



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin 2⁵ tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak boyarmadde gideriminde değerlendirilmesi ve %giderim etkinliğinin istatistiksel analizi

Evaluation of poplar tree based sorbents in dye uptake via 2⁵ full factorial experimental design and statistical analysis of %removal efficiency

Yazar(lar) (Author(s)): Adife Şeyda YARGIÇ

ORCID: 0000-0002-8671-5896

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Yargıç A. Ş., “Kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin 2⁵ tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak boyarmadde gideriminde değerlendirilmesi ve %giderim etkinliğinin istatistiksel analizi”, *Politeknik Dergisi*, 23(4): 941-954, (2020).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.563697

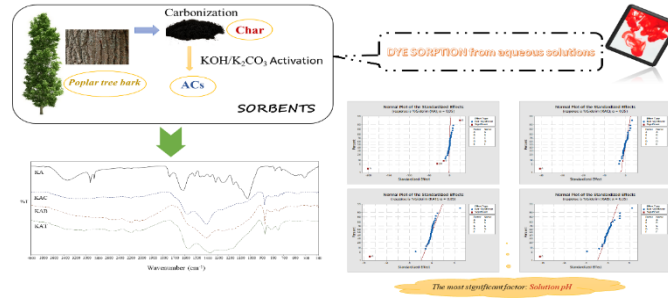
Kavak Ağacı Kabuğu Esaslı Sorbentlerin 2⁵ Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Kullanılarak Boyarmadde Gideriminde Değerlendirilmesi ve %Giderim Etkinliğinin İstatistiksel Analizi

Evaluation of Poplar Tree Based Sorbents in Dye Uptake via 2⁵ Full Factorial Experimental Design and Statistical Analysis of %Removal Efficiency

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ 2⁵ tam faktöriyel deneysel tasarım ile Pr Red Hegxl boyarmaddesinin giderimi / Pr Red Hegxl dye removal via 2⁵ full factorial experimental design
- ❖ KOH ile aktive edilen sorbent kullanarak yüksek giderim etkinliği (% 95,6) sağlama / Ensuring high removal efficiency (95.6%) using KOH-activated sorbent

Grafik Özet (Graphical Abstract)



Şekil. Sorpsiyon süreci ve deneysel sonuçlar / Figure. Sorption process and experimental results

Amaç (Aim)

Bu çalışmada, boyarmadde gideriminde kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin değerlendirilmesi, deneysel tasarım yöntemi ve varyans analizi ile optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. / In this study, it was aimed to evaluate poplar tree bark based sorbents in dye removal from aqueous solutions and to determine optimum working conditions by experimental design method and variance analysis.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

İstatistiksel analiz yapılarak ana faktör etkileri ve faktörler arasındaki etkileşimler analiz edilmiştir. Ayrıca, sorpsiyon mekanizması ve kinetik davranış aydınlatılmıştır. / The main factor effects and interactions between factors were analyzed by performing statistical analysis. Besides, the mechanism of sorption and kinetic behavior were clarified.

Özgünlük (Originality)

Hammaddenin karbonizasyonu ve kimyasal aktivasyonu yoluyla üretilen sorbentlerin etkinliğini araştırmak için, pH, sorbent dozajı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi dahil beş deneysel faktörden oluşan deney setleri belirlenmiştir. / In order to investigate the efficiency of sorbents produced via carbonization and chemical activation of the raw material, the experimental sets of five experimental factors including pH, sorbent dosage, initial dye concentration, temperature and contact time were specified.

Bulgular (Findings)

Varyans analizi sonuçlarına göre, çözelti pH'ı en etkili parametredir. Deneysel veriler, Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uygunluk göstermiştir. Kemisorpsiyon, sözde-ikinci-dereceden kinetik model yoluyla sorpsiyon işlemi kontrol etmiştir. / According to the results of variance analysis, the solution pH was the most effective parameter. The experimental data better fitted the Langmuir isotherm than the Freundlich isotherm. The chemisorption inspected the sorption process by the way of pseudo-second-order kinetic model.

Sonuç (Conclusion)

Kavak ağacı kabuğu esaslı malzemeler boyarmadde içeren atıksuyu dekontamine etmek için faydalı sorbent olabilir. / Poplar tree bark based materials can be beneficial sorbents to decontaminate dye bearing wastewater.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Kavak Ağacı Kabuğu Esaslı Sorbentlerin 2⁵ Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Kullanılarak Boyarmadde Gideriminde Değerlendirilmesi ve %Giderim Etkinliğinin İstatistiksel Analizi

Araştırma Makalesi / Research Article

Adife Şeyda YARGIÇ*

Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 13.05.2019 ; Kabul/Accepted : 13.09.2019)

ÖZ

Tekstil sektörünün gelişimine bağlı olarak atıksularda bulunan boyarmadde konsantrasyonunun artması çevre kirliliği açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, çevre bilincinin artması ve sürdürülebilir yaşamın desteklenmesi sonucunda yeni giderim süreçlerinin tasarımı ve çalışma koşullarının optimizasyonu ile ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmanın amacı, ormansal/endüstriyel atık olan ağaç kabuğunun sorbent olarak değerlendirilebilirliğinin incelenmesi ve çalışma koşullarının optimize edilmesidir. Bu kapsamda, kavak ağacı kabuğu hammadde olarak seçilmiş ve karbonize edildikten sonra iki farklı ajanla (KOH ve K₂CO₃) aktive edilmiştir. 2⁵ tam faktöriyel deney tasarımı modeli kullanılarak deney setleri oluşturulmuş ve sorpsiyon işlemi sonucu elde edilen %giderim etkinliği değerleri kullanılarak varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'ı, boyarmadde konsantrasyonu, temas süresi, sorbent miktarı ve sıcaklık olmak üzere beş parametrenin birbiri ile ilişkisi incelenmiş ve bütün sorbentler için en etkili parametrenin %95 güven aralığında pH olduğu sonucuna varılmıştır. Kavak ağacı kabuğu ile yapılan deneylerde ikili etkileşimlerin de etkili olduğu görülmüştür. En yüksek %giderim etkinliği değerine (%95,6) ise KOH ile aktive edilen sorbent kullanıldığında ulaşılmıştır. İzoterm ve kinetik modellere göre, sorpsiyonun tek tabakalı homojen yüzey üzerinde fizikokimyasal etkileşimler ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, ormansal/endüstriyel atıkların değerlendirildiği çevre dostu ve giderim etkinliği yüksek süreçlerin tasarımı ile boyarmadde içeren atıksular düşük maliyetle iyileştirilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Boyarmadde giderimi, faktöriyel deney tasarımı, karbonlu sorbentler, kavak ağacı kabuğu, varyans analizi.

Evaluation of Poplar Tree Based Sorbents in Dye Uptake via 2⁵ Full Factorial Experimental Design and Statistical Analysis of %Removal Efficiency

ABSTRACT

Due to the development of the textile sector, the increase in the concentration of dyestuffs in the wastewater poses a critical threat to the environment. In addition, as a result of increasing environmental awareness and supporting sustainable life, studies on the design of new removal processes and optimization of working conditions gain importance. The aim of the study is to examine the evaluability of wood bark which is forest/industrial waste as a sorbent and to optimize the working conditions. In this context, poplar tree bark was selected as raw material and it was activated with two different agents (KOH and K₂CO₃) after carbonization. Experimental sets were arranged by using 2⁵ full factorial experimental design model and variance analysis was performed by using the %removal efficiency values obtained from the sorption process. The relationship of five parameters, namely solution pH, dye concentration, contact time, sorbent dosage and temperature, were investigated and it was concluded that the most effective parameter was pH in 95% confidence level for all sorbents. In the experiments conducted with poplar bark, it was observed that binary interactions were also effective. The highest %removal efficiency value (95.6%) was achieved when KOH-activated sorbent was used. According to the isotherm and kinetic models, it was determined that sorption was performed by physicochemical interactions on a monolayer homogeneous surface. Consequently, wastewater containing dyestuffs can be treated at low cost with the design of environmental-friendly and high-efficiency process via the evaluation of forestry/industrial wastes.

Keywords: Dye removal, factorial experimental design, carbonaceous sorbents, poplar tree bark, analysis of variance.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sanayi ve teknoloji toplumuna geçiş ile birlikte çevre sorunlarında ortaya çıkan artışın engellenmesi amacıyla,

doğal kaynakların dengeli ve etkin bir biçimde kullanılmasının gerekliliği dünya çapında önem kazanmıştır. Dünyada bulunan toplam su miktarı yaklaşık 1,4 milyar km³ olmasına rağmen; yenilenebilir kaynakların azlığı, su kullanımının bilinçsiz yapılması ve nüfus artışına bağlı olarak su kıtlığı tehlikesi söz

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : seyda.guler@bilecik.edu.tr

konusudur [1]. Su varlığına göre; kişi başına düşen ortalama kullanılabilir su miktarı yılda 8000-10000 m³'ten fazla olan ülkeler "su zengini", 2000 m³'ten az olanlar "su azlığı çeken" ve 1000 m³'ten az olanlar ise "su fakiri" ülkeler olarak sınıflandırılmaktadır. Devlet Su İşleri (DSİ) verilerine göre, Türkiye'de kişi başına 1519 m³/yıl civarında su düştüğü bilinmekte ve yapılan sınıflandırmaya göre Türkiye'nin su azlığı çeken ülkeler kategorisinde yer aldığı belirtilmektedir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) projeksiyonuna göre, 2030 yılında ülkemizde kullanılabilir su miktarı 1120 m³/yıl-kişi civarında olacaktır [2]. Bu veriler dikkate alındığında, gelecek nesillerin yeterli ve nitelikli su kullanabilmesi adına kaynakların optimum kullanılması ve geri dönüşümün sağlanması gerekmektedir.

