin giderim verimi (%) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.31'de verilmiştir.

Tablo 3.31: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	p<0,05
Model	14	11541,7	824,41	65,67	0,000	Anlamlı
Lineer	4	10490,8	2622,7	208,9	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	2935,6	2935,56	233,82	0,000	Anlamlı
Bakır Kons. (mg/L)	1	5289	5288,96	421,27	0,000	Anlamlı
Sıcaklık(°C)	1	11,9	11,95	0,95	0,344	
KH (rpm)	1	2254,3	2254,33	179,56	0,000	Anlamlı
Kuadratik	4	696,1	174,02	13,86	0,000	Anlamlı
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	92	92,02	7,33	0,016	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)*Bakır Kons.(mg/L)	1	128	128,02	10,2	0,006	Anlamlı
Sıcaklık(°C)*Sıcaklık(°C)	1	1,8	1,77	0,14	0,712	
KH (rpm)*KH (rpm)	1	188,3	188,32	15	0,001	Anlamlı
İkili faktör etkileşimi	6	354,8	59,14	4,71	0,006	Anlamlı
K/S (g/L)*Bakır Kons.(mg/L)	1	236,3	236,34	18,82	0,001	Anlamlı
K/S (g/L)*Sıcaklık(°C)	1	6,4	6,4	0,51	0,485	
K/S (g/L)*KH (rpm)	1	90,3	90,31	7,19	0,016	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)* Sıcaklık (°C)	1	2,8	2,81	0,22	0,643	
Bakır Kons.(mg/L)* KH (rpm)	1	15,9	15,94	1,27	0,276	
Sıcaklık(°C)*KH (rpm)	1	3	3,04	0,24	0,629	

Tablo 3.31’de verilen p (p<0,05) değerlerine bakılarak MWCNT-COOH üzerine bakır adsorpsiyonunda model, K/S oranı, bakır konsantrasyonu ve KH’nın anlamlı olduğu, ikili parametrelerden ise K/S*K/S, Bakır Konsantrasyonu*Bakır Konsantrasyonu, KH*KH, K/S*Bakır Konsantrasyonu ve K/S*KH’nın etkili olduğu görülmektedir.

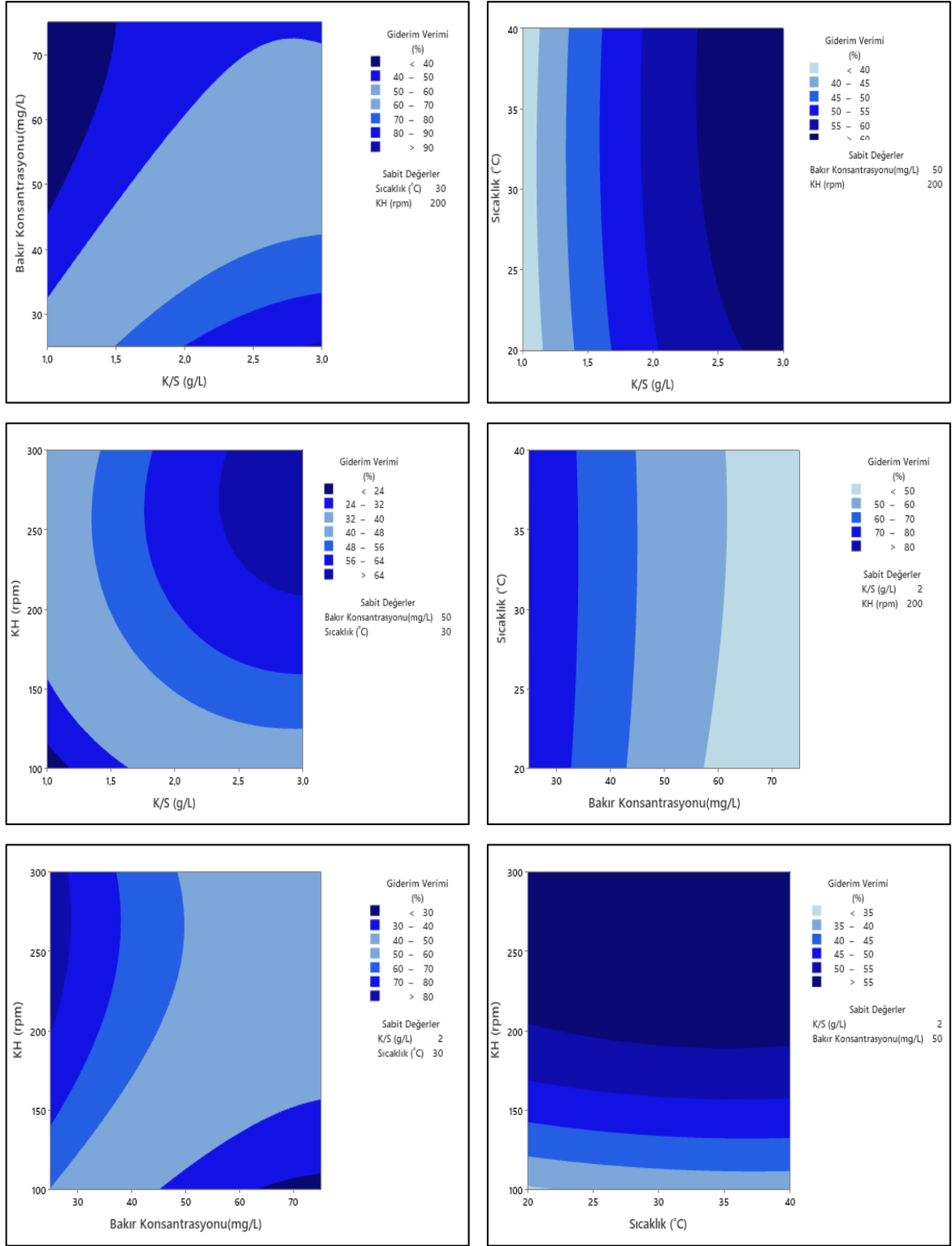
Giderim verimi üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.107’de verilmiştir.



Şekil 3.107: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için etkili faktörlerin önem sıralaması.

Şekil 3.107’de MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e üzerinde en etkili faktörlerin sıralamasının Bakır Konsantrasyonu, K/S oranı ve KH şeklinde olduğu görülmektedir.

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi üzerine iki parametre sabit tutulduğunda, diğer iki parametrenin etkisinin verildiği contour grafikler Şekil 3.108’de verilmiştir. Contour grafikler, K/S oranı (2 g/L), Bakır Konsantrasyonu (50 mg/L), Sıcaklık (30°C) ve KH (200 rpm) sabit şartları altında ikili parametrelerin giderim verimi üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir. Giderim veriminin istenen oranda olması için gereken şartlar grafikler üzerinden seçilerek uygulanabilir.



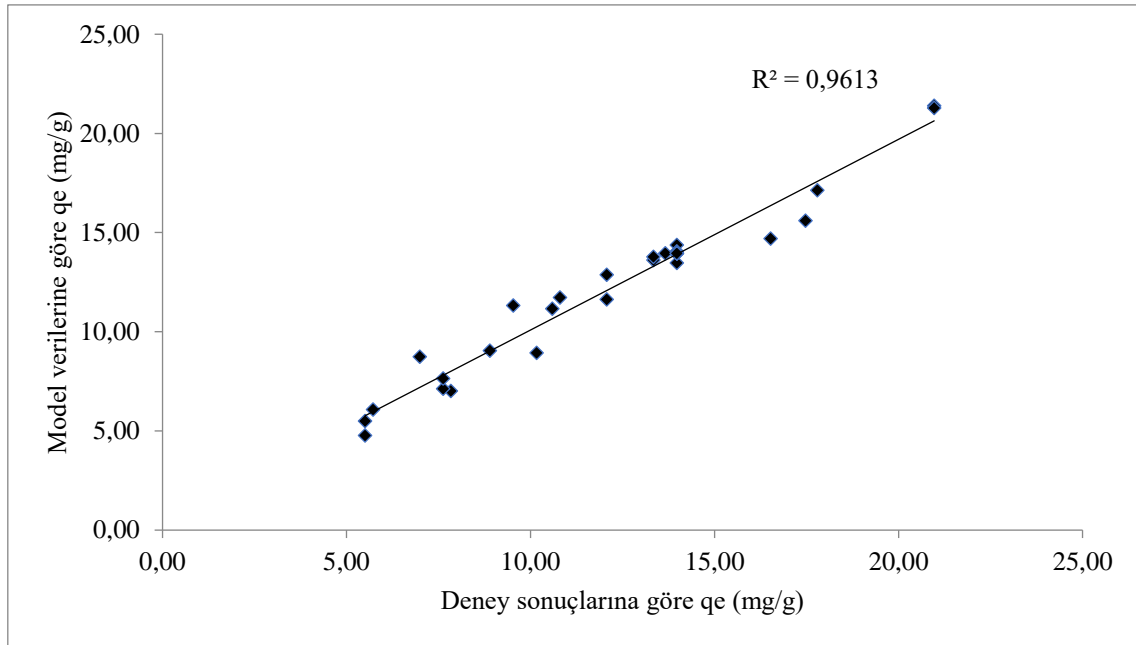
Şekil 3.108: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.

- **Adsorpsiyon Kapasitesi (q_e)**

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda, q_e değeri için R^2 değeri 0,9613 bulunmuş ve modelden türetilen eşitlik Denklem (3.12)'de verilmiştir. Elde edilen eşitlik kullanılarak deneyler yapılmadan farklı şartlar için q_e değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned} q_e = & -2,53 - 2,27A + 0,095B + 0,177C \\ & + 0,1138D + 0,19A * A - 0,00080B * B \\ & - 0,00339C * C - 0,000225D * D - 0,0127A * B \\ & + 0,0212A * C - 0,00741A * D + 0,00021B * C \\ & + 0,000445B * D - 0,000053C * D \end{aligned} \quad (3.12)$$

q_e deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğu Şekil 3.109'da görülmektedir.



Şekil 3.109: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

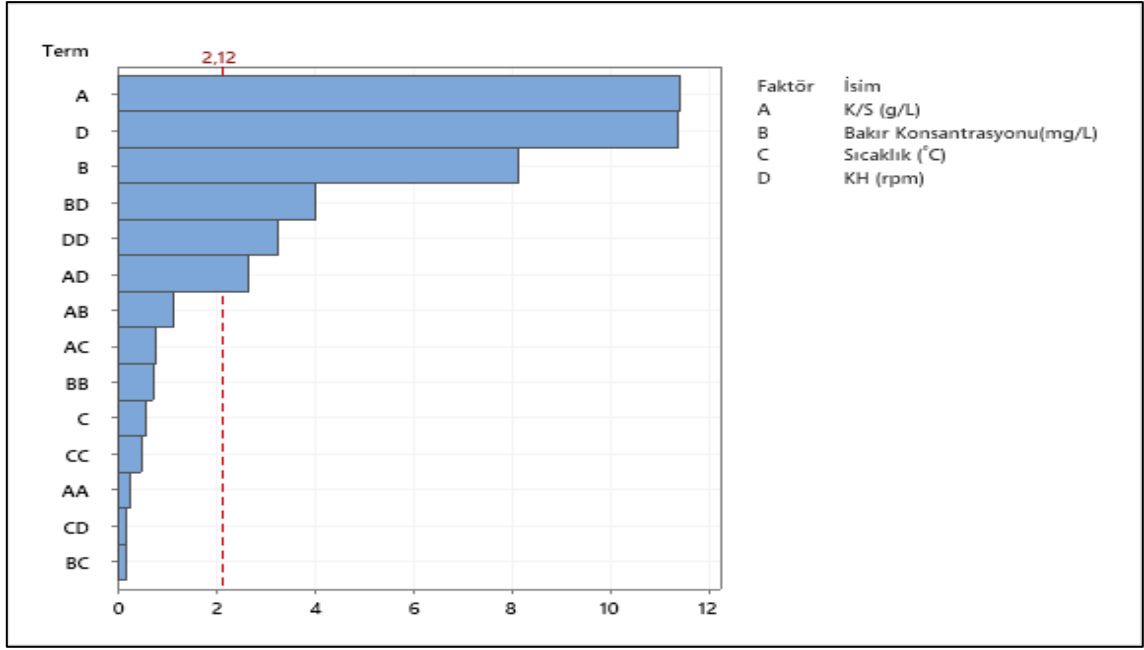
MVCNT-COOH üzerine bakır adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin q_e (mg/g) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.32'de verilmiştir.

Tablo 3.32: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	p<0,05
Model	14	491,157	35,083	28,40	0,000	Anlamlı
Lineer	4	402,827	100,707	81,51	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	160,785	160,785	130,14	0,000	Anlamlı
Bakır Kons. (mg/L)	1	82,098	82,098	66,45	0,000	Anlamlı
Sıcaklık(°C)	1	0,421	0,421	0,34	0,567	
KH (rpm)	1	159,522	159,522	129,12	0,000	Anlamlı
Kuadratik	4	57,333	14,333	11,60	0,000	Anlamlı
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	0,094	0,094	0,08	0,786	
Bakır Kons.(mg/L)*Bakır Kons. (mg/L)	1	0,644	0,644	0,52	0,481	
Sıcaklık(°C)*Sıcaklık(°C)	1	0,299	0,299	0,24	0,629	
KH (rpm)*KH (rpm)	1	13,087	13,087	10,59	0,005	Anlamlı
İkili faktör etkileşimi	6	30,998	5,166	4,18	0,010	Anlamlı
K/S (g/L)*Bakır Kons.(mg/L)	1	1,615	1,615	1,31	0,270	
K/S (g/L)*Sıcaklık(°C)	1	0,718	0,718	0,58	0,457	
K/S (g/L)*KH (rpm)	1	8,792	8,792	7,12	0,017	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)* Sıcaklık (°C)	1	0,045	0,045	0,04	0,851	
Bakır Kons.(mg/L)* KH (rpm)	1	19,783	19,783	16,01	0,001	Anlamlı
Sıcaklık(°C)*KH (rpm)	1	0,045	0,045	0,04	0,851	

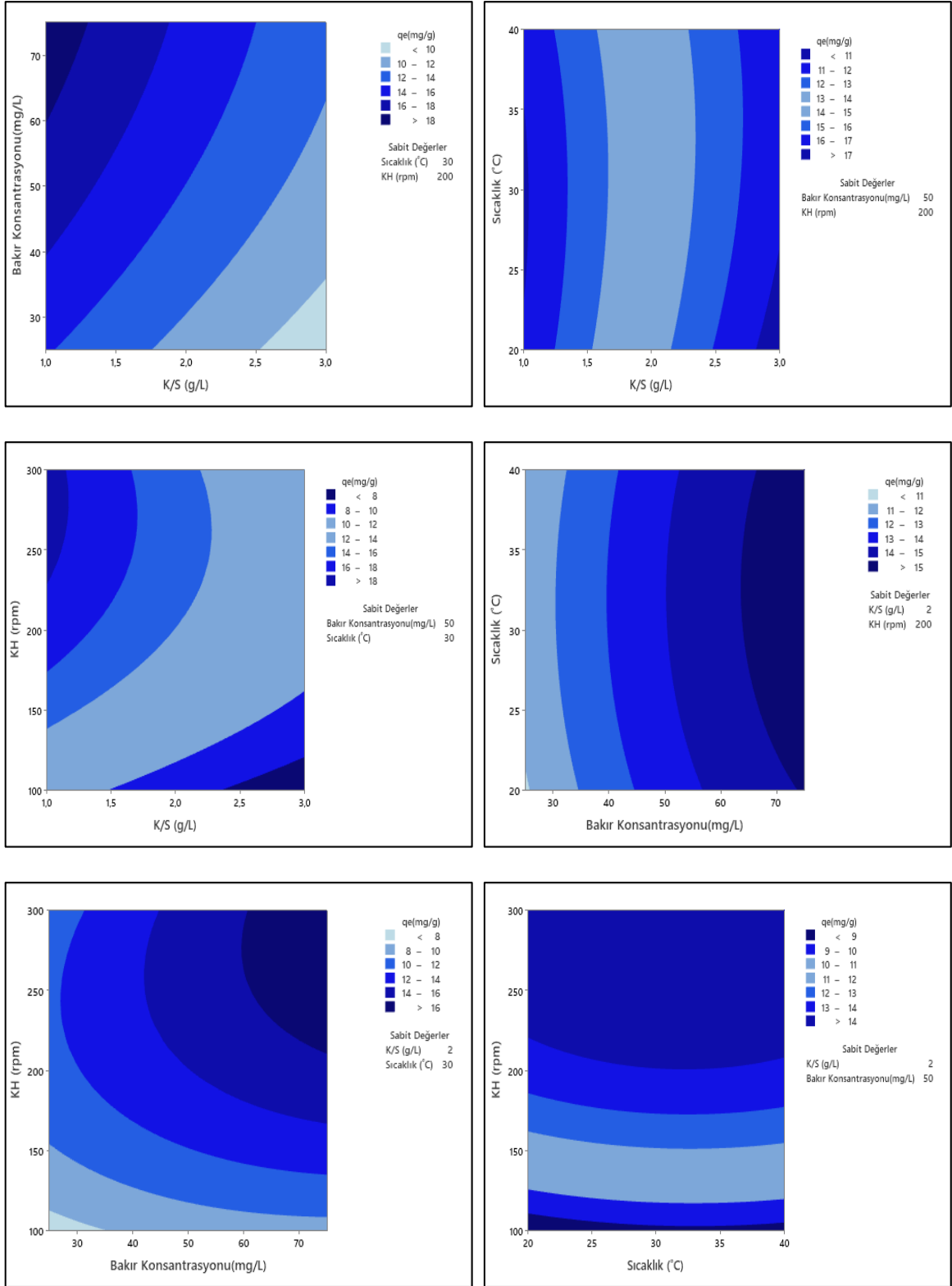
Tablo 3.32’de verilen p değerleri incelendiğinde MWCNT-COOH’ın bakır adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için modelin anlamlı olduğu ayrıca K/S, Bakır Konsantrasyonu ve KH ayrıca ikili parametrelerden KH*KH, K/S*KH ve Bakır Konsantrasyonu*KH’nın etkili parametreler olduğu görülmektedir.

q_e üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.110’da verilmektedir. Görüldüğü üzere en etkili faktörler sırasıyla K/S oranı, KH ve Bakır Konsantrasyonu’dur. Benzer bir şekilde adsorpsiyon yöntemi ile bakır gideriminin yapıldığı bir çalışmada ANOVA analizi yapmış ve sıcaklığın etkili bir parametre olmadığını tespit edilmiştir [227].



