T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SUDAKİ ORGANİK ASİTLERİN NANO MALZEMELERLE GİDERİLMESİ

Özge ÇELEBİCAN

DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail İNCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ....., ...nda ..... olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Unvan Adı SOYADI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

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

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca tecrübe ve bilgisiyle bana yardımcı olan, yardım ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. İsmail İNCİ'ye teşekkür ederim.

Doktora eğitiminin başından sonuna kadar her türlü konuda desteğini, yardımını, bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Nilay BAYLAN GÜLSOY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora süreci boyunca bana göstermiş olduğu manevi destek için arkadaşım Dr. Ayşen AKTÜRK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimime başlamam konusunda beni teşvik eden ve eğitim hayatıma devam etmem için olanak sağlayan sayın Dr. Deniz ŞEKER'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi açıdan hiçbir desteği esirgemeyen, her zaman ve her koşulda yanımda olan ve bana sonsuz sabır gösteren aileme çok teşekkür ederim.

Mayıs 2022 Özge ÇELEBİCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. ADSORPSİYON 3
2.1.1. Adsorpsiyon Çeşitleri 3
2.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 4
2.2. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ 5
2.2.1. Langmuir İzoterm Modeli 5
2.2.2. Freundlich İzoterm Modeli 6
2.2.3. Temkin İzoterm Modeli 7
2.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİ 7
2.3.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Kinetik Model 7
2.3.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Kinetik Model 8
2.3.1. Elovich Kinetik Model 9
2.3.4. Weber-Morris Partikül İçi Difüzyon Modeli 9
2.4. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR 9
2.5. YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ 10
3.MALZEME VE YÖNTEM **12**
3.1. ORGANİK ASİTLER 12
3.1.1. Formik Asit 12
3.1.2. Levulinik Asit 13
3.1.3. Akrilik Asit 14
3.2. KARBON NANOTÜPLER 15

3.3. DENEYSEL YÖNTEM 16
3.4. DENEYSEL TASARIM ÇALIŞMASI 17
4. BULGULAR 19
4.1. MWCNT KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 19
4.2. ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ 21
4.2.1. Formik Asitin MWCNT ile Adsorpsiyonu 22
4.2.1.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi 22
4.2.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi 23
4.2.1.3. Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi 24
4.2.1.4. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi 25
4.2.2. Levulinik Asitin MWCNT ile Adsorpsiyonu 26
4.2.2.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi 26
4.2.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi 27
4.2.2.3. Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi 28
4.2.2.4. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi 29
4.2.3. Akrilik Asitin MWCNT ile Adsorpsiyonu 30
4.2.3.1 Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi 30
4.2.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi 31
4.2.3.3. Adsorban Miktarının Etkisi 32
4.2.3.4. Sıcaklığın Etkisi 33
4.3. MERKEZİ KOMPOZİT TASARIMI 34
4.3.1. Formik Asit İçin Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım Çalışması 34
4.3.2. Levulinik Asit için Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım Çalışması 40
4.3.3. Akrilik Asit için Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım Çalışması 44
4.4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ 49
4.4.1. Formik Asit Adsorpsiyon İzotermleri 49
4.4.2. Levulinik Asit Adsorpsiyon İzotermleri 53
4.4.3. Akrilik Asit Adsorpsiyon İzotermleri 57
4.5. ADSORPSİYON KİNETİĞİ 60
4.5.1. Formik Asit için Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 60
4.5.2. Levulinik Asit için Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 64
4.5.3. Akrilik Asit için Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 67
4.6. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ 70
4.6.1. Formik Asit için Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi 70

4.6.2. Levulinik Asit için Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi 71
4.6.3. Akrilik Asit için Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi 72
TARTIŞMA VE SONUÇ 74
KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 76

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Formik asit. 12

Şekil 3.2: Levulinik asit. 13

Şekil 3.3: Akrilik asit. 14

Şekil 3.4: (a) Tek duvarlı karbon nanotüp, (b) Çok duvarlı karbon nanotüp. 15

Şekil 4.1: MWCNT için FTIR spektrumu. 19

Şekil 4.2: MWCNT'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) 20.00 mag (b) 30.00 mag (c) 40.00 mag (d) 50.00 mag. 20

Şekil 4.3. MWCNT ile asit adsorpsiyonu SEM görüntüleri (a) 20.00 mag (b) 40.00 mag (c) 75.00 mag. 21

Şekil 4.4: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 23

Şekil 4.5: Başlangıç formik asit konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi 24

Şekil 4.6: MWCNT miktarının formik asit adsorpsiyonuna etkisi. 25

Şekil 4.7: Sıcaklığın formik asit MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi. 26

Şekil 4.8: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 27

Şekil 4.9: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonunun MWCNT adsorpsiyonuna etkisi 28

Şekil 4.10: MWCNT miktarının levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 29

Şekil 4.11: Sıcaklığın levulinik asit MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi. 30

Şekil 4.12: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 31

Şekil 4.13: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonunun MWCNT adsorpsiyonuna etkisi. 32