Atık su arıtımı, su kaynaklarının korunması ve yeniden kullanımı için temel bir teknoloji olup, dünya çapında birçok ülkede başarı ile uygulanabildiği açıkça görülmektedir. Son yıllarda, biyolojik, biyokimyasal, kimyasal ve mekanik süreçlere ilişkin karmaşık ve disiplinler arası çalışmalar gerçekleştirilmekte ve atık su arıtımında büyük bir ilerleme kaydedilmektedir. Üretim yapılırken göz önünde bulundurulmuş en önemli çevresel temalar; enerji tasarrufu, küresel ısınmanın önlenmesi, su kaynaklarının korunması ve atıkların azaltılması olarak sıralanmaktadır. Kimyasal kullanımının yönetilmesi, daha az çevresel yüke sahip olan alternatiflerin kullanılması ve "azalt, tekrar kullan, geri dönüştür" programı doğrultusunda sıfır emisyon hedefinin ön planda tutulması ile çevreye duyarlı süreçler geliştirilmektedir [3]. Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Zirvesi'nde (Eylül 2015) kabul edilen Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinde ifade edildiği gibi, atık su arıtma teknolojisindeki mevcut bilgi ve deneyimin küresel uygulamasının, gelecekteki su yönetiminin temel taşı olacağı sonucuna varılmaktadır. 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinin altıncısında, "2030'a kadar kirliliği azaltarak, çöp boşaltmayı ortadan kaldırarak, zararlı kimyasalların ve maddelerin salınımını en aza indirgeyerek, arıtılmamış atık su oranını yarıya indirerek, geri dönüşümü ve tekrar kullanımı artırarak su kalitesini yükseltmek" hedeflenmektedir [4]. Küresel olarak üretilen atık suyun yalnızca beşte biri şu anda yeterli şekilde arıtılmaktadır. 2030 yılına kadar sürdürülebilir su yönetimi hedefine ulaşmak için her gün yaklaşık 600000 kişiye ekstra atık su arıtma tesisi gerekmektedir [5].

Çevreye yayılan en tehlikeli ve zehirli kirleticilerden biri olarak kabul edilen boyar maddeler kimyasal, su, ışık veya mikrobiyal işlemlere maruz bırakılırsa bile bozulmaya karşı direnç göstermektedir [6]. Endüstride sıklıkla kullanılan boyar maddelerin % 10-15'i boyama sürecinde atık sulara boşaltılmaktadır [7]. Boyar maddeler düşük konsantrasyonlarda olsa bile besin zincirinde birikerek canlı yaşamını ciddi derecede tehdit etmektedir. Bu nedenle, alıcı ortama verilmeden önce atık suların arıtılması ile ilgili çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Atık su iyileştirme çalışmaları kapsamında fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerden faydalanılmaktadır. Atıksu renk gideriminde

yaygın olarak membran filtrasyonu, adsorpsiyon/biyosorpsiyon, elektrokoagülasyon, iyon değişimi, kimyasal/elektro-oksidasyon, aerobik / anaerobik biyolojik arıtma ve ileri oksidasyon süreçleri (fenton, foto-fenton, ozon, ozon/UV) uygulanmaktadır.

Kapsamlı bir literatür araştırması yapıldığında, boyar maddelerin gideriminde sorpsiyon işleminin kullanıldığı çok sayıda araştırmanın bulunduğu belirlenmiştir. Günümüzde, atıkların sorbent olarak değerlendirilmesi, yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorban seçimi ve çalışma koşullarının optimize edilmesi ile giderim etkinliğinin artırılması oldukça önem kazanmıştır. Geleneksel adsorpsiyon işleminde, her faktöre ait değişkenlerin ayrı ayrı çalışıldığı, tek-değişkenli model uygulanmaktadır. Bu model kapsamında, bir faktörün optimum değeri belirlendikten sonra diğer faktörün bütün değişkenleri ile ilişkisi incelenmektedir. Çok-değişkenli model ile çalışıldığında ise, deney sayısının azalmasına bağlı olarak zaman ve maliyet açısından ortaya çıkan dezavantajın önüne geçilmektedir.

Kavak ağacı kışım yaprak dökme, 30-40 m'ye kadar boyanabilen, sık ve kalın dallı, kabuğu gövdenin üst kısımlarında düz ve grimsi, alt kısımlarında ise derin düşey çatlaklı ve siyah renkli olan hızlı büyüyen bir ağaçtır. Kavak ağacının vatanı Türkiye, orta ve güney Avrupa'dan Orta Asya'ya kadar uzanmaktadır [8]. Yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin değerlendirilmesi ve optimum çalışma koşullarının deneysel tasarım yöntemi ve varyans analizi yapılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Kavak ağacı kabuğuna karbonizasyon ve kimyasal aktivasyon uygulanması ile üretilen sorbentlerin boyar madde gideriminde etkinliğinin araştırılması amacıyla, 2⁵ tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak pH, sorbent miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi olmak üzere beş deneysel faktöre ait deney planı oluşturulmuştur. İşlem sonucunda, istatistiksel analiz gerçekleştirilerek ana faktör etkileri ve faktörler arası etkileşimler incelenmiştir. Buna ek olarak, Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile denge verileri incelenerek sorpsiyon mekanizması aydınlatılmış; yalancı-birinci/ikinci derece kinetik modeller ve partikül içi difüzyon kinetik modeli ile kinetik çalışmalar yapılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Adsorbat ile Sorbent Hazırlama ve Fizikokimyasal Karakterizasyon Teknikleri (Adsorbate and Sorbent Preparation and Physicochemical Characterization Techniques)

Sulu çözeltilerden boyar madde gideriminin araştırılması amacıyla reaktif tekstil boyası Pr Red Hegxl (RH, Renk İndeksi: 293755) herhangi bir saflaştırma metodu uygulanmadan kullanılmıştır. Distile su içinde RH boyasının çözünmesi ile elde edilen standart boyarmadde çözeltisi (1000 mg/L) seyreltilerek 50-100 mg/L

aralığında çeşitli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti pH'ını ayarlamak için 0,1 M NaOH veya 0,1 M HCl ilave edilmiş ve pH-metre (Thermo Scientific Orion 3 Star) kullanılmıştır.

Sorpsiyon deneylerinde kullanılan kavak ağacı kabuğu (KA) Eskişehir'de (Türkiye) bulunan kereste işleme fabrikasından temin edilmiş ve laboratuvar ortamında kurutulmuştur. Öğütücü kullanılarak (Armfield FT-7A) hammadde parçacık büyüklüğü küçültülmüş ve ortalama parçacık büyüklüğü 0,812 mm olan KA sorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Hammadde ısıtma hızı 10 °C/min olacak şekilde 550 °C'ye ısıtılıp karbonize edilerek kavak ağacı çarı (KAC) elde edilmiştir. Ayrıca, hammadde ağırlıkça kimyasal ajan/hammadde oranı 0,75 olacak şekilde potasyum hidroksit (KOH) veya potasyum karbonat (K₂CO₃) kullanılarak aktive edilmiştir. Aktivasyon işleminde, öncü madde ve kimyasal ajan karışımı 24 h boyunca karıştırılmış, ardından 85 °C'de 24 h etüvde kurutulmuştur. Elde edilen numuneler 10 °C/min ısıtma hızı ile 700 °C'ye kadar ısıtılmış ve aktivasyon sıcaklığında 60 min beklenmiştir. Aktive edilen numuneler yapıda kalan kimyasal ajanların uzaklaştırılması amacı ile pH değeri nötr olana kadar distile su ile yıkanmış ve ardından 105 °C'de 24 h kurutulmuştur. Sorpsiyon deneylerinde kullanılacak sorbentlerin kodları: KA = Kavak Ağacı Kabuğu, KAC = Kavak Ağacı Çarı, KAB = Kavak Ağacı Baz Aktivasyonu (KOH) ve KAT = Kavak Ağacı Tuz Aktivasyonu (K₂CO₃) olarak belirlenmiştir.

Sorbentlerin özelliklerini tespit etmek için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Elementel analiz (Leco CNH628 S628) gerçekleştirilerek sorbentlerin içeriğindeki karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları ölçülmüştür. KA'nın bileşen analizi ve kısa analizi (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) yapılarak yapısı aydınlatılmıştır. Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüştümlü Kıvılcık Ötesi Spektrometresi (ATR-FTIR, Perkin Elmer Spektrumu 100) yardımı ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında, 100 taramadan sonra çözünürlüğü 4 cm⁻¹ olan spektrum alınarak yapıdaki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Sorbentlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları Micromeritics ASAP 2020 azot sorpsiyon cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

2.2. Boyarmadde Giderim Prosedürü (Dye Removal Procedure)

Kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentler kullanılarak RH boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde pH, sorbent miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, 50 mL'lik boyarmadde çözeltisi içeren konik test tüplerinde kesikli sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonlar süzülerek süzünüdeki boyarmadde miktarı 533 nm'lik maksimum dalga boyunda (λ_{maks}) UV/görünür bölge spektrofotometresinde (Agilent Cary 60 UV-Visible Spectrophotometer) absorbansın ölçülmesi ile belirlenmiştir. Boyarmadde sorpsiyon kapasitesi (q_e) ve

giderim etkinliği (η) değerleri Eş. 1 ve Eş. 2 numaralı eşitlikler ile ifade edilmektedir [9]:

$$q_e (mg/g) = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

$$\eta (\%) = [(C_0 - C_e)/C_0]100 \quad (2)$$

burada, sorbent tarafından tutulan boyarmadde miktarı q_e (mg/g) ile gösterilmektedir. V (L) çözelti hacmi ve W (g) kullanılan sorbent miktarıdır. C_0 (mg/L) başlangıç çözeltisindeki ve C_e (mg/L) ise dengedeki boyarmadde konsantrasyonudur.

2.3. Hız Modelleri ve Sorpsiyon İzotermi (Rate Models and Sorption Isotherms)

Hız sabitleri ile adsorpsiyon dinamiğinin incelenmesi amacıyla farklı kinetik modeller kullanılmaktadır. Bir adsorpsiyon işleminde gerçekleşen adımlar: *i*) çözünen maddenin çözüldüğü adsorban yüzeyinde oluşturulan ince bir filme taşınması, *ii*) çözünen maddenin bu ince filmde adsorban yüzeyine taşınması, *iii*) çözünen maddenin adsorban yüzeyinden gözenekli yapının içine taşınması olarak sıralanmaktadır [10]. RH boyarmaddesinin gideriminde yalancı-birinci (Eş. 3) ve ikinci derece (Eş. 4) kinetik modelleri ve partikül içi difüzyon kinetik modeli (Eş. 5) kullanılarak sorpsiyon denge verileri analiz edilmiştir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 t)/2,303 \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (4)$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (5)$$

burada t temas süresi (min), q_e ve q_t (mg/g) dengede ve t (min) süresi sonunda tutulan RH boyarmadde miktarı, k_1 (min⁻¹) ve k_2 (g/mg·min) sırasıyla yalancı-birinci ve ikinci dereceden sorpsiyon hız sabiti [11], k_i (mg/g·min^{0.5}) hücre içi difüzyon hız sabiti ve C sabittir [12].