Şekil 3.110: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için ikili parametrelerin etkilerinin gösterildiği contour grafikleri Şekil 3.111’de verilmektedir. Contour grafikler, K/S oranı (2 g/L), Bakır Konsantrasyonu (50 mg/L), Sıcaklık (30°C) ve KH (200 rpm) sabit şartları altında ikili parametrenin q_e üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir. Grafiklerde en koyu renkli bölgeler kapasitenin en yüksek olduğu şartları göstermektedir.



Şekil 3.111: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.

b) MWCNT-OH ile Bakır Adsorpsiyonu

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon çalışmalarında deney tasarımı ve deney sonuçlarına göre hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.33'te verilmiştir.

Tablo 3.33: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.

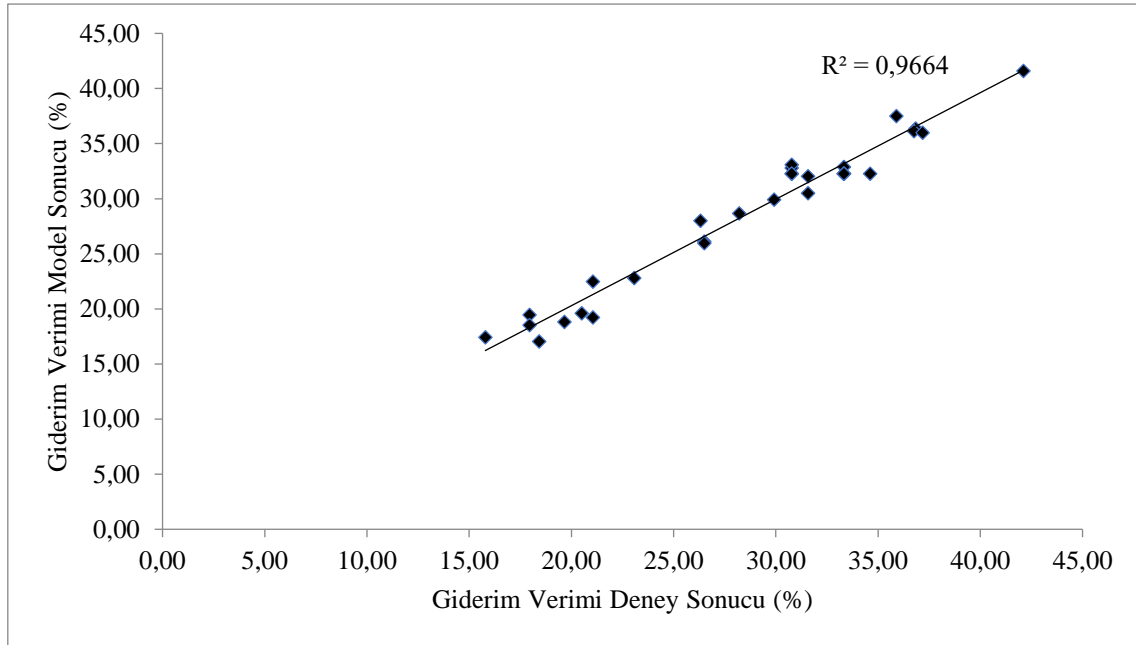
Deney No	K/S (g/L)	Bakır Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)	Giderim Verimi (%)		q_e (mg/g)	
					Deney Sonucu	Model Sonucu	Deney Sonucu	Model Sonucu
	A	B	C	D				
1	1	25	20	100	15,79	17,44	8,36	8,17
2	3	25	20	100	31,58	30,50	2,54	3,34
3	1	75	20	100	19,66	18,82	14,61	14,25
4	3	75	20	100	26,50	26,12	6,57	6,07
5	1	25	40	100	18,42	17,06	4,45	4,73
6	3	25	40	100	31,58	32,05	2,54	1,74
7	1	75	40	100	17,95	19,46	13,34	13,71
8	3	75	40	100	28,21	28,69	6,99	7,35
9	1	25	20	300	21,05	19,22	5,08	5,06
10	3	25	20	300	36,84	36,39	2,97	2,17
11	1	75	20	300	17,95	18,53	13,34	13,72
12	3	75	20	300	29,91	29,93	7,41	7,47
13	1	25	40	300	21,05	22,49	5,08	5,15
14	3	25	40	300	42,11	41,59	3,39	4,10
15	1	75	40	300	23,08	22,82	17,16	16,70
16	3	75	40	300	36,75	36,16	12,53	12,29
17	1	50	30	200	20,51	19,62	10,17	10,10
18	3	50	30	200	30,77	32,82	5,08	5,48
19	2	25	30	200	26,32	28,00	3,18	3,11
20	2	75	30	200	26,50	25,97	9,85	10,25
21	2	50	20	200	30,77	33,09	7,62	8,24
22	2	50	40	200	37,18	36,01	9,21	8,93
23	2	50	30	100	33,33	32,88	8,26	8,29
24	2	50	30	300	35,90	37,51	8,90	9,20
25	2	50	30	200	33,33	32,29	8,26	7,98
26	2	50	30	200	33,33	32,29	8,26	7,98
27	2	50	30	200	30,77	32,29	7,62	7,98
28	2	50	30	200	34,62	32,29	8,58	7,98
29	2	50	30	200	33,33	32,29	8,26	7,98
30	2	50	30	200	30,77	32,29	7,62	7,98
31	2	50	30	200	33,33	32,29	8,26	7,98

- **Giderim Verimi**

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için R^2 değeri 0,9664 olarak bulunmuştur. Giderim verimi için modelden türetilen eşitlik Denklem (3.13)'te verilmiştir. Bu eşitlik yardımıyla istenilen değişkenler girilerek, deneyler yapılmadan giderim verimi değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned} \text{GiderimVerimi}(\%) = & 4,77 + 30,25A + 0,935B - 1,542C \\ & - 0,1306D - 6,07A * A - 0,00849B * B + 0,0226C * C \\ & + 0,000290D * D - 0,0576A * B + 0,0485A * C \\ & + 0,01028A * D + 0,00102B * C - 0,000207B * D \\ & + 0,000912C * D \end{aligned} \quad (3.13)$$

Giderim verimi (%) deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafik Şekil 3.112'de yer almaktadır.



Şekil 3.112: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

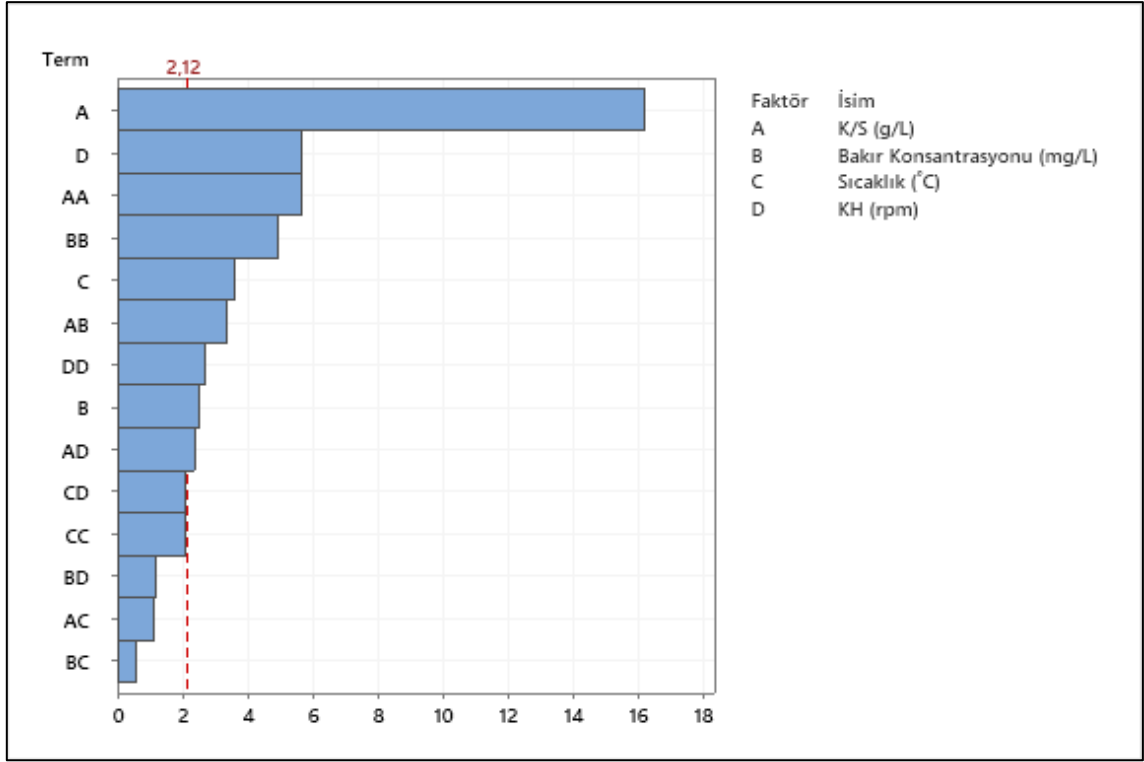
MVCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin giderim verimi (%) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.34'te verilmiştir.

Tablo 3.34: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	p<0,05
Model	14	1380,56	98,61	32,86	0,000	Anlamlı
Lineer	4	936,95	234,24	78,05	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	783,83	783,83	261,19	0,000	Anlamlı
Bakır Kons. (mg/L)	1	18,49	18,48	6,16	0,025	Anlamlı
Sıcaklık (°C)	1	38,34	38,34	12,78	0,003	Anlamlı
KH (rpm)	1	96,29	96,29	32,09	0,000	Anlamlı
Kuadratik	4	371,07	92,77	30,91	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*K/S (g/L)	1	95,64	95,63	31,87	0,000	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)*Bakır Kons.(mg/L)	1	73,06	73,06	24,34	0,000	Anlamlı
Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)	1	13,29	13,29	4,43	0,052	
KH (rpm)*KH (rpm)	1	21,88	21,88	7,29	0,016	Anlamlı
İkili parametre etkileşimi	6	72,54	12,09	4,03	0,012	Anlamlı
K/S (g/L)*Bakır Kons.(mg/L)	1	33,22	33,22	11,07	0,004	Anlamlı
K/S (g/L)*Sıcaklık (°C)	1	3,76	3,76	1,25	0,279	
K/S (g/L)*KH (rpm)	1	16,90	16,89	5,63	0,031	Anlamlı
Bakır Kons. (mg/L)* Sıcaklık (°C)	1	1,04	1,04	0,35	0,565	
Bakır Kons.(mg/L)* KH (rpm)	1	4,31	4,30	1,43	0,248	
Sıcaklık (°C)*KH (rpm)	1	13,32	13,32	4,44	0,051	

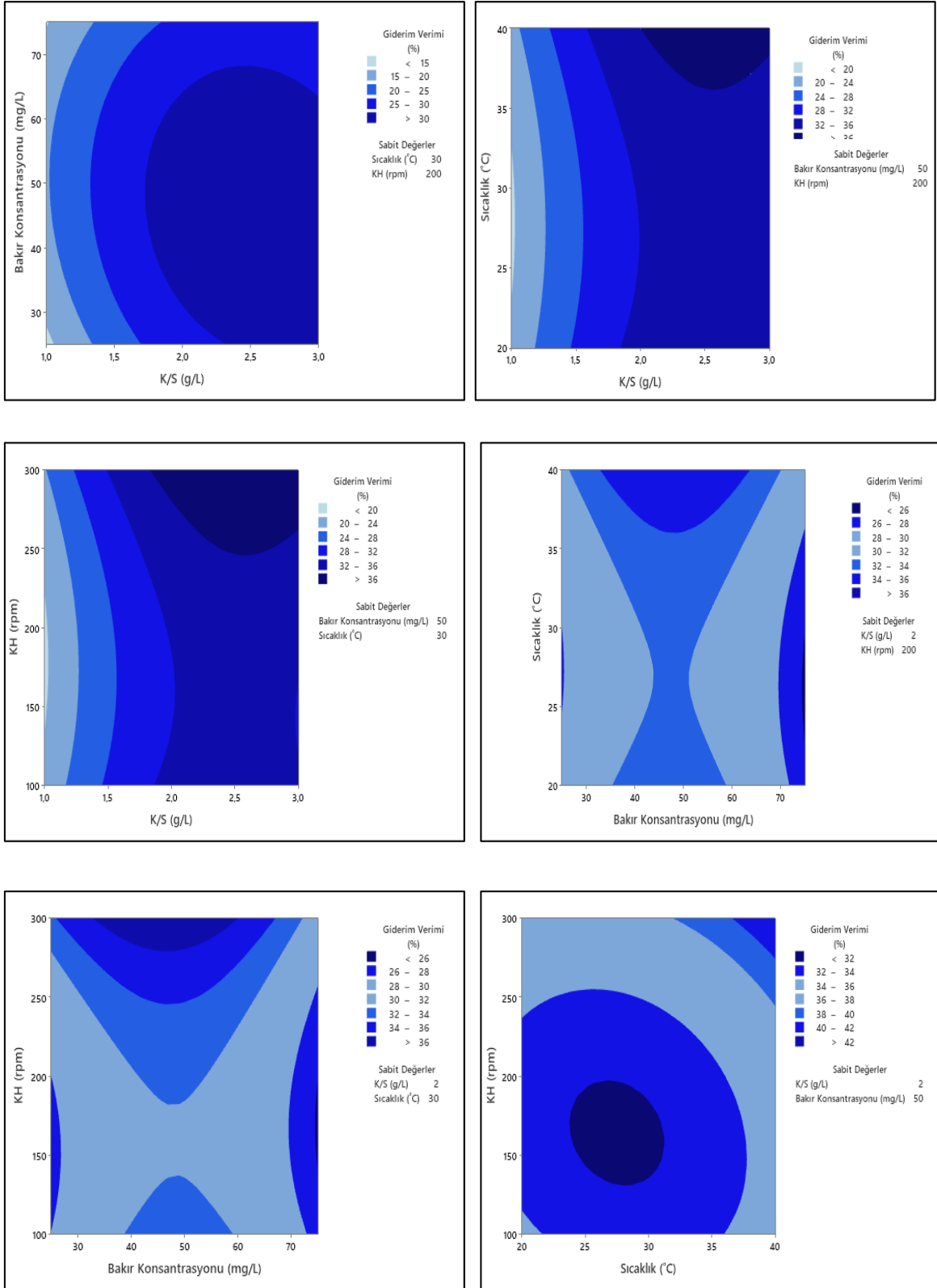
Tablo 3.34’te verilen p değerleri incelendiğinde MWCNT-OH üzerine bakır gideriminde modelin anlamlı olduğu ayrıca K/S, bakır konsantrasyonu, sıcaklık ve KH ile ikili parametrelerden K/S*K/S, Bakır Konsantrasyonu*Bakır Konsantrasyonu, KH*KH, K/S*Bakır Konsantrasyonu ve K/S*KH’in etkili parametreler olduğu görülmektedir.

Giderim verimi üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.113’te verilmiştir ve en etkili faktörlerin sırasıyla K/S ve KH olduğu görülmektedir.



Şekil 3.113: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için etkili faktörlerin önem sıralaması.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi üzerine iki parametre sabit tutulduğunda, diğer iki parametrenin etkisinin verildiği contour grafikler Şekil 3.114'te verilmiştir. Contour grafikler, K/S oranı (2 g/L), Bakır Konsantrasyonu (50 mg/L), Sıcaklık (30°C) ve KH (200 rpm) sabit şartları altında ikili parametrelerin giderim verimi üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir. Grafiklerden istenilen giderim verimi için ikili parametrelerin aralıkları seçilebilir.