Şekil 4.14: MWCNT miktarının akrilik asit adsorpsiyonuna etkisi. 33

Şekil 4.15: Sıcaklığın akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi. 34

Şekil 4.16: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için istatistiksel test grafikleri (a) Öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırması (b) Artıklar ve öngörülen değerlerin karşılaştırması 37

Şekil 4.17: Başlangıç formik asit konsantrasyonu (X_1) ve MWCNT miktarının (X_2) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Sıcaklık: 35 °C). 38

Şekil 4.18: Başlangıç formik asit konsantrasyonu (X_1) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Adsorban miktarı: 0,02 g). 38

Şekil 4.19: MWCNT miktarının (X_2) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Başlangıç formik asit konsantrasyonu: %6). 39

Şekil 4.20: Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için istatistiksel test grafikleri (a) Öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırması (b) Artıklar ve öngörülen değerlerin karşılaştırması 42

Şekil 4.21: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu (X_1) ve MWCNT miktarının (X_2) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Sıcaklık: 35 °C). 42

Şekil 4.22: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu (X_1) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Adsorban miktarı: 0,02 g). 43

Şekil 4.23: MWCNT miktarının (X_2) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu: %6). 43

Şekil 4.24: Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için istatistiksel test grafikleri (a) Öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırması (b) Artıklar ve öngörülen değerlerin karşılaştırması 47

Şekil 4.25: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu (X_1) ve MWCNT miktarının (X_2) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Sıcaklık: 35 °C). 47

Şekil 4.26: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu (X_1) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Adsorban miktarı: 0,02 g). 48

Şekil 4.27: MWCNT miktarının (X_2) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu: %6). 48

Şekil 4.28: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu. 50

Şekil 4.29: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu. 51

Şekil 4.30: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeliyle uyumu. 51

Şekil 4.31: Formik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması. 53

Şekil 4.32: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu. 54

Şekil 4.33: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Freundlich izoterm modeliyle uyumu. 54

Şekil 4.34: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeliyle uyumu. 55

Şekil 4.35: Levulinik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması. 56

Şekil 4.36: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu. 57

Şekil 4.37: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Freundlich izoterm modeliyle uyumu. 58

Şekil 4.38: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeliyle uyumu. 58

Şekil 4.39: Akrilik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması. 60

Şekil 4.40: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli ile uyumu. 61

Şekil 4.41: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumu. 61

Şekil 4.42: Formik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli ile uyumu. 62

Şekil 4.43: Formik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli ile uyumu. 63

Şekil 4.44: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli ile uyum 64

Şekil 4.45: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumu 65

Şekil 4.46: Levulinik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli ile uyumu. 65

Şekil 4.47: Levulinik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri. 66

Şekil 4.48: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli ile uyumu. 67

Şekil 4.49: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumu. 68

Şekil 4.50: Akrilik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri. 69

Şekil 4.51: Akrilik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli ile uyumu. 69

Şekil 4.52: Formik asitin için adsorpsiyon termodinamiği. 71

Şekil 4.53: Levulinik asitin için adsorpsiyon termodinamiği. 72

Şekil 4.54: Akrilik asitin için adsorpsiyon termodinamiği. 73

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Formik asitin özellikleri. 12

Tablo 3.2: Levulinik asitin özellikleri. 13

Tablo 3.3: Akrilik asitin özellikleri. 15

Tablo 3.4: Bağımsız değişkenler ve seviyeleri. 18

Tablo 3.5: Yüzey merkezli merkezi kompozit tasarımı deney düzeni. 18

Tablo 4.1: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 22

Tablo 4.2: Başlangıç formik asit konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi. 24

Tablo 4.3: MWCNT miktarının formik asit adsorpsiyonuna etkisi. 25

Tablo 4.4: Sıcaklığın formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi. 26

Tablo 4.5: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 27

Tablo 4.6: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi. 28

Tablo 4.7: MWCNT miktarının levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi. 28

Tablo 4.8: Sıcaklığın formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi. 29

Tablo 4.9: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi. 30

Tablo 4.10: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi. 31

Tablo 4.11: MWCNT miktarının akrilik asit adsorpsiyonuna etkisi. 32

Tablo 4.12: Sıcaklığın akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi. 33

Tablo 4.13: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için deneysel tasarım çalışması ve sonuçları. 35

Tablo 4.14: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için ANOVA sonuçları. 35

Tablo 4.15: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon koşulları. 39

Tablo 4.16: Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için deneysel tasarım çalışması ve sonuçları. 40

Tablo 4.17: Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için ANOVA sonuçları. 41

Tablo 4.18: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon koşulları. 44

Tablo 4.19: Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için deneysel tasarım çalışması ve sonuçları. 45

Tablo 4.20: Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için ANOVA sonuçları. 46

Tablo 4.21: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon koşulları. 49

Tablo 4.22: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline ait deneysel veriler. 50