Çözeltide sabit bir sıcaklıkta kalan denge adsorbat konsantrasyonu ile adsorbat miktarı arasındaki matematiksel korelasyon, sorpsiyon izotermi ile ifade edilmektedir [13]. RH boyarmaddesinin deneysel verilerini analiz etmek ve sorpsiyonun denge özelliklerini incelemek için Langmuir (Eş. 6), Freundlich (Eş. 7), Temkin (Eş. 8-9) ve Dubinin-Radushkevich (Eş. 10-11) izoterm modelleri kullanılmıştır. En uygun izoterm genellikle lineer regresyon uygulanarak bulunmakta ve bunun yanında izoterm denkleminin uygulanabilirliğini kontrol etmek için R² korelasyon katsayıları hesaplanmaktadır.

$$C_e/q_e = 1/(K_L q_m) + C_e/q_m \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (7)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (8)$$

$$B = RT/b_t \quad (9)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (11)$$

burada C_e (mg/L) dengede bulunan çözeltinin boyarmadde konsantrasyonu; q_e (mg/g) sorbentin birim ağırlığı başına tutulan boyarmadde miktarıdır. Ayrıca, K_L (L/mg) ve q_m (mg/g) sırasıyla, sorpsiyon hızı ve maksimum sorpsiyon kapasitesine göre elde edilen Langmuir sabitleridir. Langmuir izoterminde ait boyutsuz ayırma faktörü $R_L = 1/(1 + C_0K_L)$ ifadesi ile belirlenmektedir. Heterojenite faktörü ve Freundlich sorpsiyon sabiti, sırasıyla n ve K_F (mg/g(L/mg)^{1/n}) olarak sembolize edilmektedir. $1/n$ değeri ve K_F sırasıyla sorpsiyon şiddeti ve bağlanma enerjisini ifade etmektedir. Bu değerler, $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğinde kesişim noktası (K_F) ve eğim ($1/n$) verileri kullanılarak elde edilir. Temkin izoterminde kullanılan simgeler, A_T (L/g) Temkin izotermi denge bağlanma sabiti, B sorpsiyon ısısı ile ilgili sabit, b_T Temkin izoterm sabiti (J/mol), R (J/molK) gaz sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır. Dubinin-Radushkevich eşitliklerinde ise ϵ ve β sırasıyla Polanyi potansiyelini ve sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti (mol²/kJ²) ifade etmektedir. Ortalama sorpsiyon enerjisi (E) ise $1/\sqrt{2\beta}$ ifadesinden kJ/mol olarak hesaplanmaktadır.

2.4. Tam Faktöriyel Deneysel Tasarımı (Full Factorial Experimental Design)

Faktöriyel deney tasarımı kullanılması ile toplam deney sayısı, zaman ve araştırma maliyetinin azaltılması mümkün olup; tüm ana faktörlerin etkileri ve faktörlerin etkileşim etkileri doğru bir şekilde tahmin edilerek sürecin optimizasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Çeşitli biyokütle atıkları kullanıldığında ağır metal olarak Cr(IV) [14] ve Pb(II) [15], boyarmadde olarak metilen mavisi [16] gideriminin gerçekleştirildiği ve sorpsiyon parametrelerinin istatistiksel analizinin yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Tam faktöriyel deneysel tasarım yönteminde, belirlenen seviye sayısına bağlı olarak tüm faktörlerin birbiri ile ilişkisi değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmada, pH ($A=2$ ve 8), sorbent miktarı ($B=0,1$ ve $0,4$ g/50 mL), sıcaklık ($C=20$ ve 40 °C), temas süresi ($D=60$ ve 120 min) ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ($E=50$ ve 100 mg/L) etkisi olmak üzere 5 faktörün iki seviyeli tam faktöriyel deney tasarımında $2^5=32$ deney gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel grafiklerde düşük seviye “-1” ve yüksek seviye “1” ile sembolize edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Sorbent Özelliklerinin İncelenmesi (Investigation of Sorbent Properties)

Sorbentlerin temel analizi ve KA 'nın yaklaşık analizine ait sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Kavak ağacı kabuğunun yüksek uçucu madde (%78,93) ve nem (%7,58) içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon işleminden sonra, KA ile karşılaştırıldığında diğer sorbentlerin karbon içeriğinin fazla ve oksijen içeriğinin az olmasına bağlı olarak ısı değerlerinin de daha yüksek olduğu görülmüştür. Yığın

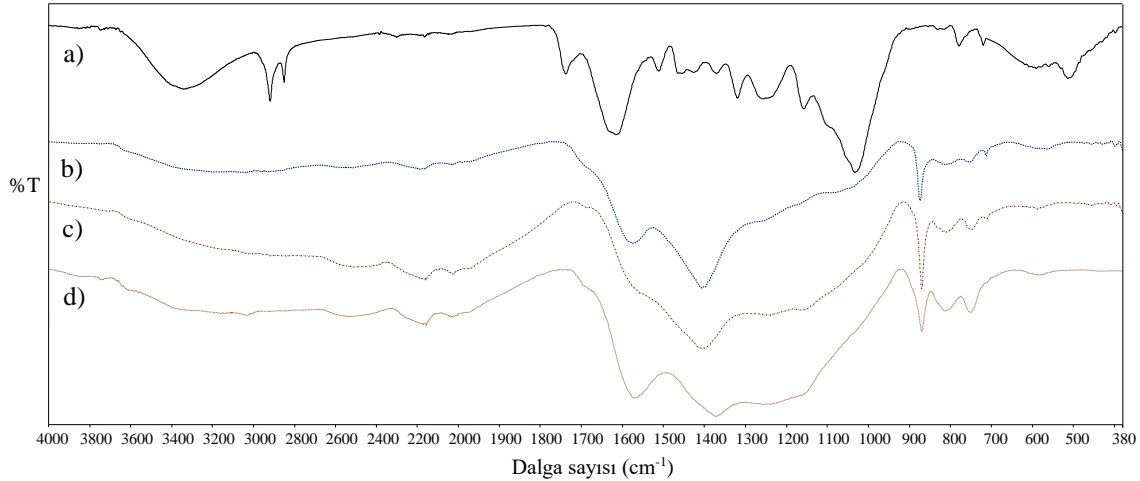
yoğunluğu $0,45$ g/cm³ olan KA 'nın azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi ile belirlenen yüzey alanı $0,39$ m²/g olarak bulunmuştur. KOH ve K₂CO₃ aktivasyonu sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin yüzey alanları sırasıyla $195,42$ ve $202,39$ m²/g'dır. Ortalama gözenek boyutları ise KAB ve KAT için sırasıyla $5,0$ ve $4,6$ nm olup, mezogözenekli yapıya sahip sorbentler üretilmiştir.

Çizelge 1. Temel ve yaklaşık analiz sonuçları (The results for ultimate and proximate analyses)

Temel Analiz				
Bileşen (%)	KA	KAC	KAB	KAT
C	39,92	63,93	64,98	66,89
N	1,67	0,95	0,35	0,36
H	7,60	2,64	2,19	2,25
O ^a	50,81	32,48	32,48	30,50
HHV (MJ/kg)	15,30	19,57	19,28	20,37
KA'nın Yaklaşık Analizi				
Kısa analiz	%ağ.			
Nem	7,58			
Kül	5,29			
Uçucu Madde	78,93			
Sabit Karbon ^a	8,20			
Bileşen analizi	%ağ.			
Holoselüloz	57,04			
Hemiselüloz	36,82			
Ekstraktif Madde	6,82			
Lignin	30,85			
Selüloz ^a	20,22			

^a Farktan hesaplanmıştır.

Sorbentlerin kimyasal bileşimleri ve yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları (Şekil 1) alınmıştır. Şekil 1 incelendiğinde, karbonlu sorbentlere kıyasla hammadde olan KA 'nın yapısında daha fazla fonksiyonel grubun bulunması, yapısının daha kompleks olduğunun bir göstergesidir. KA 'nın spektrumunda karbonlu yapıya sahip diğer sorbentlere kıyasla, $3300-3200$ cm⁻¹ bant aralığında tanımlanmış olan hidrojen bağımlı içeren hidroksil fonksiyonel gruplarının geniş ve yayvan O-H gerilme titreşimi saptanmıştır [17]. Ayrıca, $2950-2800$ cm⁻¹ aralığında metil ve metilene ait asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. $1770-1500$ cm⁻¹ civarındaki pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmakta olup; bu pikler esterler, ketonlar, karboksilik asitler ve aldehitlerin varlığına işaret etmektedir. $1480-1420$ cm⁻¹ civarındaki pikler



Şekil 1. FT-IR spektrumları (a) KA, (b) KAC, (c) KAB ve (d) KAT (FT-IR spectrums of (a) KA, (b) KAC, (c) KAB and (d) KAT)

ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, doyurulmamış eterlerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır. 1200-1000 cm⁻¹ civarındaki pikler ise biyosorbent yapısındaki ligninin varlığını gösteren C-O gerilim bandını ifade etmektedir [18]. 900-700 cm⁻¹ bant aralığında belirlenen pikler, bir aromatik halkaya bağlı süstitüentleri ifade etmektedir.

3.2. Deneylerin İstatistiksel Analizi (Statistical Analysis of Experiments)

Boyarmadde %giderim değerlerinin cevap olarak kullanıldığı istatistiksel analiz işlemi MINITAB 17 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. İki seviyeli tam faktöriyel deney tasarımı ile sorpsiyon sürecinde çalışılacak deney koşulları belirlenmiş; standart etkilerin normal olasılık grafikleri, Pareto grafiği, ana ve etkileşim etkileri grafikleri incelenmiştir. Buna ek olarak, %95 güven seviyesinde varyans analizi gerçekleştirilerek bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler ve en etkili parametreler belirlenmiştir. Deneysel değişkenler ve karşılık gelen cevaplar arasındaki ilişki Eş. 12’de verilen lineer eşitlik ile temsil edilmekte, istatistiksel analiz sonucu elde edilen katsayılar denklemde yerine yazılarak ilgili sorbent boyarmadde giderimine (%) etkisi belirlenmektedir.

$$Y = X_0 + X_1A + X_2B + X_3C + X_4D + X_5E + X_6AB + X_7AC + X_8AD + X_9AE + X_{10}BC + X_{11}BD + X_{12}BE + X_{13}CD + X_{14}CE + X_{15}DE + X_{16}ABC + X_{17}ABD + X_{18}ABE + X_{19}ACD + X_{20}ACE + X_{21}ADE + X_{22}BCD + X_{23}BCE + X_{24}BDE + X_{25}CDE + X_{26}ABCD + X_{27}ABCE + X_{28}ABDE + X_{29}ACDE + X_{30}BCDE \quad (12)$$

burada Y öngörülen yanıt (boyarmadde giderimi, %) olup, X_0 sabit katsayıyı ve X_i ana faktörlerin etkileri ve

etkileşimleri ile ilgili katsayıları sembolize etmektedir. Çözelti pH’ı, sorbent miktarı (g/50 mL), sıcaklık (°C), temas süresi (min) ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L) sırasıyla A , B , C , D ve E olarak kodlanmıştır.