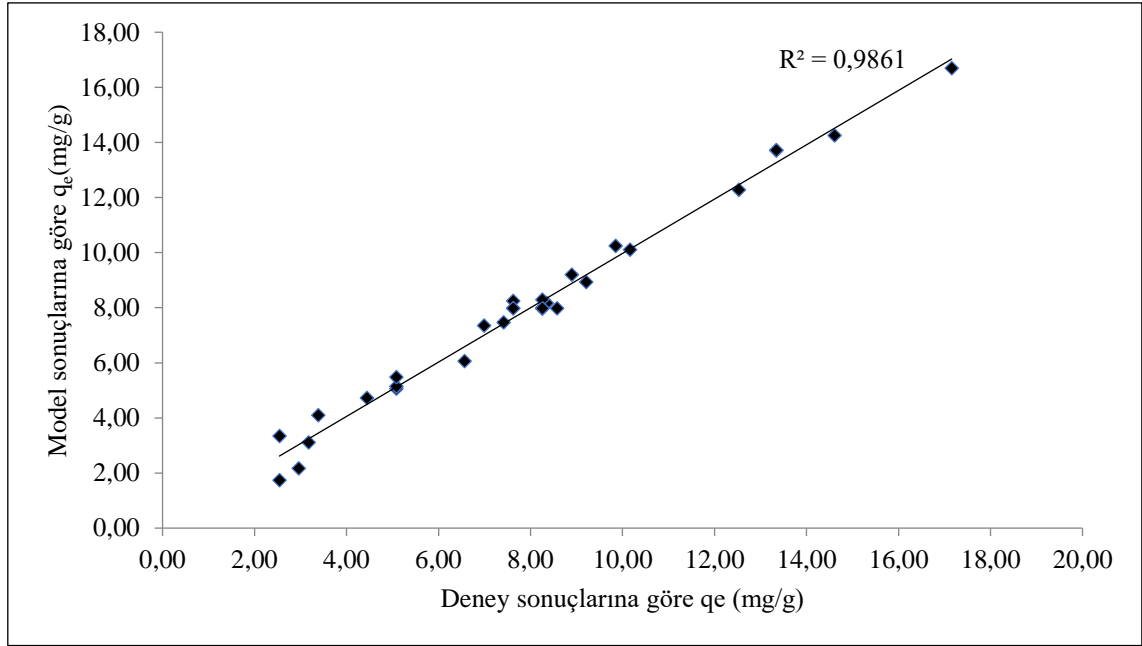
Şekil 3.114: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi (%) için contour grafikleri.

- **Adsorpsiyon Kapasitesi (q_e)**

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için R^2 değeri 0,9861 olarak bulunmuş, q_e değeri için modelden türetilen eşitlik Denklem (3.14)'te verilmiştir. Elde edilen eşitlik kullanılarak deneyler yapılmadan istenilen değişken koşulları girilerek, q_e değerleri hesaplanabilecektir.

$$\begin{aligned}
 q_e(\text{mg} / \text{g}) = & 19,69 - 2,24A + 0,2790B - 0,744C \\
 & - 0,0752D - 0,184A * A - 0,002074B * B \\
 & + 0,00610C * C + 0,000077D * D - 0,03356A * B \\
 & + 0,0458A * C + 0,00485A * D + 0,002892B * C \\
 & + 0,000257B * D + 0,000882C * D
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

q_e deney sonuçları ile modelden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafik Şekil 3.115'te yer almaktadır.



Şekil 3.115: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için deney ve model sonuçlarının uyumluluğu.

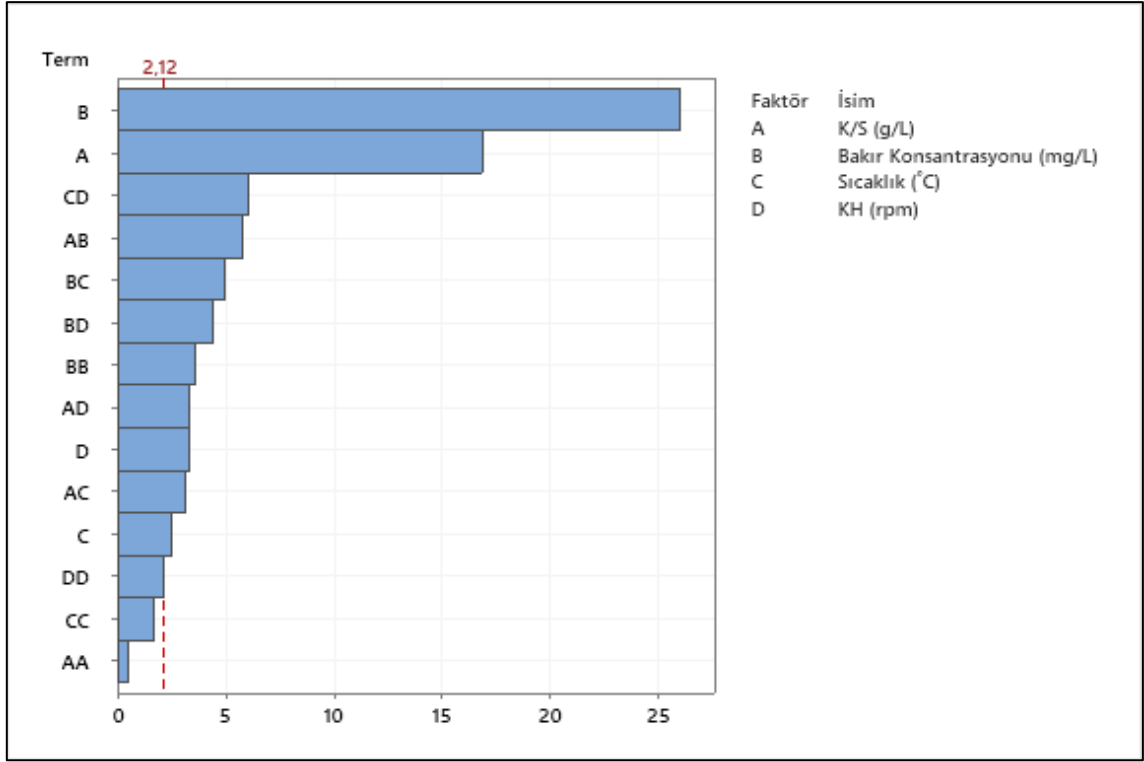
MVCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin q_e (mg/g) üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan ANOVA analizi sonuçları Tablo 3.35'te verilmiştir.

Tablo 3.35: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için ANOVA analizi.

	Serbestlik derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	$p < 0,05$
Model	14	382,225	27,302	80,81	0,000	Anlamlı
Lineer	4	331,004	82,751	244,93	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)	1	96,025	96,025	284,22	0,000	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)	1	229,119	229,119	678,15	0,000	Anlamlı
Sıcaklık(°C)	1	2,126	2,126	6,29	0,023	Anlamlı
KH (rpm)	1	3,734	3,734	11,05	0,004	Anlamlı
Kuadratik	4	5,413	1,353	4,01	0,019	Anlamlı
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	0,088	0,088	0,26	0,616	
Bakır Kons.(mg/L)*Bakır Kons. (mg/L)	1	4,361	4,361	12,91	0,002	Anlamlı
Sıcaklık (°C)*Sıcaklık (°C)	1	0,965	0,965	2,86	0,110	
KH (rpm)*KH (rpm)	1	1,533	1,533	4,54	0,050	
İkili parametre etkileşimi	6	45,808	7,635	22,6	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*Bakır Kons.(mg/L)	1	11,266	11,266	33,35	0,000	Anlamlı
K/S (g/L)*Sıcaklık (°C)	1	3,358	3,358	9,94	0,006	Anlamlı
K/S (g/L)*KH (rpm)	1	3,758	3,758	11,12	0,004	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)* Sıcaklık (°C)	1	8,361	8,361	24,75	0,000	Anlamlı
Bakır Kons.(mg/L)* KH (rpm)	1	6,625	6,625	19,61	0,000	Anlamlı
Sıcaklık(°C)*KH (rpm)	1	12,440	12,440	36,82	0,000	Anlamlı

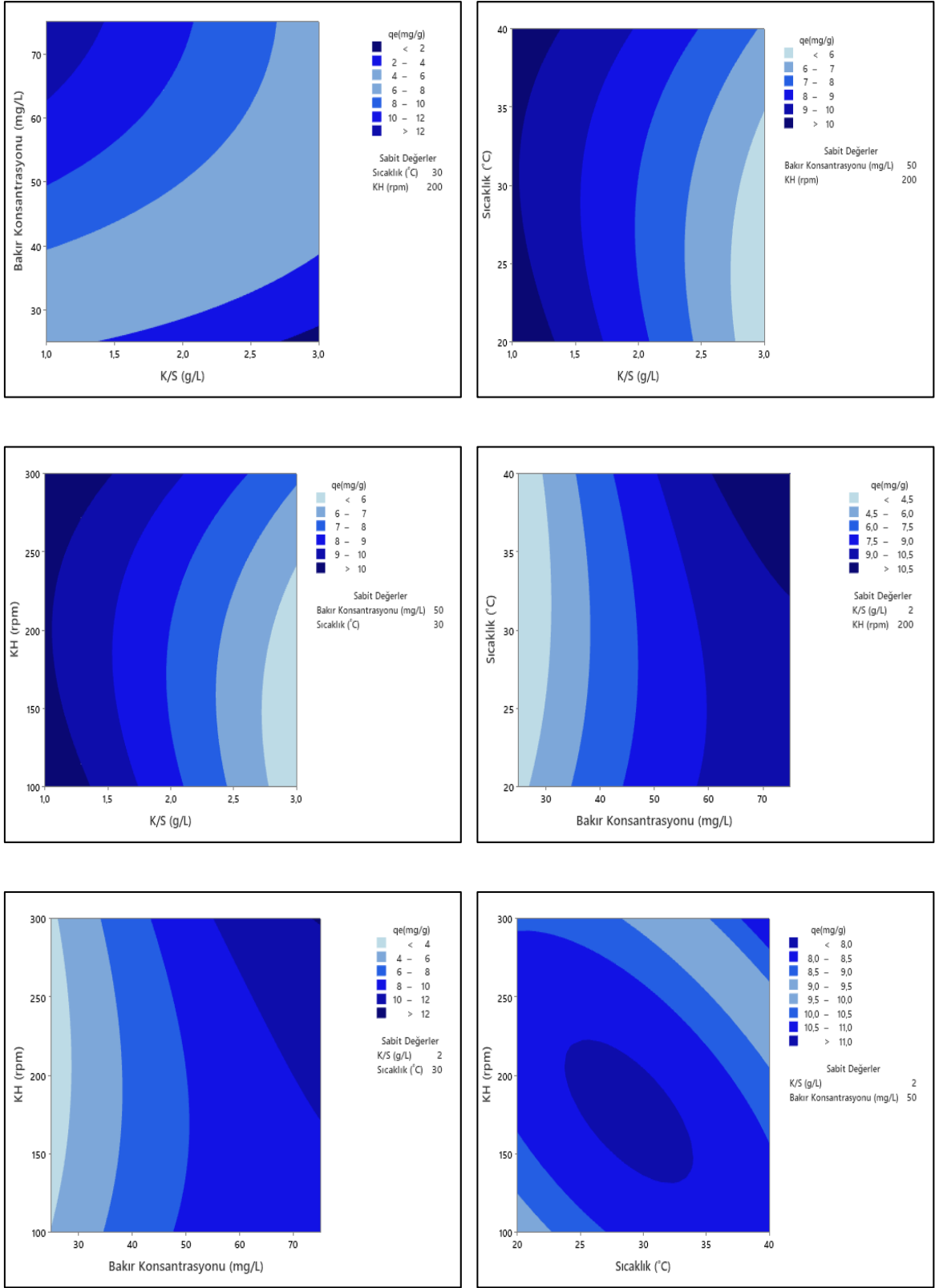
Tablo 3.35'te verilen p değerlerine bakılarak MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonunda modelin anlamlı olduğu ayrıca K/S oranı, bakır konsantrasyonu, sıcaklık ve KH ile ikili parametrelerden Bakır Konsantrasyonu*Bakır Konsantrasyonu, K/S*Bakır Konsantrasyonu, K/S*Sıcaklık, K/S*KH, Bakır Konsantrasyonu*Sıcaklık, Bakır Konsantrasyonu*KH, Sıcaklık*KH'nın etkili olduğu görülmektedir.

q_e üzerinde etkili olan parametrelerin, etkinlik derecelerine göre sıralaması Şekil 3.116'da verilmiş ve sırasıyla Bakır Konsantrasyonu ve K/S oranının en önemli faktörler olduğu görülmüştür.



Şekil 3.116: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için etkili faktörlerin önem sıralaması.

MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için iki parametre sabit tutulduğunda, diğer iki parametrenin etkisinin verildiği contour grafikler Şekil 3.117'de verilmiştir. Contour grafikler, K/S oranı (2 g/L), Bakır Konsantrasyonu (50 mg/L), Sıcaklık (30°C) ve KH (200 rpm) sabit şartları altında ikili parametrelerin q_e üzerinde etkisini görmek amacıyla çizilmiştir.



Şekil 3.117: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için contour grafikleri.

c) Optimizasyon

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda, YYY ile giderim verimini (%) maksimum yapan şartlar belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan üç tekrarlı deneylerin ortalama sonuçları Tablo 3.36’da verilmiştir.

Tablo 3.36: Bakır giderim verimi (%) için optimum şartlar ve sonuçlar.

Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YYY Model Giderim Verimi(%)	Deney Sonucu Giderim Verimi (%)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)		
MWCNT-COOH	3	25	34	284	92-100	97,28
MWCNT-OH	2,7	45	40	300	42,2-47,9	45,1

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda, YYY ile adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) maksimum yapan şartlar belirlenmiş ve bu şartlarda yapılan üç tekrarlı deneylerin ortalama sonuçları Tablo 3.37’de verilmiştir.

Tablo 3.37: Bakır adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) için optimum şartlar ve sonuçlar.

Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YYY Model q_e (mg/g)	Deney Sonucu q_e (mg/g)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)		
MWCNT-COOH	1	75	29	300	19,63-23,74	21,68
MWCNT-OH	1	75	40	300	15,7-17,7	16,7

Tablo 3.36 ve Tablo 3.37’de görüldüğü üzere YYY’ nin ön gördüğü model sonuçları ile deney sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların model ile uyum içinde olduğu ve kabul edilebilir sınır içerisinde olduğu görülmektedir.

YYY ile bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesi her iki adsorbent için literatür ile karşılaştırılarak Tablo 3.38’de verilmiştir.

Tablo 3.38: Farklı MWCNT'lerin maksimum bakır adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

Adsorbent	q_m (mg/g)	Literatür
s-MWCNT	43,16	[131]
CNT	26,41	[132]
m-MWCNT	38,91	[228]
MWCNT-COOH	21,68	Bu çalışma
MWCNT-OH	16,7	Bu çalışma

3.4.4.2 YSA Çalışmaları

YYY çalışmalarında olduğu gibi MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonun optimizasyonunda bağımsız parametreler ve seviyeleri, K/S (1-2-3 g/L), başlangıç bakır konsantrasyonu (100-150-200 mg/L), sıcaklık (20-30-40 °C) ve KH (100-200-300 rpm)'dir. 30 dk olarak belirlenen denge süresinde, tasarımda belirlenen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. YSA çalışmaları MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için ayrı ayrı yürütülmüştür. YSA çalışmaları yapılırken Şekil 1.11'de genel yapısı verilen İBGYYSA modeli kullanılmıştır. 4 girişe ve 2 çıkışa sahip bu modelde bir girdi katmanı, bir gizli katman ve bir çıktı katmanı bulunmaktadır. Gizli katmanda 5 adet nöron kullanılmıştır. Gizli katman ve çıkış katmanı aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid fonksiyonu seçilmiştir. Geri yayılım algoritması olarak Levenberg-Marquardt (LM) yöntemi ve performans kriteri olarak ortalama karesel hata (MSE) eşitliği kullanılmıştır. YSA modelinin oluşturulması aşamasında (eğitim) MSE kriteri minimuma indirilerek en iyi regresyon değerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Eğitim aşamasında veri seti olarak YYY başlığında belirtilen deney tasarımı ve deney sonuçları kullanılmıştır. Matlab programı kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmalarda MWCNT-COOH ve MWCNT-OH üzerine bakır adsorpsiyonun modellenmesi için iki ayrı YSA modeli elde edilmiştir. Bu modeller üzerinden alt başlıklarda belirtildiği gibi optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

a) MWCNT-COOH ile Bakır Adsorpsiyonu

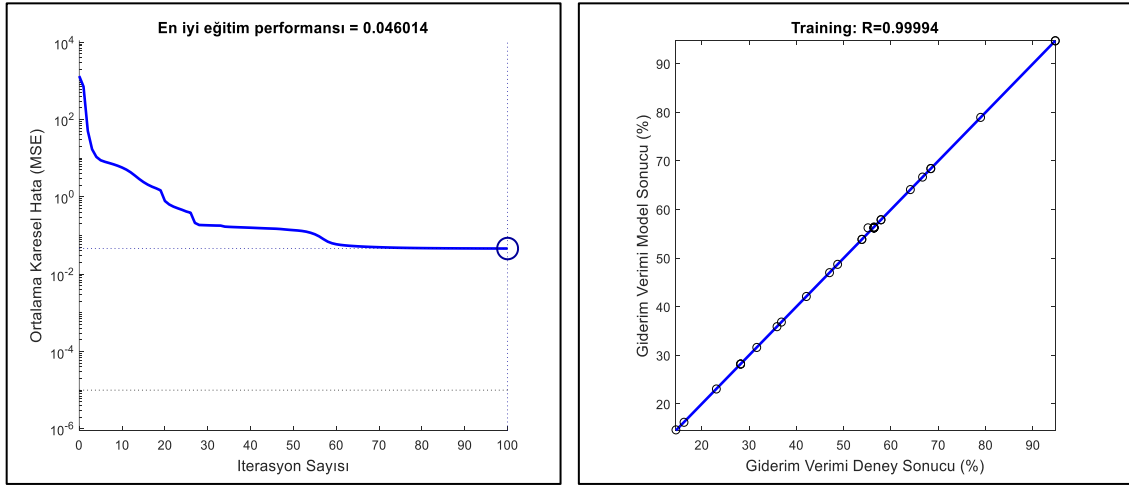
Tablo 3.30'da verilen deney tasarımı ve sonuçları kullanılarak MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için YSA modeli türetilmiş ve bu model üzerinden hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.39'da verilmiştir.