Tablo 4.23: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline ait deneysel veriler. 50

Tablo 4.24: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeline ait deneysel veriler. 51

Tablo 4.25: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri 52

Tablo 4.26: Formik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması. 52

Tablo 4.27: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline ait deneysel veriler. 53

Tablo 4.28: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline ait deneysel veriler. 54

Tablo 4.29: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeline ait deneysel veriler. 55

Tablo 4.30: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri. 55

Tablo 4.31: Levulinik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması. 56

Tablo 4.32: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline ait deneysel veriler. 57

Tablo 4.33: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline ait deneysel veriler. 57

Tablo 4.34: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeline ait deneysel veriler. 58

Tablo 4.35: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri. 59

Tablo 4.36: Akrilik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması. 59

Tablo 4.37: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli deneysel verileri..... 60

Tablo 4.38: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli deneysel verileri..... 61

Tablo 4.39: Formik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri. 62

Tablo 4.40: Formik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri. 62

Tablo 4.41: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler. 63

Tablo 4.42: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli deneysel verileri..... 64

Tablo 4.43: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli deneysel verileri..... 64

Tablo 4.44: Levulinik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri. 65

Tablo 4.45: Levulinik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri. 66

Tablo 4.46: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler. 66

Tablo 4.47: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli deneysel verileri..... 67

Tablo 4.48: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli deneysel verileri..... 68

Tablo 4.49: Akrilik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri 70

Tablo 4.50: Akrilik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri 71

Tablo 4.51: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler. 70

Tablo 4.52: Formik asit adsorpsiyonu için termodinamik verileri. 70

Tablo 4.53: Formik asit adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler. 71

Tablo 4.54: Levulinik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler. 71

Tablo 4.55: Levulinik asit adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler. 72

Tablo 4.56: Akrilik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler. 72

Tablo 4.57: Akrilik asit adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler. 73

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
b	: Langmuir izoterm sabiti
B	: Boyutsuz adsorpsiyon ısısı
b_t	: Adsorpsiyon ısısıyla ilgili Temkin izoterm sabiti
C_0	: Başlangıç asit konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Dengede asit konsantrasyonu (mg/L)
C_t	: t anında asit konsantrasyonu (mg/L)
K_L	: Langmuir izoterm sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
K_t	: Temkin izoterm sabiti
k_1	: Sözde Birinci Dereceden Kinetik Hız Katsayısı
k_2	: Sözde İkinci Dereceden Kinetik Hız Katsayısı
n	: Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili Freundlich izoterm sabiti
R	: İdeal Gaz Sabiti
q_e	: Adsorbanın Dengedeki Adsorpsiyon Kapasitesi
q_t	: Herhangi Bir Zamandaki Adsorpsiyon Kapasitesi
Q_m	: Maksimum Langmuir Adsorpsiyon Kapasitesi
t	: Zaman
β	: Desorpsiyon sabiti
α	: Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
ANOVA	: Varyans analizi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
nm	: nanometre
RSM	: Yanıt yüzey metodolojisi
SEM	: Taramalı elektron misroskobu

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SUDAKİ ORGANİK ASİTLERİN NANO MALZEMELERLE GİDERİLMESİ

Özge ÇELEBİCAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İsmail İNCİ

Karbon nanotüpler, üstün adsorban olarak yüksek potansiyele sahip benzersiz ve tek boyutlu makromoleküllerdir. Bu nanomalzemeler, çok geniş bir yüzey alanına ve birçok farklı materyalin ayrılması için güçlü afinite sağlayan gözenekli zengin yapıya sahiptir. Bu çalışmada, sudaki farklı organik asitlerin (formik, levulinik ve akrilik asit) nanoteknolojik bir malzeme, yani çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanılarak giderilmesi incelenmiştir. Bu amaçla, formik, levulinik ve akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonları farklı deneysel koşullarda incelenerek, MWCNT'nin sudaki organik asitler için adsorpsiyon kapasitesi değerleri belirlenmiştir. Bu denemelerde, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen temas süresi (30-210 dk), başlangıç asit konsantrasyonu (%2-10 w/w), sıcaklık (25-45 °C) ve adsorban dozajı (0.01-0.03 g) gibi önemli parametreler araştırılmıştır. Organik asitlerin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimal koşullar, yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. MWCNT'nin karakterizasyonu FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için, Temkin, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleri ve Elovich, pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece kinetik modelleri ile Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Son olarak, termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Mayıs 2022, 100 sayfa.