3.2.1. Varyans analizi-ANOVA (Analysis of variance-ANOVA)

RH boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde, faktörlerin istatistiksel analizinin gerçekleştirilmesi ve etkileşim etkilerinin incelenmesi amacıyla varyans analizi uygulanmıştır. Analiz sonucunda elde edilen ana ve etkileşim etkileri, olasılık değerleri (P -değeri), Student’s- T -test değerleri, Fisher F -oranları Çizelge 2 ve Çizelge 3’de verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre, çözelti pH’ı (A) ana etkisinin her sorbent için güvenlik seviyesi $P < 0,05$ olacak şekilde büyük ölçüde önemli olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, modelin *kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentler* için uygun olduğu öngörülmüştür. Ayrıca, KA sorbenti için pH (A) etkisi ile birlikte sorbent miktarı (B), başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (E) ve $A*B$ ikili etkileşim etkilerinin de anlamlı olduğu belirlenmiştir. Uygun modele ait korelasyon katsayısı (R^2) değerleri incelendiğinde, KA (1,00), KAC (0,9994), KAT (0,9960) ve KAB (0,9971) sorbentleri için deneysel değerler ile istatistiksel modelden hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Varyans analizi sonucunda elde edilen X_i katsayıları kullanılarak Eş. 12 her sorbent için yeniden düzenlenmiş

Çizelge 2. Boyarmadde gideriminde 2⁵ tam faktöriyel deneysel tasarım için istatistiksel parametreler (Statistical parameters for 2⁵ full factorial experimental design in dye removal)

Terim	Etki				T-değeri			
	KA	KAC	KAT	KAB	KA	KAC	KAT	KAB
Sabit					224,49	49,39	23,5	31,85
A	-69,531	-60,75	-45,31	-45,37	-202,27	-40,84	-13,76	-15,68
B	8,844	4,375	20,59	15,98	25,73	2,94	6,25	5,52
C	0,131	1,525	4,08	4,19	0,38	1,03	1,24	1,45
D	1,031	2,675	2,36	8,02	3	1,8	0,72	2,77
E	-4,981	-4,712	-11,91	-13,91	-14,49	-3,17	-3,61	-4,81
A*B	-10,631	-1,738	-4,58	1,67	-30,93	-1,17	-1,39	0,58
A*C	-1,594	-1,587	-4,22	1,08	-4,64	-1,07	-1,28	0,37
A*D	-1,794	-1,862	0,26	-2,49	-5,22	-1,25	0,08	-0,86
A*E	2,969	-1,275	1,54	0,16	8,64	-0,86	0,47	0,05
B*C	-3,744	-0,687	-0,84	7,83	-10,89	-0,46	-0,26	2,71
B*D	1,481	1,237	-0,67	8,06	4,31	0,83	-0,2	2,78
B*E	-0,206	-4,25	-3,26	-1,64	-0,6	-2,86	-0,99	-0,57
C*D	0,219	1,338	1,22	-5,88	0,64	0,9	0,37	-2,03
C*E	-1,469	-1,65	2,53	-0,73	-4,27	-1,11	0,77	-0,25
D*E	-1,269	0,85	-1,09	-2,21	-3,69	0,57	-0,33	-0,76
A*B*C	2,656	1,65	2,78	-1,91	7,73	1,11	0,84	-0,66
A*B*D	0,381	-1,75	0,81	-2,03	1,11	-1,18	0,24	-0,7
A*B*E	1,069	3,287	0,62	-0,76	3,11	2,21	0,19	-0,26
A*C*D	-0,731	-1,25	-0,48	1,88	-2,13	-0,84	-0,15	0,65
A*C*E	0,356	-0,113	0,38	-0,04	1,04	-0,08	0,12	-0,02
A*D*E	0,156	-0,238	-1,34	1,88	0,45	-0,16	-0,41	0,65
B*C*D	-3,231	1,525	-2,58	-4,02	-9,4	1,03	-0,78	-1,39
B*C*E	0,156	3,187	-1,94	-1,64	0,45	2,14	-0,59	-0,57
B*D*E	-0,519	-0,637	0,03	0,68	-1,51	-0,43	0,01	0,24
C*D*E	2,369	-2,787	-1,58	3,14	6,89	-1,87	-0,48	1,09
A*B*C*D	1,644	-0,662	-0,81	-0,38	4,78	-0,45	-0,24	-0,13
A*B*C*E	0,806	-2,625	0,13	-1,38	2,35	-1,76	0,04	-0,48
A*B*D*E	-0,469	-0,575	-0,34	-3,61	-1,36	-0,39	-0,1	-1,25
A*C*D*E	0,169	0,075	-2,23	1,91	0,49	0,05	-0,68	0,66
B*C*D*E	-0,381	1,25	-0,03	0,06	-1,11	0,84	-0,01	0,02

ve %giderim için tüm katsayıları içeren model denklemleri Eş. 13-16'da verilmiştir. Eğer, bir faktörün etkisi incelenirken, düşük seviye koşulları yerine yüksek seviye koşullarında çalışıldığında elde edilen cevabın (%giderim) değeri de artıyorsa pozitif, azalıyorsa negatif katsayılar elde edilmektedir. Örneğin, kavak ağacı kabuğunun sorbent olarak kullanıldığı durumda, A, E, A*B, A*C, A*C*D, B*C*D*E vb. terimlerin katsayıları negatiftir. Buna göre, diğer değişkenler sabit tutulurken çözelti pH'ındaki (A) her %1'lik artış sonucunda, boyarmadde gideriminde %34,766'lık bir azalma gerçekleşmektedir. Buna karşılık, pozitif katsayıya sahip sorbent miktarı (B), sıcaklık (C) veya temas süresi (D) ayrı ayrı incelendiğinde, bu etkilerin her %1'lik artışı sonucunda sırasıyla %4,422, %0,066 ve %0,516'lık bir artış olmaktadır. Ayrıca, bütün sorbentler için çözelti pH'ı (A) ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun (E) negatif etki gösterdiği belirlenmiş, etkileşim etkilerinde ise denklemlerden görüldüğü üzere standart bir eğilim gözlenmemiştir.

$$\begin{aligned} \%Giderim (KA) = & 38,584 - 34,766A + 4,422B + 0,066C \\ & + 0,516D - 2,491E - 5,316AB - 0,797AC - 0,897AD + \\ & 1,484AE - 1,872BC + 0,741BD - 0,103BE + 0,109CD - \\ & 0,734CE - 0,634DE + 1,328ABC + 0,191ABD + \\ & 0,534ABE - 0,366ACD + 0,178ACE + 0,078ADE - \\ & 1,616BCD + 0,078BCE - 0,259BDE + 1,184CDE + \\ & 0,822ABCD + 0,403ABCE - 0,234ABDE + 0,084ACDE \\ & - 0,191BCDE \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \%Giderim (KAC) = & 36,731 - 30,375A + 2,187B + 0,763C \\ & + 1,337D - 2,356E - 0,869AB - 0,794AC - 0,931AD - \\ & 0,637AE - 0,344BC + 0,619BD - 2,125BE + 0,669CD - \\ & 0,825CE + 0,425DE + 0,825ABC + 0,875ABD + 1,644ABE \\ & - 0,625ACD - 0,056ACE - 0,119ADE + 0,762BCD \\ & + 1,594BCE - 0,319BDE - 1,394CDE - 0,331ABCD - \\ & 1,312ABCE - 0,287ABDE + 0,037ACDE + 0,625BCDE \end{aligned} \quad (14)$$

Çizelge 3. Varyans analizi (ANOVA) sonuçları (Variance analysis (ANOVA) results)