Tablo 3.39: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve sonuçlar.

Deney No	K/S (g/L)	Bakır Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)	Giderim Verimi (%)		q _e (mg/g)	
					Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu
1	A	B	C	D				
1	1	25	20	100	36,84	36,84	8,90	8,90
2	3	25	20	100	68,42	68,42	5,51	5,51
3	1	75	20	100	16,24	16,23	12,07	12,07
4	3	75	20	100	23,08	23,08	5,72	5,72
5	1	25	40	100	42,11	42,11	10,17	10,17
6	3	25	40	100	68,42	68,42	5,51	5,51
7	1	75	40	100	14,53	14,66	10,80	10,80
8	3	75	40	100	31,62	31,62	7,84	7,84
9	1	25	20	300	57,89	57,89	13,98	13,98
10	3	25	20	300	94,74	94,74	7,62	7,62
11	1	75	20	300	28,21	28,21	20,97	20,97
12	3	75	20	300	48,72	48,72	12,07	12,07
13	1	25	40	300	57,89	57,89	13,98	13,98
14	3	25	40	300	94,74	94,68	7,62	7,62
15	1	75	40	300	28,21	28,21	20,97	20,97
16	3	75	40	300	53,85	53,85	13,34	13,34
17	1	50	30	200	35,90	35,90	17,79	17,79
18	3	50	30	200	64,10	64,10	10,59	10,59
19	2	25	30	200	78,95	78,95	9,53	9,53
20	2	75	30	200	47,01	47,01	17,47	17,47
21	2	50	20	200	56,41	56,41	13,98	13,98
22	2	50	40	200	53,85	53,85	13,34	13,34
23	2	50	30	100	28,21	28,21	6,99	6,99
24	2	50	30	300	66,67	66,67	16,52	16,52
25	2	50	30	200	56,41	56,23	13,98	13,93
26	2	50	30	200	56,41	56,23	13,98	13,93
27	2	50	30	200	56,41	56,23	13,98	13,93
28	2	50	30	200	56,41	56,23	13,98	13,93
29	2	50	30	200	55,13	56,23	13,66	13,93
30	2	50	30	200	56,41	56,23	13,98	13,93
31	2	50	30	200	56,41	56,23	13,98	13,93

- **Giderim verimi (%)**

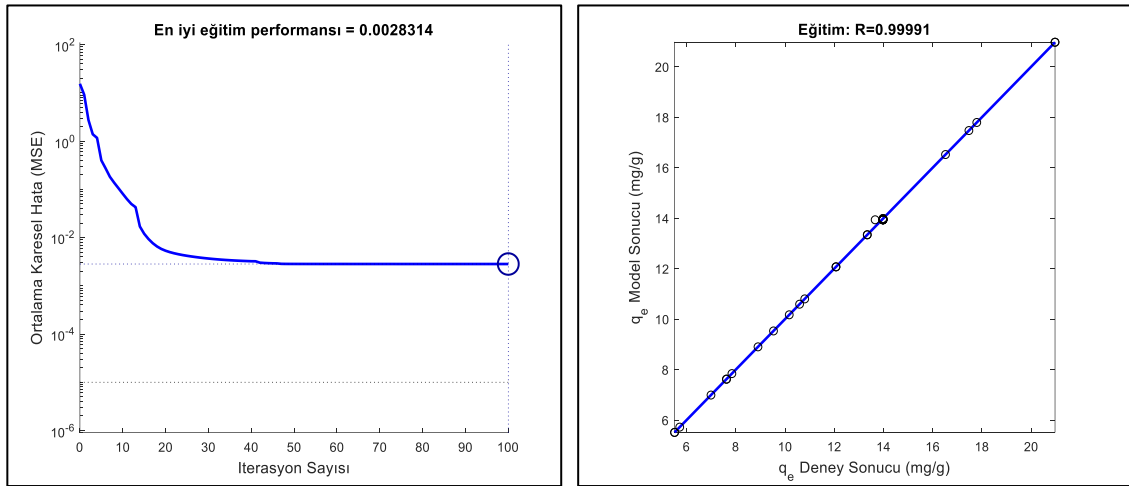
Giderim verimi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,046'ya kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R² değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve giderim verimi (%) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.118'de verilmiştir.



Şekil 3.118: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.

- **Adsorpsiyon kapasitesi (q_e)**

Adsorpsiyon kapasitesi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,002'e kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.119'da verilmiştir.



Şekil 3.119: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için a) YSA modelinin eğitim grafiği b) Deney ve YSA model sonuçlarının uyumluluğu.

b) MWCNT-OH ile Bakır Giderimi

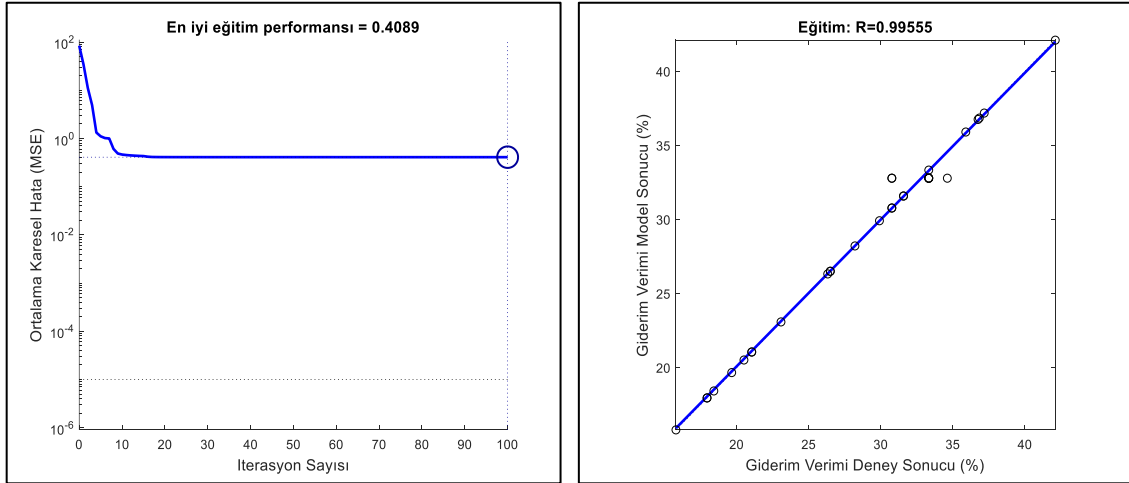
Tablo 3.33'te verilen deney tasarımı ve sonuçları kullanılarak MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyon için YSA modeli türetilmiş ve bu model üzerinden hesaplanan giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri Tablo 3.40'da verilmiştir.

Tablo 3.40: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için deney tasarımı ve YSA model sonuçları.

Deney No	K/S (g/L)	Bakır Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)	Giderim Verimi (%)		q_e (mg/g)	
					Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu
	A	B	C	D				
1	1	25	20	100	15,79	15,79	8,36	8,36
2	3	25	20	100	31,58	31,58	2,54	2,66
3	1	75	20	100	19,66	19,66	14,61	14,61
4	3	75	20	100	26,50	26,50	6,57	6,57
5	1	25	40	100	18,42	18,42	4,45	4,45
6	3	25	40	100	31,58	31,58	2,54	2,56
7	1	75	40	100	17,95	17,95	13,34	13,34
8	3	75	40	100	28,21	28,21	6,99	6,99
9	1	25	20	300	21,05	21,05	5,08	5,08
10	3	25	20	300	36,84	36,84	2,97	2,97
11	1	75	20	300	17,95	17,95	13,34	13,35
12	3	75	20	300	29,91	29,91	7,41	7,40
13	1	25	40	300	21,05	21,05	5,08	5,08
14	3	25	40	300	42,11	42,10	3,39	3,43
15	1	75	40	300	23,08	23,08	17,16	17,06
16	3	75	40	300	36,75	36,75	12,53	12,53
17	1	50	30	200	20,51	20,51	10,17	10,17
18	3	50	30	200	30,77	30,77	5,08	5,08
19	2	25	30	200	26,32	26,32	3,18	3,09
20	2	75	30	200	26,50	26,50	9,85	9,85
21	2	50	20	200	30,77	30,77	7,62	7,62
22	2	50	40	200	37,18	37,18	9,21	9,21
23	2	50	30	100	33,33	33,33	8,26	8,26
24	2	50	30	300	35,90	35,90	8,90	8,90
25	2	50	30	200	33,33	32,78	8,26	8,12
26	2	50	30	200	33,33	32,78	8,26	8,12
27	2	50	30	200	30,77	32,78	7,62	8,12
28	2	50	30	200	34,62	32,78	8,58	8,12
29	2	50	30	200	33,33	32,78	8,26	8,12
30	2	50	30	200	30,77	32,78	7,62	8,12
31	2	50	30	200	33,33	32,78	8,26	8,12

- **Giderim verimi (%)**

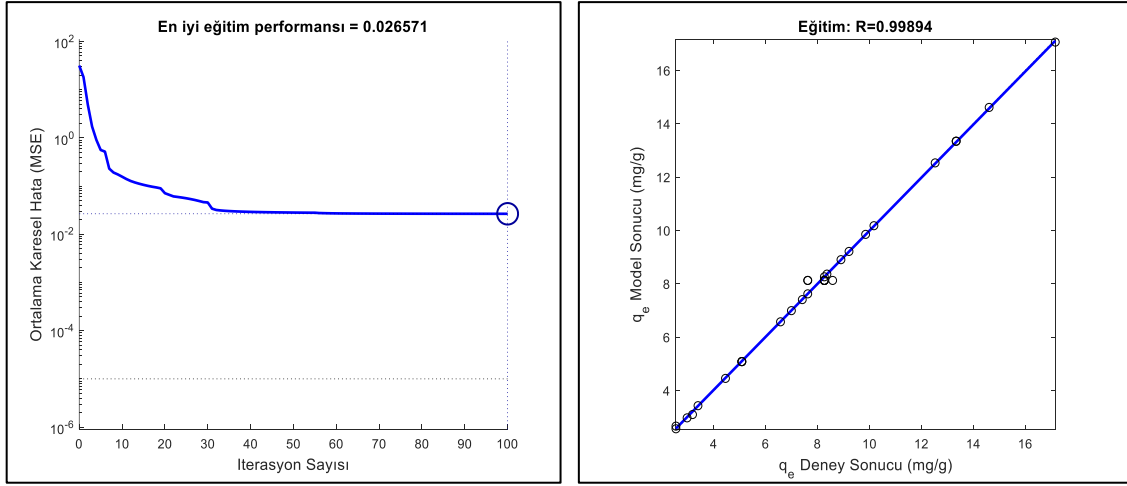
Giderim verimi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,408'e kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve giderim verimi (%) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.120'de verilmiştir.



Şekil 3.120: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi için YSA modelinin eğitim grafiği.

- **Adsorpsiyon kapasitesi (q_e)**

Adsorpsiyon kapasitesi YSA modeli bulunurken 100 iterasyon sonucu MSE değeri 0,027'ye kadar düşürülmüştür. Eğitim sonucu elde edilen modelin korelasyon katsayısı olan R^2 değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Eğitim sürecinin ve adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) deney sonuçları ile YSA modelinden elde edilen sonuçların uyumluluğunu görmek amacıyla çizilen grafikler Şekil 3.121'de verilmiştir.



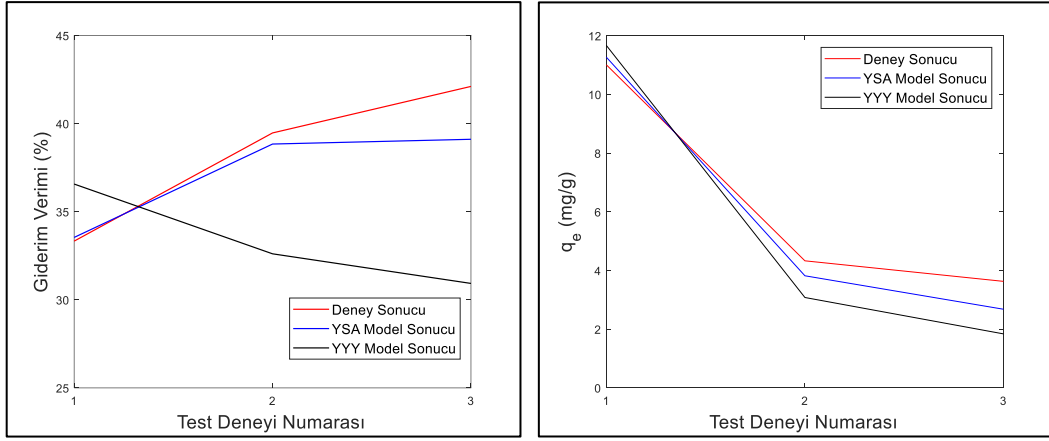
Şekil 3.121: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda q_e için YSA modelinin eğitim grafiği.

c) Test Deneyleri ve Optimizasyon

MWCNT-COOH ile bakır gideriminde YSA ve YYY modellerinin doğruluklarını test etmek ve karşılaştırmak amacıyla deney tasarımında bulunmayan çalışma şartlarında deneyler yürütülmüş, sonuçlar Tablo 3.41’de verilmiştir. Elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler Şekil 3.122’de yer almakta ve YSA modelinin test sonuçlarındaki hata oranının YYY’den daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3.41: MWCNT-COOH ile bakır giderimi için test deneyleri ve sonuçları.

Deney No	Test Deney Şartları				Giderim Verimi (%)			Deney Sonucu	q_e (mg/g)	
	K/S (g/L)	Bakır Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu		YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu
1	1,5	50	40	300	33,33	33,54	36,57	11,01	11,27	11,67
2	2,2	25	28	270	39,47	38,84	32,61	4,33	3,82	3,08
3	2,8	25	35	170	42,11	39,11	30,93	3,63	2,68	1,84

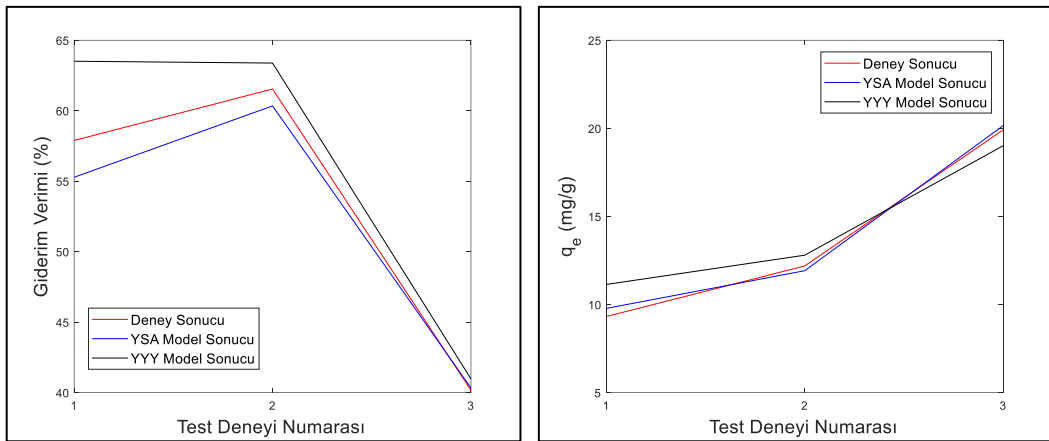


Şekil 3.122: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.

MWCNT-OH ile bakır gideriminde YSA ve YYY modellerinin doğruluklarını test etmek ve karşılaştırmak amacıyla deney tasarımında bulunmayan çalışma şartlarında deneyler yürütülmüş, sonuçlar Tablo 3.42’de verilmiştir. Elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı grafikler Şekil 3.123’te yer almakta ve YSA modelinin test sonuçlarındaki hata oranının YYY’den daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3.42: MWCNT-OH ile bakır giderimi için test deneyleri ve sonuçları.