Anahtar kelimeler: Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), formik asit, levulinik asit, akrilik asit, karakterizasyon, adsorpsiyon, merkezi kompozit tasarımı

SUMMARY

Ph.D. THESIS

REMOVAL of ORGANIC ACIDS in WATER by NANO MATERIALS

Özge ÇELEBİCAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İsmail İNCİ

Carbon nanotubes are unique and one-dimensional macromolecules that have high potential as superior adsorbents. These nanomaterials have a very large surface area and porous-rich structure that provides strong affinity for separation of many various materials. In this study, the removal of different organic acids (formic, levulinic and acrylic acids) in water using a nanotechnological material, namely multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), was investigated. For this purpose, the adsorption of formic, levulinic and acrylic acids with MWCNT was investigated under different experimental conditions, and the adsorption capacity values of MWCNT for organic acids in water were determined. In these trials, important parameters such as contact time (30-210 min), initial acid concentration (2-10% w/w), temperature (25-45 °C) and adsorbent dosage (0.01-0.03 g) affecting the adsorption capacity were investigated. The optimal conditions for the adsorption of organic acids with MWCNT were determined using response surface methodology (RSM). The obtained experimental results were evaluated by analysis of variance (ANOVA). The characterization of MWCNT was performed by FTIR and SEM analysis. In order to determine the adsorption mechanism, Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm models, pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich kinetic models and Weber-Morris intraparticle diffusion model were applied. Finally, thermodynamic parameters were determined.

May 2022, 100 pages.

Keywords: Multi-walled carbon nanotube (MWCNT), formic acid, levulinic acid, acrylic acid, characterization, adsorption, central composite design

1. GİRİŞ

Temiz su kaynakları inorganik ve organik maddelerle kirlenmektedir. İnsan sağlığı için en önemli ihtiyaçlardan biri olan temiz su, arıtılarak tekrardan kullanıma hazır hale getirilmelidir [1]. Su kaynaklarının kalitesi istenmeyen kimyasalların sürekli olarak sulara karışmasıyla günden güne azalmaktadır [2]. Atık sulardaki kirleticiler ağır metaller, inorganik ve organik bileşenler ve birçok farklı kompleks bileşenden oluşmaktadır. Atık sulara karışan bu kirleticilerin tamamı insanlara ve ekolojik çevreye zarar vermektedir [3]. Organik kirleticilerden kaynaklanan su kirliliği, kirleticilerin akut toksisiteleri ve kanserojen yapısı nedeniyle çok tehlikelidir. Su kirliliğinin ana kaynakları endüstrileşme, tarımsal faaliyetler ve diğer çevresel değişikliklerdir. Organik asitler yaygın olarak ilaç, kozmetik, yiyecek, içecek, polimer, tekstil, deri, boya vb. çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, organik asitler kimyasal olarak üretilebildiği gibi yaygın olarak fermantasyon işlemi ile üretilir. Bu işlemin sonunda farklı karboksilik asitlere sahip sulu çözeltilerde elde edilebilir. Bu nedenlerle, organik asitlerin fermentasyon işleminden kaynaklanan sulu çözeltilerden veya kimya tesislerindeki atık sulardan uzaklaştırılması ve saflaştırılması büyük önem taşımaktadır [4-5].

Organik asitleri sudan gidermek için birçok yöntem kullanılabilir. Bu yöntemlerin ana prensibi fiziksel, kimyasal, elektriksel, biyolojik ve termal özelliklere bağlıdır. Oksidasyon, ters osmoz, iyon değiştirici, elektro-diyaliz, elektroliz, adsorpsiyon vb. yöntemler su arıtımı için kullanılabilir. Bu yöntemler arasından adsorpsiyon, etkinliği yüksek bir yöntemdir ve diğer su arıtımı türlerine göre çok daha ekonomiktir. [2]. Adsorpsiyon işleminin düşük maliyette olması, elde edilmesi kolay ve ekonomik şekilde üretilebilen adsorbanların adsorsiyon işleminde kullanılması ile sağlanabilmektedir Sanayide daha çok doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlar kullanılırken, alternatif oluşturmak, kullanım alanını genişletmek ve adsorpsiyon işlemini daha ekonomik olarak gerçekleştirebilmek için yeni adsorbanların geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. [6-11].

Son yıllarda farklı yapıdaki nano malzemeler; endüstriyel atık suların, yüzey sularının, yeraltı sularının ve içme sularının arıtımı için kullanılmaktadır. Bu nanoteknolojik maddeler, yüksek verime sahip, çevre dostu, düşük maliyetli ve üstün özelliklere sahiptir. Mevcutta kullanılan