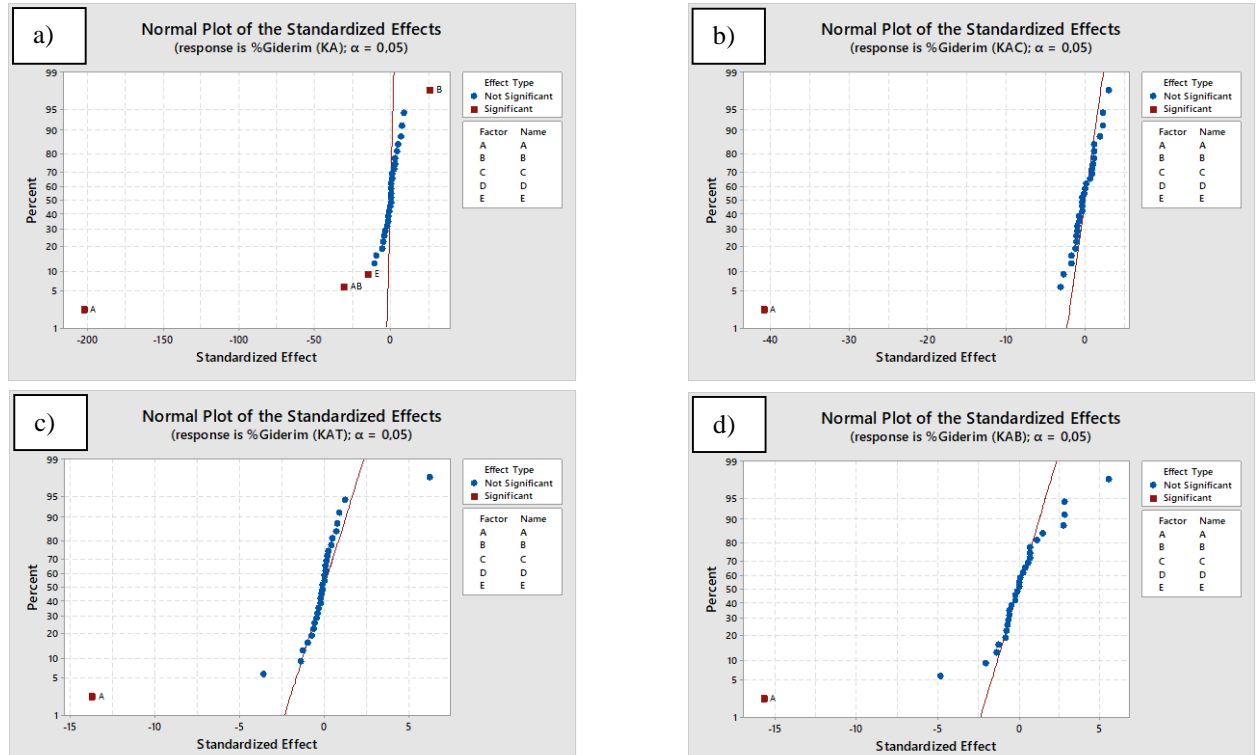
Terim	P-değeri				F-oranı			
	KA	KAC	KAT	KAB	KA	KAC	KAT	KAB
Model	0,021	0,104	0,268	0,232	1443,05	57,63	8,4	11,27
Lineer	0,008	0,041	0,108	0,096	8359,06	338,18	48,68	61,84
A	0,003	0,016	0,046	0,041	40914,26	1667,93	189,21	245,81
B	0,025	0,209	0,101	0,114	661,89	8,65	39,09	30,5
C	0,768	0,492	0,432	0,385	0,15	1,05	1,54	2,1
D	0,205	0,323	0,605	0,22	9	3,23	0,51	7,68
E	0,044	0,195	0,172	0,131	209,99	10,04	13,07	23,09
2-yönlü etkileşim	0,07	0,549	0,784	0,49	124,96	1,62	0,57	2,14
A*B	0,021	0,451	0,397	0,667	956,5	1,36	1,93	0,33
A*C	0,135	0,479	0,422	0,772	21,5	1,14	1,64	0,14
A*D	0,121	0,429	0,951	0,547	27,23	1,57	0,01	0,74
A*E	0,073	0,549	0,721	0,966	74,59	0,73	0,22	0
B*C	0,058	0,724	0,84	0,225	118,61	0,21	0,07	7,32
B*D	0,145	0,558	0,872	0,22	18,57	0,69	0,04	7,75
B*E	0,656	0,214	0,504	0,671	0,36	8,16	0,98	0,32
C*D	0,639	0,534	0,774	0,291	0,4	0,81	0,14	4,13
C*E	0,146	0,467	0,583	0,842	18,26	1,23	0,59	0,06
D*E	0,168	0,67	0,796	0,585	13,62	0,33	0,11	0,58
3-yönlü etkileşim	0,167	0,532	0,941	0,799	21,47	1,76	0,22	0,53
A*B*C	0,082	0,467	0,554	0,629	59,71	1,23	0,71	0,43
A*B*D	0,467	0,448	0,847	0,61	1,23	1,38	0,06	0,49
A*B*E	0,198	0,271	0,882	0,837	9,67	4,88	0,04	0,07
A*C*D	0,28	0,555	0,908	0,633	4,53	0,71	0,02	0,42
A*C*E	0,489	0,952	0,927	0,99	1,07	0,01	0,01	0
A*D*E	0,728	0,899	0,753	0,633	0,21	0,03	0,17	0,42
B*C*D	0,067	0,492	0,577	0,397	88,36	1,05	0,61	1,93
B*C*E	0,728	0,278	0,661	0,671	0,21	4,59	0,35	0,32
B*D*E	0,373	0,742	0,994	0,853	2,28	0,18	0	0,06
C*D*E	0,092	0,312	0,715	0,474	47,48	3,51	0,23	1,18
4-yönlü etkileşim	0,292	0,677	0,972	0,805	6,34	0,83	0,11	0,45
A*B*C*D	0,131	0,733	0,847	0,917	22,87	0,2	0,06	0,02
A*B*C*E	0,257	0,328	0,975	0,716	5,5	3,11	0	0,23
A*B*D*E	0,403	0,765	0,934	0,43	1,86	0,15	0,01	1,55
A*C*D*E	0,709	0,968	0,621	0,629	0,24	0	0,46	0,43
B*C*D*E	0,467	0,555	0,994	0,988	1,23	0,71	0	0
R² (%)	100	99,94	99,60	99,71				

$$\begin{aligned} \%Giderim (KAT) = & 38,70 - 22,65A + 10,30B + 2,04C + \\ & 1,18D - 5,95E - 2,29AB - 2,11AC + 0,13AD + 0,77AE - \\ & 0,42BC - 0,33BD - 1,63BE + 0,61CD + 1,27CE \\ & - 0,55DE + 1,39ABC + 0,40ABD + 0,31ABE - 0,24ACD \\ & + 0,19ACE - 0,67ADE - 1,29BCD - 0,97BCE \\ & + 0,02BDE - 0,79CDE - 0,40ABCD + 0,07ABCE \\ & - 0,17ABDE - 1,12ACDE - 0,02BCDE \end{aligned} \quad (15)$$

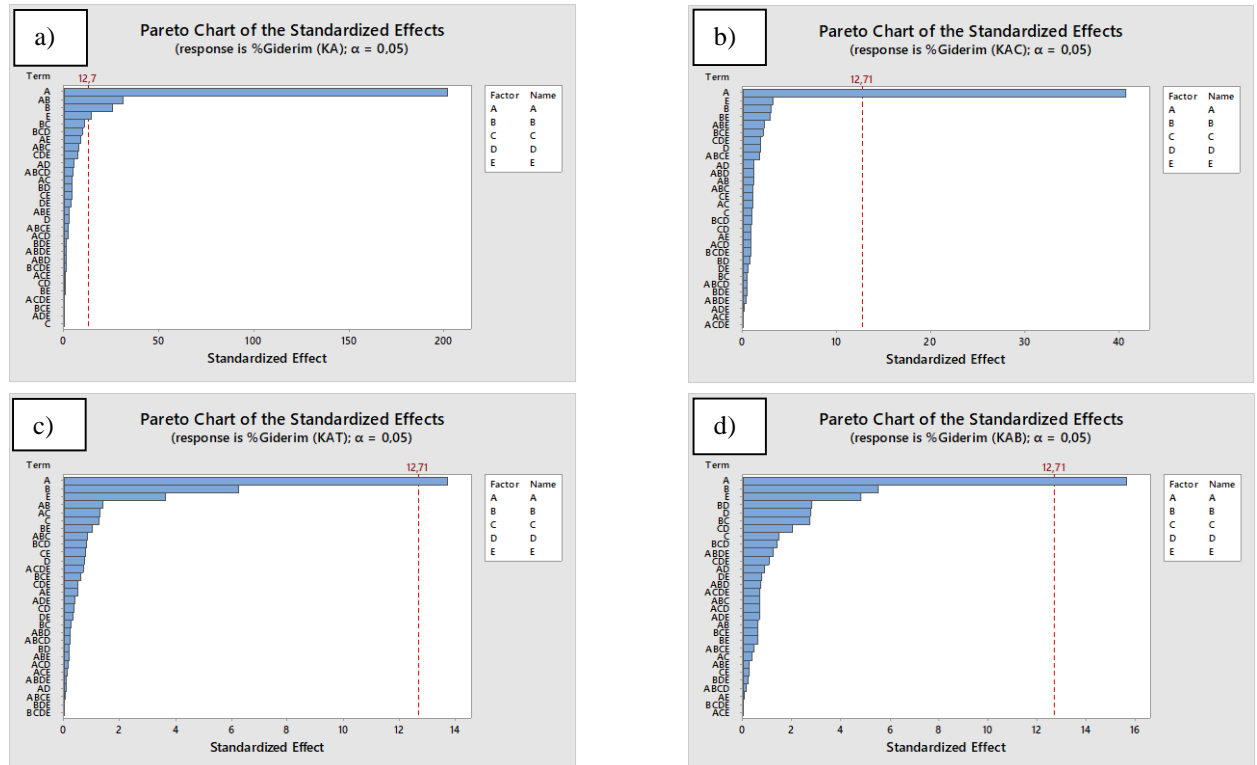
$$\begin{aligned} \%Giderim (KAB) = & 46,08 - 22,68A + 7,99B + 2,10C + \\ & 4,01D - 6,95E + 0,83AB + 0,54AC - 1,25AD + 0,08AE \\ & + 3,92BC + 4,03BD - 0,82BE - 2,94CD - 0,37CE \\ & - 1,10DE - 0,95ABC - 1,02ABD - 0,38ABE + 0,94ACD \\ & - 0,02ACE + 0,94ADE - 2,01BCD - 0,82BCE \\ & + 0,34BDE + 1,57CDE - 0,19ABCD - 0,69ABCE \\ & - 1,80ABDE + 0,95ACDE + 0,03BCDE \end{aligned} \quad (16)$$

3.2.2. Standart etkilerin normal olasılık dağılımları ve Pareto grafikleri (Normal probability plots of standardized effects and Pareto charts)

Normal olasılık grafikleri kullanıldığında her etki bir nokta ile simgelenmekte ve etkilerinin dağılımı incelenmektedir [19]. Eğer, grafikteki noktalar bir doğru boyunca düzgün bir şekilde dağılırsa, verilerin normal dağıldığı sonucuna ulaşılır [20]. Standart etkiler, etkinin "0" olduğunu belirten boş hipotezi doğrulayan t-istatistikleri olup, standart etkilerin normal olasılık grafikleri Şekil 2'de verilmiştir. Normal olasılık grafiklerinin dağılımları incelendiğinde, tüm noktaların KA için -200 ila +25, KAC için -45 ila +5, KAT için -15 ila +10 ve KAB için -20 ila +10 aralığında olduğu görülmüştür. Normal dağılım, modelin, uygun değerlerin gözlenen değerden nominal bir sapma göstermesini



Şekil 2. “%Giderim” için standart etkilerin normal olasılık grafikleri: a) KA b) KAC, c) KAT ve d) KAB (Normal probability plots of standard effects for “%Removal”: a) KA b) KAC, c) KAT and d) KAB)



Şekil 3. “%Giderim” için Pareto grafikleri: a) KA b) KAC, c) KAT ve d) KAB (Pareto charts for “%Removal”: a) KA b) KAC, c) KAT and d) KAB)