Deney No	Test Deney Şartları				Giderim Verimi (%)			q_e (mg/g)		
	K/S (g/L)	Bakır Kons. (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu	Deney Sonucu	YSA Model Sonucu	YYY Model Sonucu
1	1,5	25	35	150	57,89	55,28	63,51	9,32	9,78	11,14
2	2,5	50	25	250	61,54	60,34	63,38	12,19	11,92	12,80
3	1,5	75	22	270	40,17	40,33	40,98	19,91	20,15	19,01



Şekil 3.123: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda giderim verimi ve q_e için test deneyleri.

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda, giderim verimi (%) için YSA ile optimizasyon yapılmış olup, optimum şartlar ve üç tekrarlı yapılan deneysel sonuçların ortalaması Tablo 3.43'te verilmiştir.

Tablo 3.43: Bakır giderim verimi (%) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.

Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YSA Model Giderim Verimi(%)	Deney Sonucu Giderim Verimi (%)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)		
MWCNT-COOH	2,59	25	20	300	94,74	93,5
MWCNT-OH	2,95	25	40	300	42,1	39,1

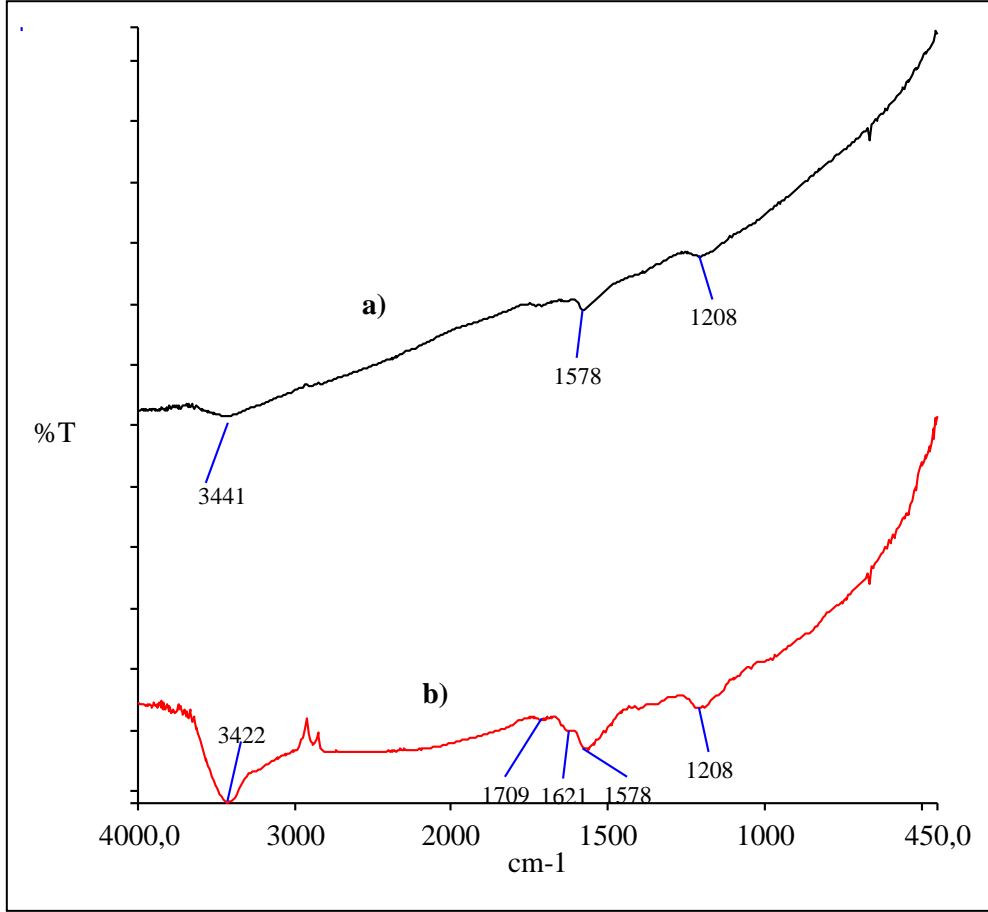
MWCNT-COOH ve MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonunda, q_e için YSA ile optimizasyon yapılmış olup, optimum şartlar ve üç tekrarlı yapılan deneysel sonuçların ortalaması Tablo 3.44'te verilmiştir.

Tablo 3.44: Bakır adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) için YSA modelinden türetilen optimum şartlar ve sonuçlar.

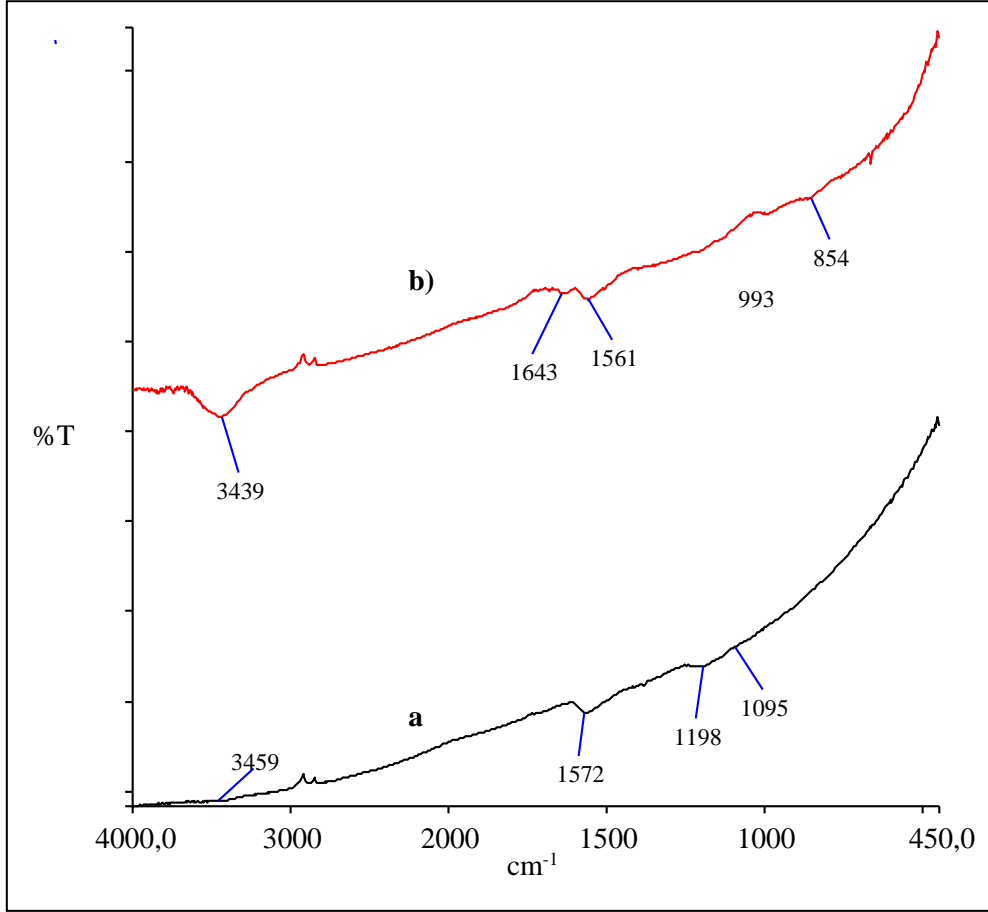
Adsorbent türü	Optimum Şartlar				YSA Model Giderim Verimi(%)	Deney Sonucu Giderim Verimi (%)
	K/S (g/L)	Konsantrasyon (mg/L)	Sıcaklık (°C)	KH (rpm)		
MWCNT-COOH	1	75	36	300	20,96	20,72
MWCNT-OH	1	75	31,9	300	17,09	17,12

3.4.5 FT-IR Analizleri

MWCNT-COOH ve MWCNT-OH materyallerinin ham ve bakır adsorpsiyonu sonrasında kimyasal yapıları ve yüzey gruplarının anlaşılması amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. MWCNT-COOH ve MWCNT-OH için sırasıyla Şekil 3.124 ve Şekil 3.125'te verilmiştir.



Şekil 3.124: MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a) MWCNT-COOH b) MWCNT-COOH-bakır.

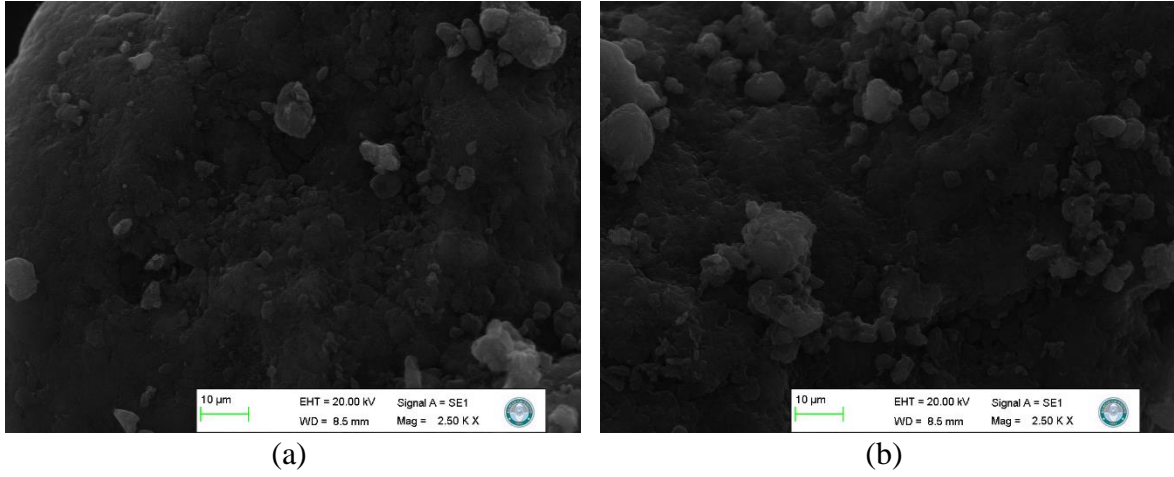


Şekil 3.125: MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu için FT-IR analizleri a) MWCNT-OH b) MWCNT-OH-bakır.

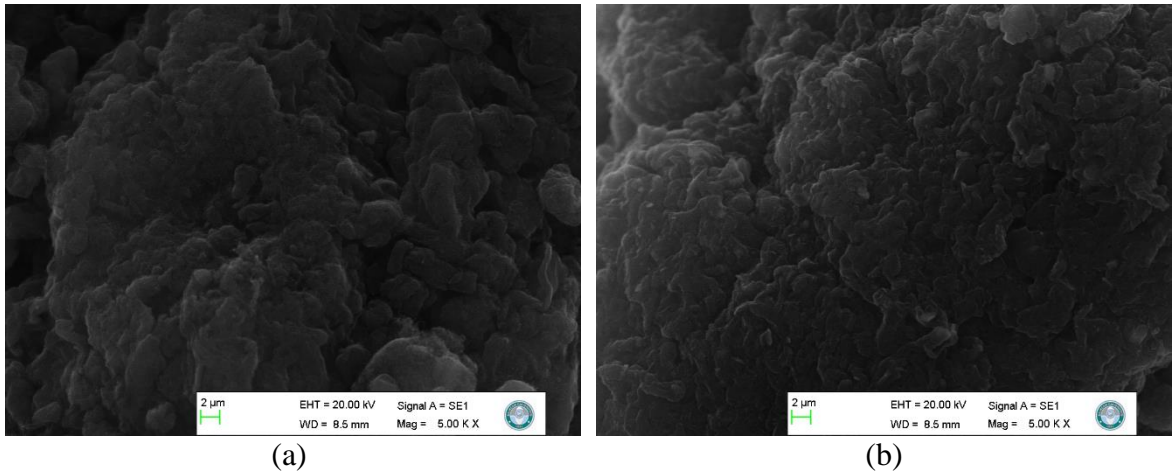
Genel olarak, oksijen içeren fonksiyonel gruplar, çok sayıda adsorpsiyon bölgesi sağlar ve böylece MWCNT'lerin metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesini artırır [220]. Ağır metallerin CNT'ler ile adsorpsiyonunun, esas olarak metal iyonları ve özellikle karboksil ve hidroksil grupları gibi hidrofilik yüzey fonksiyonel grupları arasındaki güçlü etkileşimler tarafından kontrol edildiği ileri sürülmektedir [229]. Şekil 3.124 ve Şekil 3.125'te görülen 3441 ve 3459 cm^{-1} pikleri C-OH grubundaki O-H bandına; 1578 ve 1572 cm^{-1} pikleri -COOH grubundaki C=O gerilimine; 1208, 1198, 1095 cm^{-1} pikleri ise C-O gerilimine atfedilebilir. Bu durum da nanotüp yüzeyinde hidroksil ve karboksil gruplarının olduğunu ifade etmektedir [229].

3.4.6 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu çalışmalarında MWCNT-COOH ve bakır adsorpsiyonu sonrası MWCNT-COOH örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3.126 ve Şekil 3.127’de verilmiştir.



Şekil 3.126: SEM görüntüleri a) MWCNT-COOH b) MWCNT-COOH ile bakır adsorpsiyonu sonrası.



Şekil 3.127: SEM görüntüleri a) MWCNT-OH b) MWCNT-OH ile bakır adsorpsiyonu sonrası.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak spesifik kirleticilerden metil viyoleto boyar maddesi ve ağır metallere bakır giderimi hedeflenmiştir. Çalışmalarda adsorbent olarak MWCNT-COOH ve MWCNT-OH kullanılmıştır. Adsorbentlerin özelliklerinin anlaşılabilmesi amacıyla BET, FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır.

• MV Giderim Çalışmaları

- 1- Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent kapasitesi üzerinde her iki adsorbent için; sıcaklığın etkili olmadığı, artan pH ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.
- 2- Adsorpsiyon izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri denenmiş sonuçların her iki adsorbent için de Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.
- 3- Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, her iki adsorbent için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Reaksiyon hızı üzerinde sıcaklığın ve karıştırma hızının etkili olmadığı, pH ve başlangıç konsantrasyonundaki artma ve K/S oranındaki azalmanın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmüştür.
- 4- Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen veriler yalancı birinci, ikinci, yalancı ikinci, Elovich modelleri kullanılarak denenmiş ve reaksiyon hızının yalancı ikinci dereceye uyduğu görülmüştür. Ayrıca yalancı ikinci derece verileri kullanılarak statistica programı yardımı ile parametrelerin katsayılarını da görebileceğimiz yarı ampirik bir model elde edilmiştir.
- 5- Adsorpsiyon mekanizmasının yüzeyden gözeneklere doğru intra partikül difüzyon mekanizması ile yürüdüğü görülmüştür.
- 6- Optimizasyon çalışmalarında her iki adsorbent için YYY ve YSA modelleri uygulanmıştır. YYY de giderim verimi ve q için denklemler elde edilmiştir. YYY'de MWCNT-COOH kullanılarak yapılan MV gideriminde; % Giderim verimi ve q için sırasıyla R^2 değerleri 0,9899 ve 0,9856 olarak bulunmuştur. ANOVA analizine göre giderim verimi ve q için K/S, Başlangıç Konsantrasyonu ve pH'nın etkili parametreler olduğu görülmektedir. Parametrelerin ikili etkilerini gösteren grafikler çizilmiştir. Model yardımıyla optimum şartlar elde edilmiş ve bu şartlarda maksimum MV giderim yüzdesinin yaklaşık %99 olduğu adsorpsiyon kapasitesi q'nun ise 259,5 mg/g olduğu tespit edilmiştir. MWCNT-OH kullanılarak

yapılan MV gideriminde yapılan çalışmalarda ise giderim verimi (%) ve q için sırasıyla R^2 değerleri 0,9714 ve 0,9642 olarak bulunmuştur. ANOVA analizine göre giderim verimi için K/S oranı ve başlangıç konsantrasyonunun, q için K/S oranı, başlangıç konsantrasyonu ve pH'nın etkili olduğu görülmüştür. Model yardımı ile elde edilen optimum şartlarda maksimum MV giderim yüzdesinin yaklaşık %95 olduğu adsorpsiyon kapasitesi q_e 'nin ise 176,5 mg/g olduğu bulunmuştur. YSA modeli kullanılarak yapılan çalışmalarda YYY'ye yakın sonuçlar elde edilmiş olup regresyon katsayısının ve modelleme kabiliyetinin daha yüksek olması sebebi ile YSA'nın YYY'ye göre daha kullanışlı olduğu düşünülmektedir.