adsorbanların verimliliği genellikle yüzey alanı ya da aktif bölgeler, seçimlilik eksikliği ve adsorpsiyon kinetikleri nedeniyle sınırlıdır. Nano boyuttaki bu malzemeler daha düşük maliyetli ve çevresel olarak daha yüksek standartlarda su arıtma proseslerinin geliştirmesi için fırsat oluştururlar. Nanomalzemeler daha büyük yüzey alanına sahiptirler ve bu boyut özelliklerinden dolayı birçok özgün özelliklere sahiptirler. Nano malzemeler verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu olarak kullanılan malzemelere alternatif olarak önerilmektedir [3]. Nano-adsorbanlar sahip oldukları oldukça büyük yüzey alanı ve bununla bağlantılı emme alanı, kısa tanecik içi difüzyon mesafesi ve ayarlanabilir gözenek boyutu ve yüzey kimyası ile önemli gelişmeler önerir [12]. Mevcutta kullanılan adsorbanların verimliliği genellikle yüzey alanı ya da aktif bölgeler, seçimlilik eksikliği ve adsorpsiyon kinetikleri nedeniyle sınırlıdır. Nanomalzemelerin kullanıldığı uygulamalarından birkaçı; adsorpsiyon, membranlar, ve fotokataliz olarak sayılabilir. Bu nedenlerle, bu çalışmada da nanoteknolojik bir malzeme olan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanılarak sudaki organik asitlerin adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi incelenmiştir. Bu amaçla, suda yaygın olarak organik asitlerden formik, levulinik ve akrilik asitlerin MWCNT ile adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon işlemi, iki fazı birbirinden ayıran ve ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesi esnasında yüzeye tutunarak adsorplanan madde adsorbat olarak tanımlanırken, adsorbatın tutunduğu yüzey adsorban olarak adlandırılır. Adsorbe olan maddeler molekül veya iyon olabilirler [13]. Adsorpsiyon, suda çözünen organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi için etkili bir yöntemdir. Su arıtımında kullanılan teknikler arasında, katı adsorbanlar kullanılan adsorpsiyon işleminin atıksulardaki organik kirleticilerin giderimi ve arıtma işlemi için en etkili yöntem olduğu görülmüştür [14].

2.1.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Üç ayrı adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Elektrostatik Adsorpsiyon (İyon değişimi)

Fiziksel adsorpsiyonda, elektronlarda bir değişim gerçekleşmez [13]. Adsorban ve adsorbat arasında herhangi bir elektron paylaşımı veya alışverişinin olmadığı bir adsorpsiyon türüdür [15]. Moleküller arası etkileşim uygun enerji alanlarında oluşur ve bu sebeple etkileşim moleküllerin elektronik özelliklerinden bağımsız olarak gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon karakterizasyonu, buharlaşma ısılarıyla karşılaştırılabilen etkileşim enerjileri kullanılarak yapılır. Adsorban yüzeyine adsorbatın bağlanması kuvvetli olmayan van der Waals bağları ile gerçekleşir [13]. Adsorbat molekülleri katı adsorban yüzeyine gevşek bir tabaka şeklinde hareketli bir şekilde kaldığından adsorpsiyon süreci tersinirdir. Katı adsorban üzerinde bağlı ve yüksek derişimde bulunan moleküllerin katı adsorban yüzeyinden diğer faza geçmesi desorpsiyon olarak bilinir ve fiziksel adsorpsiyonda görülür [15].

Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklık aralığında gerçekleşebilir, çünkü gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon prosesinde adsorbat molekülleri, adsorbanın kristal yapısı içerisine girmez ve çözünmez; katı adsorbanın yüzeyini kaplar. Böylece, fiziksel adsorpsiyon sonucunda adsorban rejenerasyonu kolay bir şekilde gerçekleşir,

tekrar kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, tersinir olması ve tekrar kullanılabilirliği sayesinde fiziksel adsorpsiyon prosesi yaygın olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [15].

Kimyasal adsorpsiyon işlemi, adsorbat molekülleri ve adsorbanın yüzeyinde bulunan aktif bölgeler arasında gerçekleşen elektron değişimi ile oluşur. [13]. Adsorban ve adsorbat molekülleri arasında gerçekleşen elektron değişimi sayesinde Van der Waals kuvvetlerinden çok daha güçlü olan kovalent veya iyonik bağlar oluşur [13, 15]. Kimyasal adsorpsiyon işleminin karakterizasyonu, adsorbat ve yüzey arasında oluşan kimyasal bağların kuvvetiyle kıyaslanabilen etkileşim enerjileri kullanılarak yapılır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen işlemlerde, kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha stabil ve daha güçlüdür [13]. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde katı adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka meydana gelir. Bunun sebebi, adsorbat moleküllerinin elektronik konfigürasyonunda önemli ölçüde değişiklik meydana gelmesidir. Oluşan bu tabaka yüzeyin tamamen kaplanmasına ve adsorplama kapasitesinin dolmasına neden olmaktadır. Bu adsorpsiyon prosesi, kimyasal reaksiyonlarla gerçekleşir ve tersinmezdir [15]. Adsorban yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması (rejenerasyon) sağlanmaya çalışır. [13].

Bir diğer adsorpsiyon yöntemi olan elektrostatik adsorpsiyon işleminde, iyonlarla yüklenmiş fonksiyonel grupların birbirleri arasında Coulomb çekim kuvvetleri meydana gelir. Bu adsorpsiyon yöntemi iyon değişimi olarak sınıflandırılabilir. Yüzey ve adsorbat arasındaki elektriksel çekim ile oluşmaktadır. Bu sınıfa iyon değişimi dahil edilir [13].