önermektedir [21]. Normal olasılık grafiklerinin sağ tarafında bulunan faktörler pozitif katsayılara sahip olmasına rağmen, grafiğin sol tarafında negatif katsayılar tanımlanmaktadır. Faktörler ve etkileşimler anlamlı ise

daire, önemsiz ise kare ile sembolize edilmektedir. Şekil 3’de verilen standart etkilerin Pareto grafikleri ise, her etkinin ve etkileşim etkilerinin anlamlı olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Pareto grafikleri ile normal

dağılım grafikleri uyumlu olup, dikey çizgili hattın sağ tarafında kalan etkilerin anlamlı olduğu bilinmektedir. Pareto grafiklerinde etkiler büyüklük sırasına göre sıralanmakta ve olasılık değeri 0,05 olmak üzere bir serbestlik derecesi için t -değeri=12,71 olarak tanımlanmaktadır. Buna göre, KA sorbenti için A , $A*B$, B ve E etkileri anlamlı iken; diğer sorbentler için sadece A etkisinin anlamlı olduğu ve en yüksek etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

3.2.3. Ana etki ve etkileşim etkileri grafikleri (Plots of main effects and interaction effects)

Faktör etkileri incelenirken, seviye değiştirildiğinde cevapta (%Giderim) meydana gelen değişime bağlı olarak etkinin pozitif ya da negatif değere sahip olduğu belirlenmektedir. *RH* boyarmaddesi gideriminde kullanılan sorbentler için ana etkilerin grafiği (Şekil 4) incelendiğinde, A ve E etkilerinin negatif olduğu görülmektedir. Seviye değişimi sırasında etkinin meydana getirdiği değişimin istatistiksel derecesi iki seviye arasındaki çizginin yüksekliği ile orantılıdır. Örneğin, çözelti pH'nın (A) artırılması boyarmadde gideriminin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. Benzer şekilde, başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun (E) artırılması da sorbent üzerinde bulunan aktif alanların azalmasına bağlı olarak giderimin düşmesine neden olmuştur [22]. Buna karşılık, sorbent miktarı (B), sıcaklık (C) ve temas süresinin (D) cevap (%giderim) üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

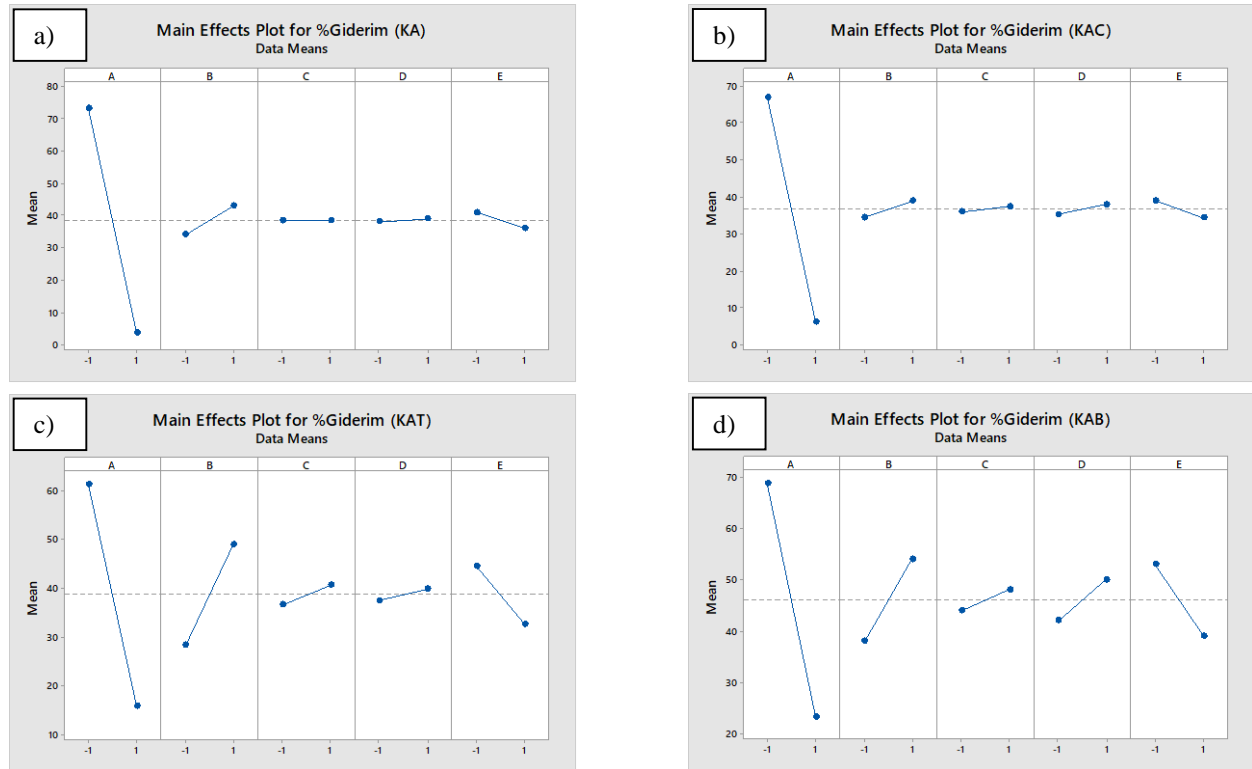
İstatistiksel analiz gerçekleştirilirken, ana etkilerin yanı sıra etkileşim etkilerinin incelenmesi son derece önemlidir. İki faktörün etkileşim etkisi yüksek olduğunda, birbirine paralel olmayan doğrular gözlenmektedir. Şekil 5'de *RH* boyarmaddesinin gideriminde etkili olan beş faktörün ikili etkileşim etkisi ($A*B$, $A*C$, $A*D$, $A*E$, $B*C$, $B*D$, $B*E$, $C*D$, $C*E$ ve $D*E$) grafikleri verilmiştir. Buna göre, pH (A) ile her etkinin etkileşimlerinin ($A*B$, $A*C$, $A*D$ ve $A*E$) diğer etkileşimlere kıyasla daha güçlü olduğu ve pH düşük olduğunda diğer faktörler ile etkileşiminin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. *KAB* sorbenti kullanıldığında, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (E) 50 mg/L için pH'nın (A) 2'den 8'e artırılmasıyla %giderimin %95,6'dan %47,0'a düştüğü belirlenmiştir. Benzer eğilimle, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (E) 100 mg/L için pH'nın (A) 2'den 8'e artırılmasıyla %giderimin %78,3'ten %31,8'e düştüğü belirlenmiştir.

3.3. İzoterm ve Kinetik Modellerinin İncelenmesi (Investigation of Isotherm and Kinetic Models)

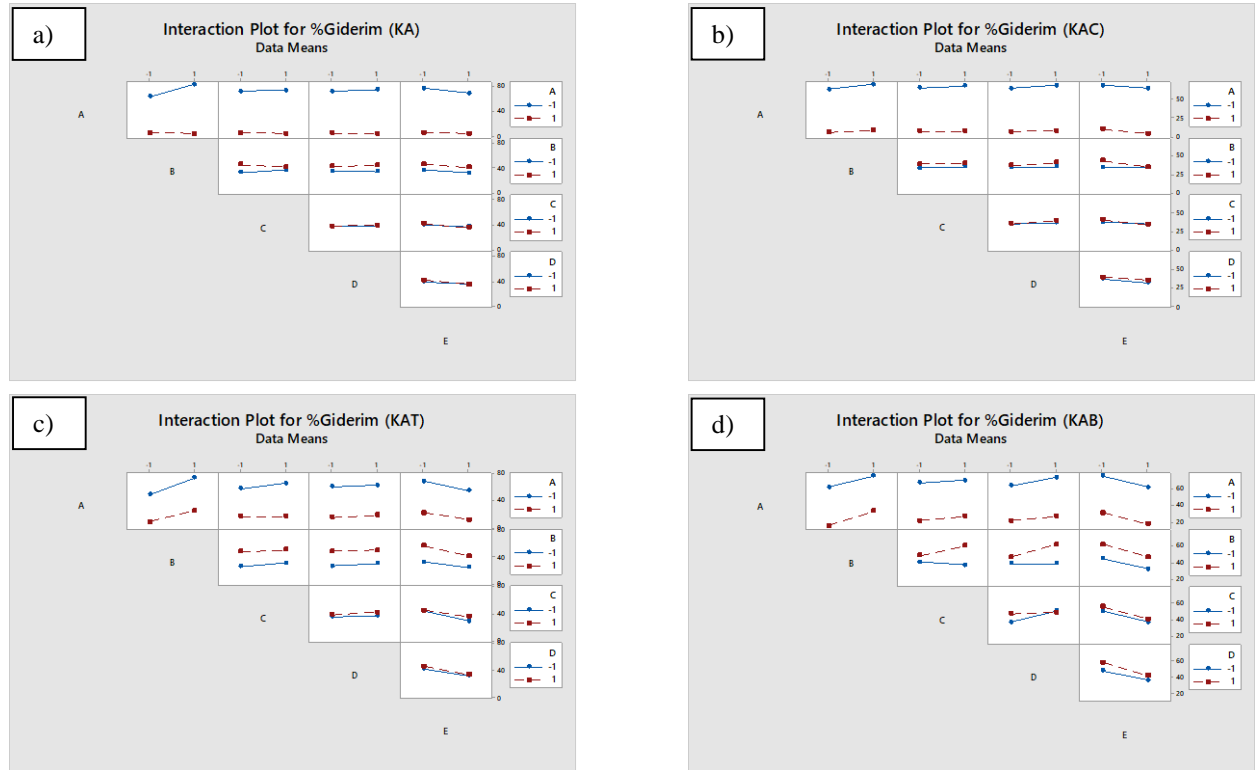
Sorpsiyon sistemlerinin tasarımında, verilerin farklı izoterm ve kinetik modellere göre analiz edilmesi uygun modelin belirlenmesi için önemli adımlardır. Bu bölümde kinetik modeller ve denge izoterminden elde edilen katsayılar ve sabitler incelenmiştir.