- **Bakır Giderim Çalışmaları**

- 1- Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent kapasitesi üzerinde her iki adsorbent için; sıcaklığın belirgin etkisinin olmadığı, artan pH ile adsorpsiyon kapasitenin arttığı görülmüştür.
- 2- Adsorpsiyon izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Tempkin modelleri denenmiş sonuçların her iki adsorbent için de Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.
- 3- Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında, her iki adsorbent için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi üzerinde sıcaklığın ve KH'nın belirgin etkisinin olmadığı, pH ve başlangıç konsantrasyonunun artması ve K/S oranının azalmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.
- 4- Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında elde edilen veriler yalancı birinci, ikinci, yalancı ikinci, Elovich modelleri için denenmiş ve reaksiyon hızının yalancı ikinci dereceden modele uyduğu görülmüştür. Ayrıca yalancı ikinci derece verileri kullanılarak statistica programı yardımı ile parametrelerin katsayılarını görebileceğimiz yarı amprik bir model elde edilmiştir.
- 5- Optimizasyon çalışmalarında YYY ve YSA modelleri uygulanmış, YYY de giderim verimi ve q için denklemleri elde edilmiş ve YYY'de MWCNT-COOH kullanılarak yapılan MV gideriminde; % Giderim verimi ve q için sırasıyla R^2 değerleri 0,9829 ve 0,9613 olarak bulunmuştur. ANOVA analizine göre giderim verimi ve q için K/S oranı, Başlangıç Konsantrasyonu ve KH'nın etkili parametreler olduğu görülmektedir. Parametrelerin ikili etkilerini gösteren grafikler çizilmiştir. Model yardımıyla optimum şartlar elde edilmiş ve elde edilen şartlarda

maksimum bakır giderim yüzdesinin yaklaşık %97 olduğu adsorpsiyon kapasitesi q'nun ise 21,68 mg/g olduğu tespit edilmiştir. MWCNT-OH kullanılarak yapılan bakır giderimi çalışmalarda ise Giderim verimi (%) ve q için sırasıyla R² değerleri 0,9664 ve 0,9861 olarak bulunmuştur. Model yardımı ile elde edilen optimum şartlarda maksimum bakır giderim yüzdesinin yaklaşık %45,1, adsorpsiyon kapasitesi q'nun ise 16,7 mg/g olduğu bulunmuştur. YSA modeli kullanılarak yapılan çalışmalarda YYY'ye yakın sonuçlar elde edilmiş olup regresyon katsayısının ve modelleme kabiliyetinin daha yüksek olması sebebi ile YSA'nın YYY'ye göre daha kullanışlı olduğu düşünülmektedir.

Her iki spesifik kirletici için MWCNT-COOH'ın giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde MWCNT-OH'tan daha etkili olduğu gözlenmiştir. Elde edilen verilere göre atık sulardan metil viyoleto ve bakır gideriminde adsorbent olarak karbon nanotüplerin kullanılabilceği, ayrıca yapılan bu çalışmanın MWCNT-COOH ve MWCNT-OH kullanılarak metil viyoleto ve bakır giderimi konusundaki literatürdeki eksikliğe katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Ş. Özdemir, “Tekstil Atıksularında Membran Biyoreaktör ile Renk Gideriminin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv., Kahramanmaraş, 2016.
- [2] T. Adane, A. T. Adugna, and E. Alemayehu, “Textile industry effluent treatment techniques,” *J. Chem.*, vol. 2021, pp. 1–14, 2021.
- [3] A. K. Dutta, U. K. Ghorai, K. K. Chattopadhyay, and D. Banerjee, “Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 99, pp. 6–15, 2018.
- [4] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016.
- [5] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, and A. El Harfi, “Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs,” *Heliyon*, vol. 5, no. 11, p. e02711, 2019.
- [6] P. Pattnaik, G. S. Dangayach, and A. K. Bhardwaj, “A review on the sustainability of textile industries wastewater with and without treatment methodologies,” *Rev. Environ. Health*, vol. 33, no. 2, pp. 163–203, 2018.
- [7] Mevzuat. (20 Nisan 2016). Resmi Gazete (Sayı: 29690). [Online] Erişim adresi: “https://mevsu-api.csb.gov.tr/api/mevzuat/DosyaGetir?path=17_Aral%C4%B1k_2022_CUMARTES%C4%B0.pdf” .
- [8] R. Lafi, L. Gzara, R. H. Lajimi, and A. Hafiane, “Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process,” *Chem. Eng. Process. Intensif.*, vol. 132, pp. 105–113, 2018.
- [9] Y. L. Pang and A. Z. Abdullah, “Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review,” *Clean–Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 8, pp. 751–764, 2013.
- [10] J. Sharma, S. Sharma, and V. Soni, “Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review,” *Reg. Stud. Mar. Sci.*, vol. 45, p. 101802, 2021.
- [11] M. Clark, *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*. Elsevier, 2011.
- [12] R. Christie and A. Abel, “Cationic (Basic) dye complex pigments,” *Phys. Sci. Rev.*,

- vol. 6, no. 10, pp. 557–567, 2021.
- [13] N. C. Corda and M. S. Kini, “A review on adsorption of cationic dyes using activated carbon,” in *MATEC Web of Conferences*, 2018, vol. 144, p. 2022.
- [14] M. Dai, “The effect of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution: I. The adsorption of cationic dyes: methyl green and methyl violet,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, no. 1, pp. 223–228, 1994.
- [15] T. A. Nguyen and R.-S. Juang, “Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 219, pp. 109–117, 2013.
- [16] A. T. M. Din and B. H. Hameed, “Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics,” *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.*, vol. 5, no. 2, pp. 161–170, 2010.
- [17] M. Doğan and M. Alkan, “Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite,” *Chemosphere*, vol. 50, no. 4, pp. 517–528, 2003.
- [18] J. Abdi, M. Vossoughi, N. M. Mahmoodi, and I. Alemzadeh, “Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal,” *Chem. Eng. J.*, vol. 326, pp. 1145–1158, 2017.
- [19] V. Gomez, M. S. Larrechi, and M. P. Callao, “Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon,” *Chemosphere*, vol. 69, no. 7, pp. 1151–1158, 2007.
- [20] F.-C. Wu and R.-L. Tseng, “High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1256–1267, 2008.
- [21] K. Cendrowski, W. Kukułka, J. Wierzbicka, and E. Mijowska, “The river water influence on cationic and anionic dyes collection by nickel foam with carbonized metal-organic frameworks and carbon nanotubes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 876, p. 160093, 2021.
- [22] R. Al-Tohamy *et al.*, “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, 2022.
- [23] J. Rahchamani, H. Z. Mousavi, and M. Behzad, “Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies,” *Desalination*, vol. 267, no. 2–3, pp. 256–260, 2011.

- [24] C. E. Onu, J. T. Nwabanne, P. E. Ohale, and C. O. Asadu, "Comparative analysis of RSM, ANN and ANFIS and the mechanistic modeling in eriochrome black-T dye adsorption using modified clay," *South African J. Chem. Eng.*, vol. 36, pp. 24–42, 2021.
- [25] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, H. N. Bhatti, and S. Nouren, "Dyes adsorption using clay and modified clay: A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 395–407, 2018.
- [26] Q. H. Hu, S. Z. Qiao, F. Haghseresht, M. A. Wilson, and G. Q. Lu, "Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 733–738, 2006.
- [27] R. A. Reichle, K. G. McCurdy, and L. G. Hepler, "Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5–75 C," *Can. J. Chem.*, vol. 53, no. 24, pp. 3841–3845, 1975.
- [28] C. Namasivayam, R. Jeyakumar, and R. T. Yamuna, "Dye removal from wastewater by adsorption on 'waste' Fe (III)/Cr (III) hydroxide," *Waste Manag.*, vol. 14, no. 7, pp. 643–648, 1994.
- [29] E. Özmetin and M. M. Kocakerim, "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by illite clay," *Desalin. Water Treat.*, vol. 124, pp. 279–286, 2018.
- [30] A. Abbas, A. M. Al-Amer, T. Laoui, M. J. Al-Marri, M. S. Nasser, M. Khraisheh, and M. A. Atieh, "Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 157, pp. 141–161, 2016.
- [31] M. Arbabi, S. Hemati, and M. Amiri, "Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of Removal methods," *Environment*, vol. 4, p. 10, 2015.
- [32] A. Kaya, C. Onac, H. K. Alpoguz, A. Yilmaz, and N. Atar, "Removal of Cr (VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water," *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 141–149, 2016.
- [33] D. Purkayastha, U. Mishra, and S. Biswas, "A comprehensive review on Cd (II) removal from aqueous solution," *J. water Process Eng.*, vol. 2, pp. 105–128, 2014.
- [34] P. Miretzky and A. F. Cirelli, "Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 10–23, 2009.
- [35] E. O. Kartinen Jr and C. J. Martin, "An overview of arsenic removal processes," *Desalination*, vol. 103, no. 1–2, pp. 79–88, 1995.
- [36] N. P. Raval, P. U. Shah, and N. K. Shah, "Adsorptive removal of nickel (II) ions

- from aqueous environment: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 179, pp. 1–20, 2016.
- [37] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [38] J. Kumar, C. Balomajumder, and P. Mondal, “Application of Agro-Based Biomasses for Zinc Removal from Wastewater—A Review,” *CLEAN—Soil, Air, Water*, vol. 39, no. 7, pp. 641–652, 2011.
- [39] H. Köseoğlu, S. P. Özkorucuklu, T. Sardohan Köseoğlu, N. Ö. Yiğit, M. Kitis, and B. İ. Harman, “Polimerik/Modifiye Seramik Hibrit Membran Prosesi ile Sensör Destekli Metal Giderimi ve Geri Kazanımı (PMS-SEMEG),” 2017.
- [40] M. A. Darweesh, M. Y. Elgendy, M. I. Ayad, A. M. Ahmed, N. M. K. Elsayed, and W. A. Hammad, “Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 40, pp. 10–20, 2022.
- [41] R. Gündoğan, B. Acemioğlu, and M. H. Alma, “Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 269, no. 2, pp. 303–309, 2004.
- [42] R. Isaac and S. Siddiqui, “Adsorption of divalent copper from aqueous solution by magnesium chloride co-doped Cicer arietinum husk biochar: Isotherm, kinetics, thermodynamic studies and response surface methodology,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 18, p. 101004, 2022.
- [43] M. Bilal *et al.*, “Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, pp. 322–333, 2013.
- [44] World Health Organization, “WHO Guidelines for Drinking-water Quality.” [Online] Access link: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/chemical-hazards-in-drinking-water/copper>.
- [45] S. A. Al-Saydeh, M. H. El-Naas, and S. J. Zaidi, “Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, pp. 35–44, 2017.
- [46] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, (20 Ekim 2016). Resmi Gazete (Sayı: 25730). [Online] Erişim adresi: <https://www.saglik.gov.tr/TR,10473/insani-tuketim-amacli-sular-hakkinda-yonetmelik.html>.
- [47] Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, and Z. Huang, “Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of

- precipitates,” *J. water Process Eng.*, vol. 26, pp. 289–300, 2018.
- [48] M. C. Benalia, L. Youcef, M. G. Bouaziz, S. Achour, and H. Menasra, “Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 47, no. 5, pp. 5587–5599, 2022.
- [49] S. Veli and B. Pekey, “Removal of copper from aqueous solution by ion exchange resins,” *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 13, 2004.
- [50] S. Rengaraj, Y. Kim, C. K. Joo, K. Choi, and J. Yi, “Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins: 1200H and IRN97H,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 21, pp. 187–194, 2004.
- [51] K. Menzel, L. Barros, A. Garcia, R. Ruby-Figueroa, and H. Estay, “Metal sulfide precipitation coupled with membrane filtration process for recovering copper from acid mine drainage,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 270, p. 118721, 2021.
- [52] C. Blöcher, J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N. K. Lazaridis, and K. A. Matis, “Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater,” *Water Res.*, vol. 37, no. 16, pp. 4018–4026, 2003.
- [53] A. I. Zouboulis, N. K. Lazaridis, and K. A. Matis, “Removal of toxic metal ions from aqueous systems by biosorptive flotation,” *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.*, vol. 77, no. 8, pp. 958–964, 2002.
- [54] M. Hunsom, K. Pruksathorn, S. Damronglerd, H. Vergnes, and P. Duverneuil, “Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction,” *Water Res.*, vol. 39, no. 4, pp. 610–616, 2005.
- [55] J. A. Gomes, K. Islam, M. R. Islam, G. Irwin, P. Bernazzani, and D. Cocke, “Utilization of Electrochemical Techniques for Copper Removal, Speciation, and Analysis in Aqueous Systems,” *ECS Trans.*, vol. 28, no. 18, p. 59, 2010.
- [56] R. S. Yeh, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, “Removal of Cu^{2+} EDTA compounds via electrochemical process with coagulation,” *Water Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 597–599, 1995.
- [57] A. Skotta, A. Jmiai, W. Elhayaoui, A. El-Asri, M. Tamimi, A. Assabbane, and S. El Issami, “Suspended matter and heavy metals (Cu and Zn) removal from water by coagulation/flocculation process using a new Bio-flocculant: *Lepidium sativum*,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 145, p. 104792, 2023.
- [58] N. S. M. Tahiruddin, R. A. Aziz, R. Ali, and N. I. Taib, “Potential of using jackfruit peel (*Artocarpus heterophyllus*) as green solution for removal of copper (II) and zinc

- (II) from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, p. 109953, 2023.
- [59] J. Liu *et al.*, “Simultaneous removal of lead, manganese, and copper released from the copper tailings by a novel magnetic modified biosorbent,” *J. Environ. Manage.*, vol. 322, p. 116157, 2022.
- [60] S. M. J. S. Shourije *et al.*, “Using fish scales as a new biosorbent for adsorption of nickel and copper ions from wastewater and investigating the effects of electric and magnetic fields on the adsorption process,” *Chemosphere*, p. 137829, 2023.
- [61] N. A. Khalil *et al.*, “Magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbent for copper removal from aqueous solution,” *Mater. Today Proc.*, vol. 74, pp. 499–503, 2023.
- [62] E. Demirbas, N. Dizge, M. T. Sulak, and M. Kobya, “Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 480–487, 2009.
- [63] J. P. Chen, S. Wu, and K.-H. Chong, “Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 10, pp. 1979–1986, 2003.
- [64] G. Sheng *et al.*, “Adsorption of copper (II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 333–340, 2010.
- [65] E. Protopopoff and P. Marcus, “Potential–pH diagrams for hydroxyl and hydrogen adsorbed on a copper surface,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 3, pp. 408–417, 2005.
- [66] M. Doğan, “Sulu ortamda Perlit’in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi,” 2001.
- [67] I. Ali, “New generation adsorbents for water treatment,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 10, pp. 5073–5091, 2012.
- [68] H. Yıldız, “Mikrodalga Destekli İmpregnasyon Yöntemi ile Atık Biyokütleden Sentezlenen Aktif Karbon Kullanılarak Boyar Madde ve Uçucu Organik Bileşik Adsorpsiyonu,” Doktora tezi, Harran Üniv., Şanlıurfa, 2022.
- [69] T. D. Reynolds and R. PA, “Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler. 2. baskı,” *Çev Öğütveren ÜB. Ankara Efil Yayınevi*, 2011.
- [70] E. Demir ve H. Yalçın, “Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler,” *Türk Bilim. Derlemeler Derg.*, no. 2, s. 70–79, 2014.
- [71] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.

- [72] K. V. Kumar and S. Sivanesan, "Sorption isotherm for safranin onto rice husk: comparison of linear and non-linear methods," *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 1, pp. 130–133, 2007.
- [73] A. Malek and S. Farooq, "Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon," *AIChE J.*, vol. 42, no. 11, pp. 3191–3201, 1996.
- [74] V. K. Gupta, S. Agarwal, A. K. Bharti, and H. Sadegh, "Adsorption mechanism of functionalized multi-walled carbon nanotubes for advanced Cu (II) removal," *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 667–673, 2017.
- [75] N. M. Mubarak, J. N. Sahu, E. C. Abdullah, and N. S. Jayakumar, "Rapid adsorption of toxic Pb (II) ions from aqueous solution using multiwall carbon nanotubes synthesized by microwave chemical vapor deposition technique," *J. Environ. Sci.*, vol. 45, pp. 143–155, 2016.
- [76] T. Madrakian, A. Afkhami, M. Ahmadi, and H. Bagheri, "Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 109–114, 2011.
- [77] Z. Ç. Okumuş and T. H. Doğan, "Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi," *Avrupa Bilim ve Teknol. Derg.*, no. 15, pp. 561–570, 2019.
- [78] D. Vuono *et al.*, "Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 4, pp. 523–532, 2017.
- [79] Z. Huang, X. Wang, and D. Yang, "Adsorption of Cr (VI) in wastewater using magnetic multi-wall carbon nanotubes," *Water Sci. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 226–232, 2015.
- [80] N. S. Ali, N. M. Jabbar, S. M. Alardhi, H. S. Majdi, and T. M. Albayati, "Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies," *Heliyon*, vol. 8, no. 8, p. e10276, 2022.
- [81] T. W. Weber and R. K. Chakravorti, "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers," *AIChE J.*, vol. 20, no. 2, pp. 228–238, 1974.
- [82] J. Wang and X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method," *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, 2020.
- [83] A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya, and O. Dada, "Langmuir, Freundlich,

- Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk,” *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012.
- [84] L. Largitte and R. Pasquier, “A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, pp. 495–504, 2016.
- [85] S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, “Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 162, no. 1–2, pp. 39–58, 2011.
- [86] A. Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, “Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 362–371, 2007.
- [87] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009.
- [88] P. Wang, M. Cao, C. Wang, Y. Ao, J. Hou, and J. Qian, “Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 290, pp. 116–124, 2014.
- [89] B. Kavacık, “Development of low cost modified adsorbent by metal coating process for arsenic and/or antimony removal,” Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniv., İzmir, 2022.
- [90] X. Fan, D. J. Parker, and M. D. Smith, “Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials,” *Water Res.*, vol. 37, no. 20, pp. 4929–4937, 2003.
- [91] A. E. Ofomaja, E. B. Naidoo, and A. Pholosi, “Intraparticle diffusion of Cr (VI) through biomass and magnetite coated biomass: A comparative kinetic and diffusion study,” *South African J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 1, pp. 39–55, 2020.
- [92] E. Özmetin, “İllitin elektro kinetik özellikleri ve sulu çözeltilerinden metilen mavisi giderimi.” Doktora tezi, Atatürk Üniv, Erzurum, 2007.
- [93] N. B. Singh, G. Nagpal, and S. Agrawal, “Water purification by using adsorbents: a review,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 187–240, 2018.
- [94] H. Sadegh *et al.*, “The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 7, pp. 1–14, 2017.
- [95] A. Bhatnagar and A. K. Minocha, “Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water–A review,” 2006.