2.1.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

Gaz basıncı veya çözeltinin derişimi: Adsorpsiyon işlemi, çözeltiler için derişim ile artarken, gazlar için basıncın yükselmesi ile artar. Bu artış, adsorban yüzeyinde denge derişimine ulaşılandığında tamamlanır. Adsorban doygunluk noktasına ulaştığında, çözelti derişimindeki artış veya gaz basıncındaki artış, adsorplanan madde miktarında değişikliğe neden olmaz.

Ortam pH'ı: Polar özelliğe sahip olmayan bir yapının üzerinde gerçekleşen bazların ve asitlerin adsorpsiyonu, işlemin olduğu ortamın pH'ından etkilenmektedir. Hidroksil ve hidrojen iyonlarının adsorpsiyonu çok kuvvetlidir ve çözeltide bulunan diğer iyonların adsorpsiyon işlemi üzerine etki eder. Ortam pH' nın artması, genel olarak suların kirlenmesine neden olan kirleticilerin adsorpsiyonunda azalma olmasına neden olur.

Adsorbatın ve adsorbanın, kimyasal özellikleri ile fiziksel özellikleri: Adsorbatın ve adsorbanın sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikler adsorpsiyon işlemini etkiler. Örnek olarak sayılabilecek özellikler; adsorbatın iyonlaşma eğilimi ve polaritesi, adsorbatın tanecik yapısı, adsorbanın yüzey özellikleri ve yüzey alanı, adsorbanın sahip olduğu gözenek yapısı [13].

2.2. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

Adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta kısmi basıncın ya da adsorbat derişiminin fonksiyonu olarak, adsorban maddenin yüzeyine adsorbe olan moleküllerin miktarının bir eğrisi olarak tanımlanır [16].

Çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri vardır [16]:

- Langmuir İzoterm Modeli
- Freundlich İzoterm Modeli
- Temkin İzoterm Modeli

2.2.1. Langmuir İzoterm Modeli

Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından 1916'da geliştirilen Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlar [15, 17].

Langmuir izoterm modeli enerji seviyesi açısından homojen ve denk olan yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas almaktadır. Bu yöntemde aktif merkezlerin üzerinde adsorbe olan moleküllerin kendi arasında herhangi bir etkileşim oluşmadığı kabul edilmektedir [17].

Langmuir modeli aşağıdaki varsayımları içermektedir [16]:

- Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde bulunan özel bağlanma bölgelerinde gerçekleşir.
- Adsorbanın yüzeyindeki tüm adsorpsiyon bölgeleri aynıdır.
- Adsorban yüzeyi, tek tabakalı olarak adsorbe edilmiş moleküllerle kaplanmıştır.
- Adsorban yüzeyinde adsorbe olan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.

Langmuir izoterm modeli denklemleri şu şekilde açıklanabilir:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (Non - lineer\ form) \tag{2.1}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \qquad (Lineer\ form) \tag{2.2}$$

Bu izoterm denklemlerinde, C_e (mg/L) dengede çözeltinin asit konsantrasyonunu, q_e (mg/g) denge halindeki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirtir. Q_m (mg/g) maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi, K_L (L/mg) Langmuir izoterm sabitini sembolize eder [17].

Adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline uygunluğu, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin kullanılması ile çizilen "C_e/qe"-"C_e" veya "1/qe"-"1/C_e" grafikleri ile incelenmektedir [15].

2.2.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde gerçekleşen çok tabakalı adsorpsiyon işlemini karakterize eder ve Langmuir modeline göre daha gerçeğe daha uygundur. Langmuir izoterm modelinde, adsorban yüzeyinde aktif olan merkezlerin adsorbatlara karşı denk ilgiye sahip olduğu ve adsorbatların sadece tek bir tabakaya bağlandığı kabul edilirken, Freundlich izoterm modelinin denklemi deneysel sonuçlar kullanılarak oluşturulmuştur. Bununla beraber, Freundlich modeli Langmuir modeli için geçerli olan diğer tüm kabulleri içermektedir [15, 16].

Freundlich denkliği, adsorpsiyon işleminden sonra adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir birleşmeye veya ayrışmaya uğramadığı kabulünü esas alarak oluşturulmuştur [15]. Freundlich izoterm modeli denklemleri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = K_f\, C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (Non - lineer\ form) \tag{2.3}$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \qquad (Lineer\ form) \tag{2.4}$$

Bu denklemlerde, K_f (mg.g^{-1}). (L.mg^{-1})^n adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich izoterm sabitidir, n ise adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili Freundlich izoterm sabitidir. 1'den daha büyük olan n değeri, moleküllerin adsorban yüzeyine uygun bir şekilde adsorbe olduğunu gösterir. Daha büyük n değeri daha fazla olan adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir [16].

2.2.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok bölgeden oluştuğunu ve bu bölgelerin kendi içerisinde homojen yapıda olduğunu kabul etmektedir. Bu izoterm modelinin, Langmuir modelinin bütün özelliklerine sahip olduğu, ancak adsorban yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde de olduğu gibi heterojen yapıda olduğu varsayılmaktadır [17].