3.3.1. Hız modellerinin uygulanması (Implementation of kinetic models)

RH boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi için kullanılan kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin kinetik



Şekil 4. “%Giderim” için ana etkilerin grafikleri: a) KA b) KAC, c) KAT ve d) KAB (Plots of main effects for “%Removal”: a) KA b) KAC, c) KAT and d) KAB)



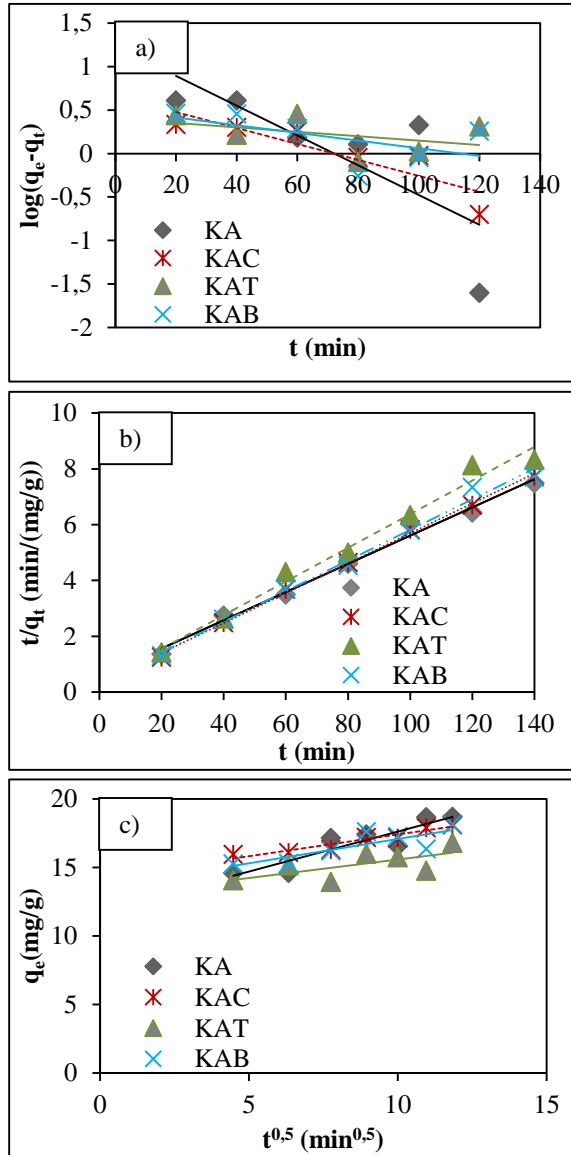
Şekil 5. “%Giderim” için etkileşim etkilerinin grafikleri: a) KA b) KAC, c) KAT ve d) KAB (Plots of interaction effects for “%Removal”: a) KA b) KAC, c) KAT and d) KAB)

Çizelge 4. RH boyarmaddesi giderimi için partikül içi difüzyon, yalancı-birinci ve ikinci derece kinetik model parametreleri (The intra particle diffusion, pseudo-first and second order kinetic model parameters for RH dye removal)

Model	Parametreler	Sorbent			
		KA	KAC	KAT	KAB
-	$q_{e,dny}$ (mg/g)	18,68	18,10	16,80	18,15
Yalancı-birinci derece model	R^2	0,5943	0,7818	0,1797	0,3270
	$q_{e,hsp}$ (mg/g)	17,26	4,60	2,52	3,17
	k_1 (min ⁻¹)	0,039151	0,020727	0,004606	0,009212
Yalancı-ikinci derece model	R^2	0,9892	0,9977	0,9834	0,9904
	$q_{e,hsp}$ (mg/g)	20,00	18,87	16,67	18,52
	k_2 (g/mg·min)	0,004529	0,008538	0,010465	0,008972
Partikül içi difüzyon modeli	R^2	0,8224	0,9124	0,4545	0,6828
	C	11,752	14,241	13,531	12,880
	k_i (mg/g·min ^{0,5})	0,5866	0,3154	0,3547	0,2703

modellemesi için üç farklı hız modeli kullanılmıştır (Şekil 6). 40 °C’de ve pH değeri 2 olarak ayarlandığında 50 mg/L’lik boyarmadde konsantrasyonu için elde edilen kinetik parametreler (k_1 , k_2 , k_i , $q_{e,hsp}$ ve C) ve korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanarak Çizelge 4’te verilmiştir. R^2 değerleri incelendiğinde, RH boyarmaddesi gideriminin sorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci derece modele uyduğu, yüzey ve adsorban arasında elektronik bağların etkin olduğu kemisorpsiyon sürecinin gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu modelde, hız sınırlayıcı adım kimyasal adsorpsiyonu içeren yüzey adsorpsiyonu olup iki faz arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerden kaynaklanan bir ayırma söz konusudur [23]. Ayrıca, deneysel olarak elde edilen ($q_{e,dny}$) ve hız modellerine göre hesaplanan ($q_{e,hsp}$) adsorplama kapasitesi değerleri

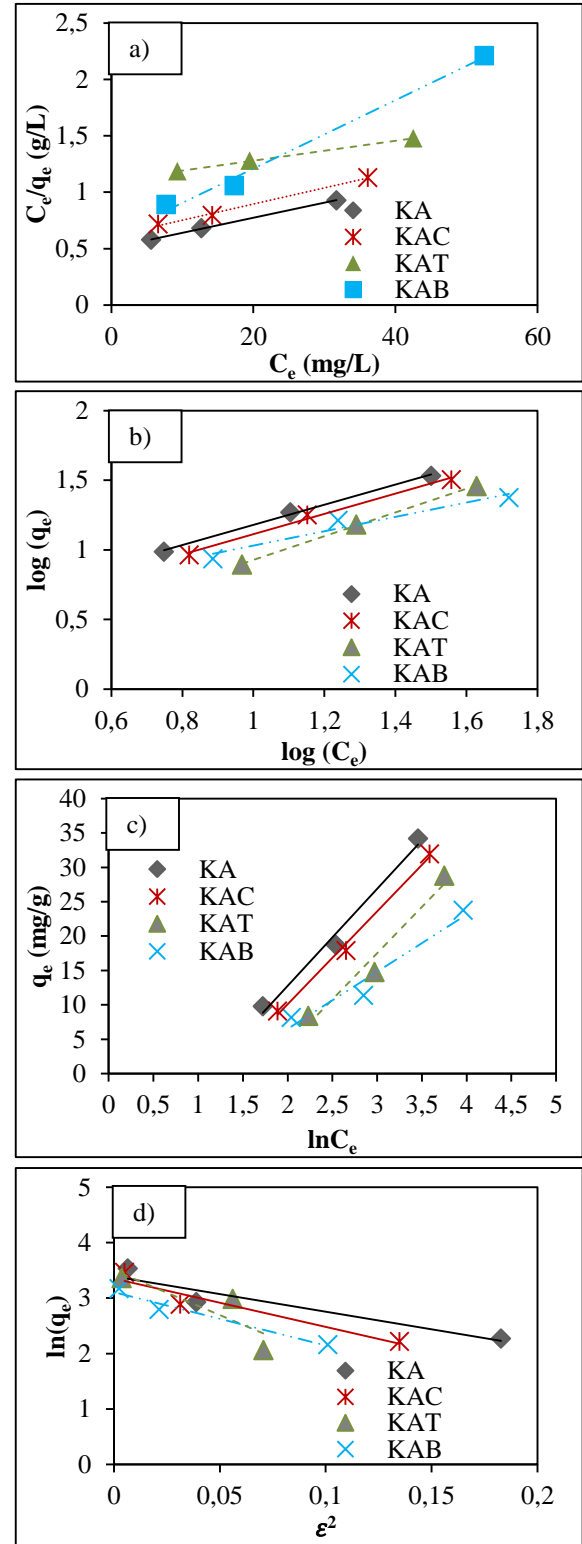
kıyaslandığında; yalancı-birinci derece modelde aradaki farkın fazla olduğu, ancak yalancı-ikinci derece modelde değerlerin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyon hızının adsorbatın adsorbana doğru yayılma hızına bağlı olduğu prosesleri tanımlamaktadır. Partikül içi difüzyon modeli (Şekil 6-c) grafiğinde, geniş bir temas süresi aralığı için çizilen doğrusal hattın orijinden geçmediği belirlenmiştir. Bu eğilimin, sorpsiyon işleminin başlangıç ve bitiş aşamalarında kütle transferindeki değişikliklerden kaynaklandığı bildirilmiştir [24].



Şekil 6. *RH* boyarmaddesi giderimi için kinetik modeller: a) yalancı-birinci derece, b) yalancı-ikinci derece ve c) partikül içi difüzyon (Kinetic models for the removal of *RH* dye: a) pseudo-first order, b) pseudo-second order, and c) intra particle diffusion)

3.3.2. Sorpsiyon izotermelerinin (Application of sorption isotherms)

Kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin *RH* boyarmaddesi gideriminde denge parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında (25, 50 ve 100 mg/L) elde edilen veriler (koşullar: pH=2, sıcaklık=40 °C ve süre=120 min) çeşitli izotermeler kullanılarak analiz edilmiştir. İzotermeler Şekil 7'de verilmiş, elde edilen sabitler ve R² değerleri Çizelge 5'te özetlenmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde, Langmuir izotermine bütün sorbentler için kullanışlı olmasının yanında Freundlich ve Temkin modellerinin de *RH* boyarmaddesi giderimi sürecine uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermi boyarmaddenin homojen sorbent yüzeyinde tek tabakalı emilimini gösterirken, tutulan moleküller arasındaki



Şekil 7. *KA* esaslı sorbentlerin *RH* boyarmaddesi gideriminde izoterm modelleri: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin ve d) Dubinin-Radushkevich (Isotherm models for *RH* dye on *KA*-based sorbents: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin, and d) Dubinin-Radushkevich)

yanal etkileşimleri ve sterik koaksiyonu yok saymaktadır [25]. Freundlich modeli ise, yüzeyel heterojenliği esas almakla birlikte sorbent aktif bölgelerinin ve tutulan

Çizelge 5. İzoterm katsayıları ve regresyon korelasyon katsayılarının karşılaştırılması (Comparison of isotherm coefficients and regression correlation coefficients)

Model	Parametreler	Sorbent			
		K_A	K_{AC}	K_{AT}	K_{AB}
Langmuir model	R^2	0,9994	0,9941	0,9998	0,9923
	q_m (mg/g)	74,63	69,93	113,64	32,90
	K_L (L/mg)	0,0265	0,0235	0,0080	0,0505
	R_L	0,43	0,46	0,71	0,28
Freundlich model	R^2	0,9971	0,9907	0,9992	0,9437
	n	1,38	1,37	1,17	1,94
	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	2,84	2,42	1,18	3,28
Temkin model	R^2	0,9846	0,9943	0,9609	0,9444
	B	14,103	13,505	13,432	8,3090
	b_t (J/mol)	0,0054	0,0052	0,0052	0,0032
	A_T (L/g)	0,3349	0,2854	0,1835	0,2965
Dubinin-Radushkevich model	R^2	0,8963	0,9179	0,9637	0,7235
	q_m (mg/g)	29,75	28,58	33,17	22,31
	β (mol ² /kJ ²)	6,3509	8,7035	16,1340	9,5878
	E (kJ/mol)	0,2806	0,2397	0,1760	0,2284

moleküllere karşı bu bölgelerin enerjilerinin üssel dağıldığını kabul etmektedir [26]. Freundlich izotermine göre n değerinin 1-10 arasında olması ve Langmuir izotermine göre $0 < R_L < 1$ aralığında elde edilen ayırma faktörü, sorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Dubinin-Radushkevich modelinden sorpsiyon işleminin ortalama enerjisi (E , kJ/mol) hesaplanarak sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal mekanizması analiz edilebilmektedir. $E < 8$ kJ/mol olduğunda sorpsiyon üzerinde fiziksel kuvvetlerin etkili olduğu bilinmektedir. $8 < E < 16$ kJ/mol değerleri arasında ise sorpsiyonun iyon değişim mekanizması üzerinden gerçekleştiği $E > 16$ kJ/mol olduğunda sorpsiyon işleminde partikül difüzyonunun etkili olduğu bilinmektedir [27]. Buna göre, RH boyarmaddesi sorpsiyonunun kavak ağacı esaslı sorbentler kullanıldığında fiziksel etkileşimler ile yüzeye tutunduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4. SİMGELER VE KISALTMALAR (SYMBOLS AND ABBREVIATIONS)