- [96] M. Korkmaz, C. Özmetin, B. A. Fil, E. Özmetin, and Y. Yasar, "Methyl Violet Dye Adsorption Onto Clinoptilolite (Natural Zeolite): Isotherm and Kinetic Study," *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 22, no. 5, 2013.
- [97] M. Doğan and M. Alkan, "Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 267, no. 1, pp. 32–41, 2003.
- [98] S. Azizian, M. Haerifar, and H. Bashiri, "Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 1, pp. 36–41, 2009.
- [99] V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsuska, and J. Gumnitsky, "Kinetic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite," *Chem. Chem. Technol.*, vol. 11, no. 4, pp. 459–462, 2017.
- [100] E. D. Freitas, A. C. R. Carmo, A. F. A. Neto, and M. G. A. Vieira, "Binary adsorption of silver and copper on Verde-lodo bentonite: Kinetic and equilibrium study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 137, pp. 69–76, 2017.
- [101] M. K. Manikam, A. A. Halim, M. M. Hanafiah, and R. R. Krishnamoorthy, "Removal of ammonia nitrogen, nitrate, phosphorus and COD from sewage wastewater using palm oil boiler ash composite adsorbent," *Desalin. Water Treat.*, vol. 149, no. 2019, pp. 23–30, 2019.
- [102] A. Bhatnagar, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, and R. A. R. Boaventura, "A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater," *Environ. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 231–249, 2011.
- [103] S. Hussain, K. P. Anjali, S. T. Hassan, and P. B. Dwivedi, "Waste tea as a novel adsorbent: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 8, pp. 1–16, 2018.
- [104] I. A. A. Hamza, B. S. Martincigh, J. C. Ngila, and V. O. Nyamori, "Adsorption studies of aqueous Pb (II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite," *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, vol. 66, pp. 157–166, 2013.
- [105] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, and M. Dundar, "Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. 1, pp. 142–151, 2006.
- [106] R. Lafı, A. ben Fradj, A. Hafiane, and B. H. Hameed, "Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 31, pp. 2198–2206, 2014.
- [107] A. E. Ofomaja, "Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust," *Chem. Eng. J.*,

- vol. 143, no. 1–3, pp. 85–95, 2008.
- [108] H. Nadaroglu, E. Kalkan, and N. Demir, “Removal of copper from aqueous solution using red mud,” *Desalination*, vol. 251, no. 1–3, pp. 90–95, 2010.
- [109] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, and A. Witek-Krowiak, “Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 244–271, 2015.
- [110] R. Sivaraj, C. Namasivayam, and K. Kadirvelu, “Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions,” *Waste Manag.*, vol. 21, no. 1, pp. 105–110, 2001.
- [111] J. Liu, G. Huang, J. Deng, K. Liu, and Y. Xie, “Adsorbent prepared from waste pomelo peel and its adsorption of Pb²⁺ in wastewater,” *J. Ecol. Rural Environ.*, vol. 28, no. 2, pp. 187–191, 2012.
- [112] S. A. Singh and S. R. Shukla, “Adsorptive removal of cobalt ions on raw and alkali-treated lemon peels,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 165–178, 2016.
- [113] C. R. Silva *et al.*, “Banana peel as an adsorbent for removing atrazine and ametryne from waters,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 10, pp. 2358–2363, 2013.
- [114] R. L. Naik, M. R. Kumar, and T. B. Narsaiah, “Removal of heavy metals (Cu & Ni) from wastewater using rice husk and orange peel as adsorbents,” *Mater. Today Proc.*, vol. 72, pp. 92–98, 2023.
- [115] Y. Bulut and Z. Baysal, “Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran,” *J. Environ. Manage.*, vol. 78, no. 2, pp. 107–113, 2006.
- [116] F. W. Sousa, A. G. Oliveira, J. P. Ribeiro, M. F. Rosa, D. Keukeleire, and R. F. Nascimento, “Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology,” *J. Environ. Manage.*, vol. 91, no. 8, pp. 1634–1640, 2010.
- [117] R. Xu, S. Xiao, J. Yuan, and A. Zhao, “Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 22, pp. 10293–10298, 2011.
- [118] Y. B. Onundi, A. A. Mamun, M. F. Al Khatib, and Y. M. Ahmed, “Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 751–758, 2010.
- [119] E. Bernard, A. Jimoh, and J. Odigure, “Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell,” *Res J Chem Sci*, vol.

- 2231, p. 606X, 2013.
- [120] J. C. Moreno-Piraján and L. Giraldo, “Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 90, no. 1, pp. 42–47, 2011.
- [121] A. R. Lucaci, D. Bulgariu, M.-C. Popescu, and L. Bulgariu, “Adsorption of Cu (II) ions on adsorbent materials obtained from marine red algae *Callithamnion corymbosum* sp.,” *Water*, vol. 12, no. 2, p. 372, 2020.
- [122] S. Tamjidi, A. Ameri, and H. Esmaeili, “A review of the application of fungi as an effective and attractive bio-adsorbent for biosorption of heavy metals from wastewater,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 195, no. 1, p. 91, 2023.
- [123] M. R. Afrooz, B. K. Moghadas, and S. Tamjidi, “Performance of functionalized bacterial as bio-adsorbent for intensifying heavy metal uptake from wastewater: A review study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 893, p. 162321, 2022.
- [124] B. D. Bhole, B. Ganguly, A. Madhuran, D. Deshpande, and J. Joshi, “Biosorption of methyl violet, basic fuchsin and their mixture using dead fungal biomass,” *Curr. Sci.*, pp. 1641–1645, 2004.
- [125] J. Yu, M. Tong, X. Sun, and B. Li, “Enhanced and selective adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ by EDTAD-modified biomass of baker’s yeast,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 7, pp. 2588–2593, 2008.
- [126] M. J. Ahmed, “Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 50, pp. 1–10, 2017.
- [127] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [128] F. Mashkoo, A. Nasar, and Inamuddin, “Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, pp. 605–629, 2020.
- [129] M. Bahgat, A. A. Farghali, W. M. A. El Rouby, and M. H. Khedr, “Synthesis and modification of multi-walled carbon nano-tubes (MWCNTs) for water treatment applications,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 307–313, 2011.
- [130] G. P. Rao, C. Lu, and F. Su, “Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 224–231, 2007.
- [131] Y. Ge, Z. Li, D. Xiao, P. Xiong, and N. Ye, “Sulfonated multi-walled carbon

- nanotubes for the removal of copper (II) from aqueous solutions,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1765–1771, 2014.
- [132] Y. Li *et al.*, “Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 876–880, 2010.
- [133] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, and M. A. Barakat, “Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 193, pp. 24–34, 2013.
- [134] M. Ahmadi *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite,” *J. Environ. Manage.*, vol. 186, pp. 55–63, 2017.
- [135] M. Khalatbary, M. H. Sayadi, M. Hajiani, M. Nowrouzi, and S. Homaeigohar, “Green, sustainable synthesis of γ -Fe₂O₃/MWCNT/Ag nano-composites using the viscum album leaf extract and waste car tire for removal of sulfamethazine and bacteria from wastewater streams,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 16, p. 2798, 2022.
- [136] T. Sathish, R. Saravanan, and V. Vijayan, “Investigations on influences of MWCNT composite membranes in oil refineries waste water treatment with Taguchi route,” *Chemosphere*, vol. 298, p. 134265, 2022.
- [137] S. P. Moussavi *et al.*, “Removal of phosphorus from aqueous solution using multi-wall carbon nanotube (MWCNT) as adsorbent: Kinetics and isotherms,” *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 30, no. 5, pp. 589–595, 2022.
- [138] A. J. Sadiq *et al.*, “Comparative study of embedded functionalised MWCNTs and GO in Ultrafiltration (UF) PVC membrane: Interaction mechanisms and performance,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 103, no. 2, pp. 415–436, 2023.
- [139] A. Das and M. K. Adak, “Photo-catalyst for wastewater treatment: a review of modified Fenton, and their reaction kinetics,” *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 11, p. 100282, 2022.
- [140] M. B. Piskin, “Investigation of sodium borohydride production process: ‘Ulexite mineral as a boron source,’” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 4773–4779, 2009.
- [141] S. S. M. Hassan, E. M. Abdel Rahman, G. M. El-Subruiti, A. H. Kamel, and H. M. Diab, “Removal of uranium-238, thorium-232, and potassium-40 from wastewater via adsorption on multiwalled carbon nanotubes,” *ACS omega*, vol. 7, no. 14, pp. 12342–12353, 2022.
- [142] M. M. Momeni, D. Kahforoushan, F. Abbasi, and S. Ghanbarian, “Using Chitosan/CHPATC as coagulant to remove color and turbidity of industrial

- wastewater: Optimization through RSM design,” *J. Environ. Manage.*, vol. 211, pp. 347–355, 2018.
- [143] X.-Y. Yu *et al.*, “Adsorption of lead (II) on O₂-plasma-oxidized multiwalled carbon nanotubes: thermodynamics, kinetics, and desorption,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2585–2593, 2011.
- [144] D. K. Yadav and S. Srivastava, “Carbon nanotubes as adsorbent to remove heavy metal ion (Mn²⁺) in wastewater treatment,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 4089–4094, 2017.
- [145] Y. Huang, X. Lee, F. C. Macazo, M. Grattieri, R. Cai, and S. D. Minter, “Fast and efficient removal of chromium (VI) anionic species by a reusable chitosan-modified multi-walled carbon nanotube composite,” *Chem. Eng. J.*, vol. 339, pp. 259–267, 2018.
- [146] E. T. A. Salam, K. M. Abou El-Nour, A. A. Awad, and A. S. Orabi, “Carbon nanotubes modified with 5, 7-dinitro-8-quinolinol as potentially applicable tool for efficient removal of industrial wastewater pollutants,” *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 109–119, 2020.
- [147] Y. Sun, S. Yang, G. Sheng, Z. Guo, and X. Wang, “The removal of U (VI) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 105, pp. 40–47, 2012.
- [148] M. J. Shadbad, A. Mohebbi, and A. Soltani, “Mercury (II) removal from aqueous solutions by adsorption on multi-walled carbon nanotubes,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 4, pp. 1029–1034, 2011.
- [149] P. H. Chen, C.-F. Hsu, D. D.-W. Tsai, Y.-M. Lu, and W.-J. Huang, “Adsorption of mercury from water by modified multi-walled carbon nanotubes: adsorption behaviour and interference resistance by coexisting anions,” *Environ. Technol.*, vol. 35, no. 15, pp. 1935–1944, 2014.
- [150] D. Zhang, Y. Yin, and J. Liu, “Removal of Hg²⁺ and methylmercury in waters by functionalized multi-walled carbon nanotubes: adsorption behavior and the impacts of some environmentally relevant factors,” *Chem. Speciat. Bioavailab.*, vol. 29, no. 1, pp. 161–169, 2017.
- [151] H. Hosseinzadeh, S. Pashaei, S. Hosseinzadeh, Z. Khodaparast, S. Ramin, and Y. Saadat, “Preparation of novel multi-walled carbon nanotubes nanocomposite adsorbent via RAFT technique for the adsorption of toxic copper ions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 640, pp. 303–314, 2018.

- [152] S. Vellaichamy and K. Palanivelu, "Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1131–1139, 2011.
- [153] X. Ren, J. Li, X. Tan, and X. Wang, "Comparative study of graphene oxide, activated carbon and carbon nanotubes as adsorbents for copper decontamination," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 15, pp. 5266–5274, 2013.
- [154] Y.-H. Li *et al.*, "Lead adsorption on carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 357, no. 3–4, pp. 263–266, 2002.
- [155] S.-G. Wang, W.-X. Gong, X.-W. Liu, Y.-W. Yao, B.-Y. Gao, and Q.-Y. Yue, "Removal of lead (II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 17–23, 2007.
- [156] J. Hu, C. Chen, X. Zhu, and X. Wang, "Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1542–1550, 2009.
- [157] M. I. Kandah and J.-L. Meunier, "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 283–288, 2007.
- [158] S. Lin, C. Zou, H. Liang, H. Peng, and Y. Liao, "The effective removal of nickel ions from aqueous solution onto magnetic multi-walled carbon nanotubes modified by β -cyclodextrin," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 619, p. 126544, 2021.
- [159] A. A. Moosa, A. M. Ridha, and N. A. Hussien, "Removal of zinc ions from aqueous solution by bioadsorbents and CNTs," *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 105–114, 2016.
- [160] N. M. Mubarak, R. F. Alicia, E. C. Abdullah, J. N. Sahu, A. B. A. Haslija, and J. Tan, "Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn^{2+} using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 486–495, 2013.
- [161] J. Hu, S. W. Wang, D. D. Shao, Y. H. Dong, J. X. Li, and X. K. Wang, "Adsorption and reduction of chromium (VI) from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes," *Open Environ. Pollut. Toxicol. J.*, vol. 1, no. 1, 2009.
- [162] Y.-H. Li *et al.*, "Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 14, pp. 2787–2792, 2003.

- [163] M. A. Atieh, O. Y. Bakather, B. Al-Tawbini, A. A. Bukhari, F. A. Abuilaiwi, and M. B. Fettouhi, "Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water," *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2010, 2010.
- [164] Y. Yao, F. Xu, M. Chen, Z. Xu, and Z. Zhu, "Adsorption of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto carbon nanotubes," in *2010 IEEE 5th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, Xiamen, China, Sep. 2010, pp. 1083–1087.
- [165] M. Ehyae, F. Safa, and S. Shariati, "Magnetic nanocomposite of multi-walled carbon nanotube as effective adsorbent for methyl violet removal from aqueous solutions: response surface modeling and kinetic study," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, pp. 1051–1061, 2017.
- [166] F. M. Machado, C. P. Bergmann, T.H. Fernandes, E. C. Lima, B. Royer, T. Calvete, and S.B. Fagan, "Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 1122–1131, 2011.
- [167] M. Shirmardi, A. H. Mahvi, B. Hashemzadeh, A. Naeimabadi, G. Hassani, and M. V. Niri, "The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, pp. 1603–1608, 2013.
- [168] A. F. Alkaim, Z. Sadik, D. K. Mahdi, S. M. Alshrefi, A. M. Al-Sammarraie, F. M. Alamgir, P. M. Singh, and A. M. Aljeboree, "Preparation, structure and adsorption properties of synthesized multiwall carbon nanotubes for highly effective removal of maxilon blue dye," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, pp. 2456–2462, 2015.
- [169] F. M. Machado *et al.*, "Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 31, pp. 11139–11153, 2012.
- [170] Y. Yao, H. Bing, X. Feifei, and C. Xiaofeng, "Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes," *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 82–89, 2011.
- [171] H. Sadegh *et al.*, "Synthesis of MWCNT-COOH-Cysteamine composite and its application for dye removal," *J. Mol. Liq.*, vol. 215, pp. 221–228, 2016.
- [172] S. Pete, R. A. Kattil, and L. Thomas, "Polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI-MWCNTs) composite revisited: An efficient and reusable material for

- methyl orange dye removal,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 117, p. 108455, 2021.
- [173] K. Donaldson et al., “Carbon nanotubes: a review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety,” *Toxicol. Sci.*, vol. 92, no. 1, pp. 5–22, 2006.
- [174] S. Y. Madani, A. Mandel, and A. M. Seifalian, “A concise review of carbon nanotube’s toxicology,” *Nano Rev.*, vol. 4, no. 1, p. 21521, 2013.
- [175] M. Hussain, P. Khalid, V. B. Suman, and A. B. Arun, “Toxicology of carbon nanotubes—a review,” *Int. J. Appl. Eng. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 159–168, 2016.
- [176] Y. Cao and Y. Luo, “Pharmacological and toxicological aspects of carbon nanotubes (CNTs) to vascular system: A review,” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 385, p. 114801, 2019.
- [177] P. Miralles, E. Johnson, T. L. Church, and A. T. Harris, “Multiwalled carbon nanotubes in alfalfa and wheat: toxicology and uptake,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 9, no. 77, pp. 3514–3527, 2012.
- [178] M. Bajpai, S. S. Katoch, A. Kadier, and P.-C. Ma, “Treatment of pharmaceutical wastewater containing cefazolin by electrocoagulation (EC): Optimization of various parameters using response surface methodology (RSM), kinetics and isotherms study,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 176, pp. 254–266, 2021.
- [179] M. Abdulgader, Q. J. Yu, A. A. Zinatizadeh, P. Williams, and Z. Rahimi, “Application of response surface methodology (RSM) for process analysis and optimization of milk processing wastewater treatment using multistage flexible fiber biofilm reactor,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 3, p. 103797, 2020.
- [180] E. M. Himmetoğlu, “Boylu ardıç (*Juniperus excelsa*) meyvelerinden süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile ilaç etken maddelerinin özütlenmesi,” Yüksek lisans tezi, Gazi Üniv., Ankara, 2020.
- [181] M. Wakkal, B. Khiari, and F. Zagrouba, “Basic red 2 and methyl violet adsorption by date pits: adsorbent characterization, optimization by RSM and CCD, equilibrium and kinetic studies,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 19, pp. 18942–18960, 2019.
- [182] M. A. Zazycki et al., “Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye,” *Adv. powder Technol.*, vol. 30, no. 8, pp. 1494–1503, 2019.
- [183] S. Sarkar et al., “Facile synthesis, characterization and application of magnetic Fe₃O₄-coir pith composites for the removal of methyl violet from aqueous solution:

- Kinetics, isotherm, thermodynamics and parametric optimization,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, no. 5, p. 100447, 2022.
- [184] A. Özer, G. Gürbüz, A. Çalimli, and B. K. Körbahti, “Biosorption of copper (II) ions on *Enteromorpha prolifera*: application of response surface methodology (RSM),” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 3, pp. 377–387, 2009.
- [185] R. A. Khera et al., “Kinetics and equilibrium studies of copper, zinc, and nickel ions adsorptive removal on to *Archontophoenix alexandrae*: conditions optimization by RSM,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 201, 2020.
- [186] S. Biswas, B. C. Meikap, and T. K. Sen, “Adsorptive removal of aqueous phase copper (Cu 2+) and nickel (Ni 2+) metal ions by synthesized biochar–biopolymeric hybrid adsorbents and process optimization by response surface methodology (RSM),” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 230, pp. 1–23, 2019.
- [187] E. B. Hassen and A. M. Asmare, “Predictive performance modeling of Habesha brewery wastewater treatment plant using artificial neural networks,” *Chem. Int.*, vol. 5, no. 1, p. 87, 2019.
- [188] S. M. Cabaneros, J. K. Calautit, and B. R. Hughes, “A review of artificial neural network models for ambient air pollution prediction,” *Environ. Model. Softw.*, vol. 119, pp. 285–304, 2019.
- [189] M. Yurtsever and U. Yurtsever, “Use of a convolutional neural network for the classification of microbeads in urban wastewater,” *Chemosphere*, vol. 216, pp. 271–280, 2019.
- [190] K. Sulaiman, L. H. Ismail, M. A. M. Razi, M. S. Adnan, and R. Ghazali, “Water quality classification using an Artificial Neural Network (ANN),” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 601, no. 1, p. 12005.
- [191] J. Jawad, A. H. Hawari, and S. J. Zaidi, “Artificial neural network modeling of wastewater treatment and desalination using membrane processes: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 419, p. 129540, 2021.
- [192] D. K. Jana, P. Bhunia, S. Das Adhikary, and B. Bej, “Optimization of effluents using artificial neural network and support vector regression in detergent industrial wastewater treatment,” *Clean. Chem. Eng.*, vol. 3, p. 100039, 2022.
- [193] M. H. Sazli, “A brief review of feed-forward neural networks,” *Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara Ser. A2-A3 Phys. Sci. Eng.*, vol. 50, no. 01, 2006.
- [194] M. R. R. Kooh, M. K. Dahri, L. B. L. Lim, L. H. Lim, and O. A. Malik, “Batch

- adsorption studies of the removal of methyl violet 2B by soya bean waste: isotherm, kinetics and artificial neural network modelling,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 75, pp. 1–14, 2016.
- [195] E. Altıntığa, O. Kabadayıb, D. Bozdagc, S. Altundagd, and H. Altundagb, “Artificial neural network mathematical modeling of methyl violet removal with chitosan-coated clinoptilolite,” 2022.
- [196] M. Ashrafi, G. Bagherian, M. A. Chamjangali, and N. Goudarzi, “Application of artificial neural network and random forest methods for modeling simultaneous adsorption of safranin-O and methyl violet dyes onto modified pine cone powder.,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 109, pp. 90–103, 2018.
- [197] J.-S. Wu, C.-H. Liu, K. H. Chu, and S.-Y. Suen, “Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 309, no. 1–2, pp. 239–245, 2008.
- [198] A. A. Ensafi, T. Khayamian, A. Benvidi, and E. Mirmomtaz, “Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 561, no. 1–2, pp. 225–232, 2006.
- [199] M. Selvanathan, K. T. Yann, C. H. Chung, A. Selvarajoo, S. K. Arumugasamy, and V. Sethu, “Adsorption of copper (II) ion from aqueous solution using biochar derived from rambutan (*nepheliumlappaceum*) peel: feedforward neural network modelling study,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 228, pp. 1–19, 2017.
- [200] T. Khan et al., “Modeling of Cu (II) adsorption from an aqueous solution using an Artificial Neural Network (ANN),” *Molecules*, vol. 25, no. 14, p. 3263, 2020.
- [201] (-COOH) Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes [Online] Erişim adresi: “<https://nanografi.com/carbon-nanotubes/cooh-functionalized-multi-walled-carbon-nanotubes-purity-96-outside-diameter-48-78-nm/>.”
- [202] (-OH) Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes [Online] Erişim adresi: “<https://nanografi.com/carbon-nanotubes/oh-functionalized-multi-walled-carbon-nanotubes-purity-96-outside-diameter-48-78-nm/>.”
- [203] H. Gülensoy, “Kompleksometrinin Esaslari ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Istanbul Üniv,” *Yayinlari, Istanbul*, pp. 78–86, 1977.
- [204] J. Duan, R. Liu, T. Chen, B. Zhang, and J. Liu, “Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions,” *Desalination*, vol. 293, pp. 46–52, 2012.

- [205] L. Hu *et al.*, “Facile preparation of water-soluble hyperbranched polyamine functionalized multiwalled carbon nanotubes for high-efficiency organic dye removal from aqueous solution,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, 2017.
- [206] V. Sabna, S. G. Thampi, and S. Chandrakaran, “Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic studies,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 134, pp. 390–397, 2016.
- [207] S. Debnath and R. Das, “Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model,” *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 10, pp. 16199–16215, 2023.
- [208] D. K. dos Santos, R. Treméa, E. Lorençon, P. Rodrigues Batista, L. A. de Almeida Coral, and F. de Jesus Bassetti, “Removal of Methyl Violet Dye by Adsorption Process on Hydrogen Titanate Nanotubes: Experimental-Theoretical Study,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 233, no. 5, p. 166, 2022.
- [209] H. Zhu *et al.*, “Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, pp. 865–873, 2013.
- [210] G. Song *et al.*, “Sorptive removal of methylene blue from water by magnetic multi-walled carbon nanotube composites,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, pp. 41268–41282, 2021.
- [211] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014.
- [212] Y. Bulut and H. Aydın, “A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells,” *Desalination*, vol. 194, no. 1–3, pp. 259–267, 2006.
- [213] M. A. Tofighy and T. Mohammadi, “Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 140–147, 2011.
- [214] S. M. Beyan, S. V. Prabhu, T. T. Sissay, and A. A. Getahun, “Sugarcane bagasse based activated carbon preparation and its adsorption efficacy on removal of BOD and COD from textile effluents: RSM based modeling, optimization and kinetic aspects,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 14, p. 100664, 2021.
- [215] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical

- chemistry,” *Talanta*, vol. 76, no. 5, pp. 965–977, 2008.
- [216] S. Karimifard and M. R. A. Moghaddam, “Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 640, pp. 772–797, 2018.
- [217] J. Arévalo-Fester and A. Briceño, “Insights into Selective Removal by Dye Adsorption on Hydrophobic vs Multivalent Hydrophilic Functionalized MWCNTs,” *ACS omega*, vol. 8, no. 12, pp. 11233–11250, 2023.
- [218] X. Feng, “Application of single walled carbon nanotubes in environmental engineering: adsorption and desorption of environmentally relevant species studied by infrared spectroscopy and temperature programmed desorption.” University of Pittsburgh, 2005.
- [219] S. Rosenzweig, G. A. Sorial, E. Sahle-Demessie, and J. Mack, “Effect of acid and alcohol network forces within functionalized multiwall carbon nanotubes bundles on adsorption of copper (II) species,” *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 395–402, 2013.
- [220] M. Šolić et al., “Comparing the adsorption performance of multiwalled carbon nanotubes oxidized by varying degrees for removal of low levels of copper, nickel and chromium (VI) from aqueous solutions,” *Water*, vol. 12, no. 3, p. 723, 2020.
- [221] T. C. Egbosiuba and A. S. Abdulkareem, “Highly efficient as-synthesized and oxidized multi-walled carbon nanotubes for copper (II) and zinc (II) ion adsorption in a batch and fixed-bed process,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 2848–2872, 2021.
- [222] M. Abdel Salam, “Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with multi-walled carbon nanotubes: kinetic and thermodynamic studies,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 677–688, 2013.
- [223] B. Ghanavati, A. Bozorgian, and J. Ghanavati, “Removal of Copper (II) Ions from the Effluent by Carbon Nanotubes Modified with Tetrahydrofuran,” *Chem. Rev. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 68–75, 2022.
- [224] M. A. Salam, G. Al-Zhrani, and S. A. Kosa, “Simultaneous removal of copper (II), lead (II), zinc (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes,” *Comptes rendus Chim.*, vol. 15, no. 5, pp. 398–408, 2012.
- [225] S. R. Popuri, R. Frederick, C.-Y. Chang, S.-S. Fang, C.-C. Wang, and L.-C. Lee, “Removal of copper (II) ions from aqueous solutions onto chitosan/carbon nanotubes composite sorbent,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 4–6, pp. 691–701, 2014.

- [226] Y.-H. Li et al., "Removal of Cu²⁺ ions from aqueous solutions by carbon nanotubes," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 5, pp. 475–485, 2003.
- [227] Y. Şimşek, "Sulu Çözeltiden Bakır (II) Adsorpsiyon Sürecinin Optimizasyonunda Yüzey Yanıt Metodolojisinin Uygulanması," *Acad. Platform-Journal Eng. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 182–191, 2018.
- [228] W.-W. Tang et al., "Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube," *Chem. Eng. J.*, vol. 211, pp. 470–478, 2012.
- [229] E. M. Elsehly et al., "Characterization of functionalized multiwalled carbon nanotubes and application as an effective filter for heavy metal removal from aqueous solutions," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 24, no. 12, pp. 1695–1702, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Elif ÇALGAN
Doğum tarihi ve yeri : 07.10.1991 ERZURUM
e-posta : elifcalgan16@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2016
Lisans	Atatürk Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2013
Lise	Erzurum Anadolu Lisesi	2008

Yayın Listesi

Makaleler

- [1] M. Korkmaz, E. Özmetin, Y. Süzen, E. Çalgan and C. Özmetin, “A new adsorbent (aluminum modified talc) for phosphate removal from alkaline solutions and optimization of data by central composite design”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 245, pp. 178–190, 2022.
- [2] C. Özmetin, M. Korkmaz, E. Özmetin, Y. Süzen and E. Çalgan, “Boron removal from solutions by talc clay”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 172, pp. 260–269, 2019.
- [3] E. Çalgan, E. Ozmetin, “Optimization of hardness removal using response surface methodology from wastewater containing high boron by Bigadic clinoptilolite”, *Desalin. Water Treat.*, vol. 172, pp. 281–291, 2019.
- [4] E. Ozmetin, E. Calgan, Y. Suzen, M. Korkmaz and C. Ozmetin, “Optimisation of textile industry wastewater treatment using Bigadic zeolite (Clinoptilolite) by response surface methodology”, *J. Environ. Prot. Ecol.*, vol. 18, pp. 1127–1136, 2017.
- [5] M. Korkmaz, C. Özmetin, E. Ozmetin, E. Çalgan and Ö. Ziyanak, “Boron Removal from Colemanite Mine Wastewater by Coagulation using Zinc Hydroxide—A Factorial Optimization Study”, *Celal Bayar Univ. J. Sci.*, vol. 18, pp. 77–83, 2022.
- [6] M. Korkmaz, C. Özmetin, E. Özmetin, E. Çalgan, Y. Süzen, “Boron Removal by Aluminum Modified Pumice and Aluminum Hydroxide from Boron Mine Wastewater-Full Factorial Experimental Design”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10(1), 1-13., Doi: 10.17100/nevbiltek.828753 (Kontrol No: 7267212), 2021.

Bildiriler

- [1] E. Çalgan, E. Özmetin (2018). Optimization of Hardness Removal With Response Surface Methodology from Boron Containing Wastewater Using Bigadic Clinoptilolite. 4th International Conference on Recycling and Reuse (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- [2] C. Özmetin, E. Özmetin, Y. Süzen, E. Çalgan, M. Korkmaz (2018). Balya Terk Edilmiş Maden Atıklarından Kaynaklanan Kirliliğin Değerlendirilmesi. Uluslararası Su ve Çevre Kongresi(SUÇEV) (Özet Bildiri/Poster)
- [3] E. Özmetin, C. Özmetin, E. Çalgan, Y. Süzen, M. Korkmaz (2018). Balıkesir İli Kuyu Sularında Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi.Uluslararası Su ve Çevre Kongresi(SUÇEV) (Özet Bildiri/Poster)
- [4] E. Özmetin, E. Çalgan, Y. Süzen, F. Gönül, T. Ayyıldız, G. Arslan (2017). Development of Environmental Consciousness in Primary School Students. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- [5] E. Çalgan, E. Özmetin, M. Korkmaz, Ö. Dinç, K. Ülker, H. E. Karacın (2017). COD and Color Removal by Electrocoagulation Process from Chipboard Industry Wastewater. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development (Özet Bildiri/Poster)
- [6] E. Özmetin, C. Özmetin, E. Çalgan, H. Kızıldağ, S. Yıldız, S. Öksüz (2017). Boron and Hardness Removal from Boron Industry Wastewater by Mixed Bed Resin. International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- [7] M. Korkmaz, C. Özmetin, A. Mutlu, Y. Süzen, E. Özmetin, E. Çalgan (2017). Statistically Optimization of Effect of Soil Clay Type and Amount for Boron Adsorption onto Lime Soil. ICOCEE 2017 (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- [8] E. Özmetin, E. Çalgan, Y. Süzen, C. Özmetin (2017). The Optimization Of Treatment Of Olive Oil Mill Wastewater By Bigadic Zeolite Using Responce Surface Methodology (RSM). ICENS,3rd International Conference On Engineering and Natural Sciences (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- [9] E. Çalgan, E. Özmetin, M. Korkmaz, C. Özmetin (2017). The Color Removal From Chipboard Industry Wastewater By Electrocoagulation Method. ICENS, 3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- [10] E. Özmetin, E. Çalgan, Y. Süzen, M. Korkmaz, C. Özmetin (2017). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Bigadiç Zeoliti (Klinoptilolit) Kullanılarak Arıtımının Yanıt Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu. 2. Uluslararası Su ve Sağlık Kongresi, 2(1), 534-537. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)
- [11] E. Özmetin, C. Özmetin, Y. Yıldırım, E. Tekin (2016). Trend Analysis in Resources of Water Intended for Human Consumption in Balıkesir. International Conferance on Engineering and Natural Sciences, 841-841. (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)

Projeler

- [1] Karbon Nanotüplerle Sulu Ortamdan Arsenik Gideriminin Optimizasyonu, Arastırma Projesi, Yürütücü: Elif Özmetin, Arastırmacı: Elif Çalgan, 24/07/2019 (Devam Ediyor) (Ulusal)
- [2] Bor Endüstrisi Atıksularından İyon Degisim Reçineleriyle Bor Ve Sertlik Gideriminin Yanıt Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Arastırma Projesi, Yürütücü: Elif Özmetin, Arastırmacı: Mustafa Korkmaz, Arastırmacı: Elif Çalgan, Arastırmacı: Yeliz Süzen, 31/03/2017 - 01/07/2019 (Ulusal)

[3] Bigadiç Bor Madeni Atıksuyundan Borun Alüminyumla Modifiye Edilmiş Pomza Minerali Üzerine Adsorpsiyonu Ve Optimizasyonu, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Yürütücü: Elif Özmetin, Arastirmacı: Elif Çalgan, Arastirmacı: Mustafa Korkmaz, Arastirmacı: Yeliz Süzen, 23/12/2015 - 01/09/2021 (Ulusal)

[4] Alüminyum İle Modifiye Edilmiş Talk Minerali Üzerine Fosfat Adsorpsiyonu Ve Optimizasyonu, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Yürütücü: Elif Özmetin, Arastirmacı: Mustafa Korkmaz, Arastirmacı: Yeliz Süzen, Arastirmacı: Elif Çalgan, 09/05/2018 - 01/09/2022 (Ulusal)

Üniversite Dışı Deneyim

2018-2018 Erasmus Internship University of Derby, (Yurtdışı Üniversite)

2017-2017 Erasmus Mobility University of Oradea, (Yurtdışı Üniversite)