Temkin ve Pyzhev tarafında 1940 yılında önerilen bu izoterm modelinde adsorplanan moleküllerin adsorbanı kaplaması sonucunda adsorpsiyon ısısının etkisinin doğrusal olarak azalmakta olduğu kabul edilmektedir [16].

Temkin izoterm model denklemleri şu şekilde ifade edilir:

$$q_e = \mathrm{B}\ln(K_t\, C_e) \quad (Non-lineer\ form) \quad B = \frac{RT}{b_t} \tag{2.5}$$

$$q_e = \mathrm{B}\ \mathrm{In}\, K_t + B \ln C_e \qquad (Lineer\ form) \tag{2.6}$$

K_t (L.g^{-1}) Temkin izoterm sabitini, b_t (J.mol^{-1}) adsorpsiyon ısısı ile alakalı Temkin izoterm sabitini, B (boyutsuz) adsorpsiyon ısısını, R ideal gaz sabiti (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}), T (K) sıcaklığı temsil etmektedir [16].

2.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Bir molekülün katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu üç ana adımda gerçekleşir. İlk adımda, adsorbat çözeltisinden katı adsorban yüzeyine molekül geçişi kütle transferi ile gerçekleşir. İkinci adımda, adsorban yüzende bulunan adsorpsiyon bölgelerine iç moleküler difüzyon gerçekleşir. Adsorpsiyon, sürecin son adımında tamamlanır. Adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmek için adsorpsiyon kinetiğinin ve adsorpsiyon termodinamiğin araştırılması önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması kapsamında, pseudo (yalancı) birinci derece, pseudo (yalancı) ikinci derece, Elovich kinetik modelleri ile Weber Moris parçacık içi difüzyon modeli, adsorpsiyon sistemlerine yaygın olarak uygulanmaktadır [16].

2.3.1. Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Kinetik Model

Lagergren tarafından geliştirilen pseudo (yalancı) birinci dereceden kinetik modelinin ana varsayımları şu şekildedir [16]:

- Adsorpsiyon işleminin hızını, birinci dereceden denklem yönetir.
- Adsorpsiyon enerjisi, adsorban yüzeyinde oluşan bir tabakaya bağlı değildir.
- Adsorban yüzeyine adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmaz
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzeyinde bulunan özel bağlanma alanlarında gerçekleşir.

Pseudo birinci dereceden kinetik model denklemleri aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(Non-lineer)} \tag{2.7}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} * t \quad \text{(Lineer)} \tag{2.8}$$

q_t t zamanında adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarını (mg/g), q_e dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve k_1 dakikadaki hız sabitini ifade eder [18].

2.3.2. Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Kinetik Model

Pseudo ikinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modele çok benzerdir. İki model arasındaki tek fark hız denklikleridir [16].

Pseudo ikinci derece kinetik model, çözünenin adsorpsiyon hızının adsorban üzerindeki uygun adsorpsiyonu bölgeleriyle orantılı olduğunu varsaymaktadır. Adsorban yüzeyindeki çözünen miktarına bağlı olarak reaksiyon hızı değişir. İtici güç ($q_e - q_t$), adsorban üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır [18].

Pseudo ikinci dereceden kinetik model denklemleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(Non-lineer form)} \tag{2.9}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(Lineer form)} \tag{2.10}$$

k_2, pseudo-ikinci derece kinetik modelin hız sabitidir [18].

2.3.1. Elovich Kinetik Modeli

Elovich eşitliği kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan adsorpsiyon kinetiklerinde kullanılır. Bu model, bir sistemin yüzey ve kütle difüzyonunu, aktivasyon ve deaktivasyon enerjisini tespit etmeye yardımcı olur. Bu modelin varsayımına göre, adsorbe olan çözünen miktarı arttıkça çözünen maddenin adsorpsiyon hızı katlanarak azalır [18].

Elovich kinetik model denklemleri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad \text{(Non-lineer)} \tag{2.11}$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * ln\, t \quad \text{(Lineer)} \tag{2.12}$$

q_t-t grafiği, kimyasal adsorpsiyon olsun ya da olmasın adsorbanın heterojen yüzeyinde adsorpsiyonun yapısını belirlemeye yardımcı olur [18].

2.3.4. Weber-Morris Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber-Morris parçacık içi difüzyon modeli, adsorpsiyonun aynı anda film difüzyonu ve parçacık içi difüzyon tarafından kontrol edildiğini varsayar. Weber-Morris parçacık içi difüzyon modeli denklemi aşağıdaki verilen denklemle açıklanabilir. C sıfıra eşitse adsorpsiyon, parçacık içi difüzyon üzerinde yürütülür. Öte yandan, C sıfıra eşit değilse, adsorpsiyon hem partikül içi difüzyon hem de film difüzyonu ile gerçekleşir [19].

$$q_t = k_p * t^{\frac{1}{2}} + C \tag{2.13}$$

k_p hız sabitini (mg/g*min^{0,5}) ve C sınır tabaka kalınlığını gösterir. C'nin değerleri sınır tabakası etkisini belirler. Bu değerler ne kadar büyükse, etki de o kadar fazla olur.