A : Çözelti pH'ı
 A_T : Temkin izotermi denge bağlanma sabiti (L/g)
 B : Temkin izotermi sorpsiyon ısısı ile ilgili sabit
 B : Sorbent miktarı (g/50 mL)
 b_t : Temkin izoterm sabiti (J/mol)
 C : Sıcaklık (°C)
 D : Temas süresi (min)
 C_e : Dengedeki boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
 C_0 : Başlangıç çözeltisindeki boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
 E : Dubinin-Radushkevich izotermi ortalama sorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

E : Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
 F -oranı: Fisher F -oranı
 K_A : Kavak Ağacı Kabuğu,
 K_{AB} : Kavak Ağacı Baz Aktivasyonu (KOH)
 K_{AC} : Kavak Ağacı Çarı
 K_{AT} : Kavak Ağacı Tuz Aktivasyonu (K₂CO₃)
 K_F : Freundlich sorpsiyon sabiti (mg/g(L/mg)^{1/n})
 k_i : Hücre içi difüzyon hız sabiti (mg/g·min^{0,5})
 K_L : Sorpsiyon hızına göre elde edilen Langmuir sabiti (L/mg)
 k_1 : Yalancı-birinci dereceden sorpsiyon hız sabiti (min⁻¹)
 k_2 : Yalancı-ikinci dereceden sorpsiyon hız sabiti (g/mg·min)
 n : Freundlich izotermi heterojenite faktörü
 P -değeri : Olasılık değeri
 q_e : Dengeye sorbent tarafından tutulan boyarmadde miktarı (mg/g)
 q_m : Maksimum sorpsiyon kapasitesine göre elde edilen Langmuir sabiti (mg/g)
 q_t : t süresi sonunda sorbent tarafından tutulan boyarmadde miktarı (mg/g)
 R : İdeal gaz sabiti (J/molK)
 R_L : Langmuir izotermine ait boyutsuz ayırma faktörü
 t : Temas süresi (min)
 T : Mutlak sıcaklık (K)
 T -değeri: Student's- T -test değeri
 V : Çözelti hacmi (L)
 W : Kullanılan sorbentin miktarı (g)

- X_0 : Global ortalama
 X_i : Ana faktörlerin etkileri ve etkileşimleriyle ilgili regresyon katsayısı
 Y : Öngörülen yanıt (boyarmadde giderimi, %)
 β : Dubinin-Radushkevich izotermi sorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti (mol^2/kJ^2)
 ε : Polanyi potansiyeli

5. SONUÇ (CONCLUSION)

Deneysel faktörlerin optimizasyonunda, geleneksel olarak tek parametrenin incelendiği modellerin uygulanması sırasında hem zaman hem maliyet açısından ortaya çıkan dezavantajın, faktöriyel deney tasarım modelleri kullanıldığında azaldığı bilinmektedir. Atıksu artımında yeni/ucuz sorbentlerin değerlendirilmesi, süreci etkileyen parametrelerin belirlenmesi ve deneysel koşulların optimize edilmesi ile ilgili çalışmalar dünya çapında yoğun bir şekilde devam etmektedir. Gerçekleştirilen çalışmada, kavak ağacı kabuğu esaslı malzemelerin *RH* boyarmadde sorpsiyonunda değerlendirilmesi sonucu, %80-95 aralığında giderim sağlanmıştır. 2⁵ tam faktöriyel deney tasarım modeli ile oluşturulan çalışma koşullarında elde edilen %giderim değerleri analiz edildiğinde çözelti asiditesinin oldukça önemli olduğu (%95 güvenlik düzeyinde) sonucuna ulaşılmıştır. İzoterm modelleri incelendiğinde, boyarmadde gideriminin homojen sorbent yüzeyinde gerçekleştiği ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Dubinin–Radushkevich modeline göre hesaplanan sorpsiyon enerjisinin 8 kJ/mol değerinden düşük olması Van der Waals kuvvetleri etkisiyle fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Kinetik modeller incelendiğinde ise, yalancı-ikinci derece kinetik modele uygun olarak sorpsiyon sürecinde fizikokimyasal etkileşimin söz konusu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak, ormansal/endüstriyel atık olan kavak ağacı kabuğunun yanı sıra hammaddenin karbonizasyonu ve aktivasyonu ile üretilen karbonlu malzemeler kullanılmasıyla boyarmadde gibi atıksularda ciddi tehlike oluşturan kirleticilerin gideriminin etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Eren Y., “Bölüm-4 Biyolojik Çeşitlilik ve Türkiye’deki Durum”, Çevre ve Enerji, Editör: Aydın Kocaeren A., *Nobel Akademik Yayıncılık*, Ankara, Türkiye, 61-70, (2016).
- [2] Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü. Toprak Su Kaynakları. <http://www.dsi.gov.tr/toprak-ve-su-kaynaklari>. Erişim Tarihi Haziran 6, 2018.
- [3] Japan Display Inc. Group. Environmental Report 2013: A clean earth for the next generation. https://www.j-display.com/english/Environment/report_backnumber.html#2013. Erişim Tarihi Şubat 20, 2019.
- [4] Özbakır S.N., “Birleşmiş Milletler Binyıl Kalkınma Hedefleri ve 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri-Hedef 6:Temiz Su ve Sıhhi Koşullar”, *Pusula Dergisi*, 1-21, (2016).
- [5] Kroiss H., “Experimental methods in wastewater treatment”, Editör: van Loosdrecht M.C., Nielsen P.H., Lopez-Vazquez C.M. and Brdjanovic D., *IWA Publishing*, London, UK, (2016).
- [6] Elfarash A., Mawad A.M., Yousef N.M. and Shoreit, A.A., “Azoreductase kinetics and gene expression in the synthetic dyes-degrading *Pseudomonas*”, *Egyptian J. Basic Appl. Sci.*, 4(4): 315-322, (2017).
- [7] Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B. and Kumar R., “Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust”, *Bioresource Technol.*, 89(2): 121-124, (2003).
- [8] Yücel E., “Ağaçlar ve Çalılar-1”, *Türmatsan*, Eskişehir, Türkiye, 194-197, (2005).
- [9] Ozbay N. and Yargic A.S., “Statistical analysis of Cu (II) and Co (II) sorption by apple pulp carbon using factorial design approach”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 57: 275-283, (2018).
- [10] Sharma A., Bhattacharyya K.G. “Adsorption of chromium(VI) on *Azadirachta Indica* (neem) leaf powder”, *Adsorption*, 10: 327-338, 2005.
- [11] Ozbay N. and Yargic A.S., “Factorial experimental design for Remazol Yellow dye sorption using apple pulp/apple pulp carbon–titanium dioxide co-sorbent”, *J. Clean. Prod.*, 100: 333-343, (2015).
- [12] Okur M., “Tekstil Atıksularındaki Metal Kompleks Boyarmaddelerin Yumurta Kabukları ile Giderimi”, *J. Fac. Eng. Archit. Gaz.*, 28(4): 777-785, (2013).
- [13] Gupta N., Kushwaha A.K. and Chattopadhyaya M.C., “Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43(1): 125-131, (2012).
- [14] Brasil J.L., Ev R.R., Milcharek C.D., Martins L.C., Pavan F.A., Dos Santos A.A., Dias S.L.P., Dupont J., Noreña C.P.Z and Lima E.C., “Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes”, *J. Hazard. Mater.*, 133(1): 143-153, (2006).
- [15] Saadat S. and Karimi-Jashni A., “Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies”, *Chem. Eng. J.*, 173(3): 743-749, (2011).
- [16] Pavan F.A., Gushikem Y., Mazzocato A.C., Dias S.L.P. and Lima E.C., “Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue

- biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels”, *Dyes Pigments*, 72(2): 256-266, (2007).
- [17] Zhong Z.Y., Yang Q., Li X.M., Luo K., Liu Y. and Zeng G.M., “Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption”, *Ind. Crop. Prod.*, 37(1): 178-185, (2012).
- [18] Yargıç, A.Ş., “Karbon köpük üretimi ve karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Anadolu Üniversitesi Ortak Protokol, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2017).
- [19] Safa Y. and Bhatti H.N., “Biosorption of direct red-31 and direct orange-26 dyes by rice husk: application of factorial design analysis”, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89: 2566-2574, (2011).
- [20] Gottipati R. and Mishra S., “Process optimization of adsorption of Cr (VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design”, *Chem. Eng. J.*, 160(1): 99-107, (2010).
- [21] Rathinam A., Rao J.R. and Nair, B.U., “Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed: Determination of the optimal experimental parameters using factorial design”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 42: 952-956, (2011).
- [22] Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M. and Bendjama Z., “Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46”, *J. Clean. Prod.*, 54: 296-306, (2013).
- [23] Robati D., “Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube”, *J. Nanostructure Chem.*, 3(1): 55, (2013).
- [24] Ramachandran P., Vairamuthu R. and Ponnusamy, S., “Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive Orange 16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L.) carbon”, *J. Eng. Appl. Sci.*, 6(11): 15-26, (2011).
- [25] Foo K.Y. and Hameed B.H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chem. Eng. J.*, 156(1): 2-10, (2010).
- [26] Prasad R.K. and Srivastava S.N., “Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics, mechanism, process design and factorial design”, *J. Hazard. Mater.*, 161(2): 1313-1322, (2009).
- [27] Selim A.Q., Mohamed E.A., Mobarak M., Zayed A.M., Seliem M.K. and Komarneni, S., “Cr(VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 260: 84-92, (2018).