2.4. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde formik asidin sulu ortamlarda uzaklaştırılması için ekstraksiyon [20-22], membran ayırma teknolojileri [23-26] ve adsorpsiyon [27-29] gibi birçok ayırma tekniği uygulanmıştır. Benzer olarak levulinik asidi sudan ayrılması için literatürde ekstraksiyon [30], nanofiltrasyon ve elektrodiyaliz [31] ve adsorpsiyon [29] çalışmaları; akrilik asidi ayırmak için solvent ekstraksiyonu, reaktif ekstraksiyon, adsorpsiyon [32] gibi çeşitli ayırma teknikleri akrilik asidin sudan uzaklaştırılması için uygulanmıştır. Bu ayırma

teknikleriyle ilgili olarak, adsorpsiyon, daha yüksek temizleme verimliliği, kolay ölçek büyütme ve daha düşük işletme maliyetleri gibi birçok faydaya sahiptir. Adsorpsiyon tekniğinin hızlı tepki, kullanım kolaylığı, yüksek ayırma, çamur eksikliği, düşük işletme maliyeti ve düşük enstrümantasyon maliyeti, çeşitli adsorbanlara uygulanabilirlik gibi bazı faydaları vardır [29,32]. Diğer ayırma teknikleri çevreye zararlı olabilecek büyük miktarda çözücü gerektirebilir ve ayrıca bu yöntemler büyük miktarda enerji gerektirebilir [33].

Karbon nanotüpler, çok çeşitli uygulama alanlarında çok yönlü nanoteknolojik malzemelerdir. Fizikokimyasal özellikleri nedeniyle en çok çalışılan nanomalzemelerden biri haline geldiler. Ayrıca, adsorpsiyon işleminde tercih edilen etkili adsorbanlardan biridir. Karbon nanotüpler, gözenek açısından zengin bir yapıya ve çok geniş yüzey alanına sahiptir. Bu, çok yüksek adsorpsiyon yeteneklerine sahip oldukları ve bu nedenle birçok türde kimyasalın uzaklaştırılmasında kullanılabilecekleri anlamına gelir [33-34]. Literatürde gaz molekülünün [35], ağır metallerin [36-37], organik kimyasalların [38-39], boyaların [40-41], fenolik bileşiklerin [42] karbon nanotüplerle uzaklaştırılması için birçok adsorpsiyon araştırması bildirilmiştir. Hümik asit [43-44], benzoik asit [45-46], fulvik asit [47-48], tanik asit [49] ve laktik asit [33] gibi organik asitlerin karbon nanotüplerle ayrılmasıyla ilgili birkaç adsorpsiyon çalışması literatürde rapor edilmiştir. Bununla birlikte, Amberlite IRA-67 [27], D-II07 reçine [28], polimerik adsorbanlar [29] ve TiO_2 nanopartiküller [50-51] gibi çeşitli adsorbanları kullanarak formik asit adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Ancak literatürde levulinik asidin uzaklaştırılmasıyla ilgili çok sınırlı adsorpsiyon çalışmaları bulunmaktadır. Birkaç araştırmacı, Amberlite XAD-4 [52], mikro gözenekli hiper çapraz bağlı polimerler [53], temel polimerik adsorbanlar (335 reçine, D301, D315) [21, 54-55] ve aktif karbon kullanarak levulinik asidin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. [56]. Adsorpsiyon tekniğinin bu avantajlarına rağmen literatürde akrilik asit adsorpsiyon çalışmaları sınırlı kalmıştır. Akrilik asidin adsorpsiyonunda kalsiyum peroksit (CaO_2) nanopartiküller, alümina [32] gibi yalnızca birkaç adsorban test edilmiştir. Bu tez çalışmasında, formik, levulinik ve akrilik asitlerin MWCNT ile adsorpsiyonları incelenmiştir.

2.5. YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ

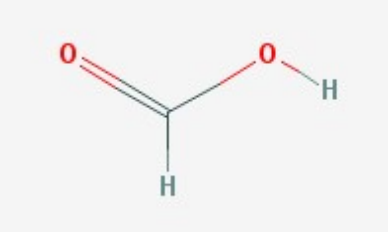
Yanıt yüzey metodolojisi (RSM), son yıllarda deneysel tasarım ve optimizasyon için yaygın olarak kullanılmaktadır. RSM, bağımsız değişkenler ve bağımlı değişken (yanıt) arasındaki korelasyonu sağlayan matematiksel ve istatistiksel yöntemlerin bir koleksiyonudur. RSM

kullanılarak optimum işlem koşulları belirlenebilir ve süreci temsil eden bir matematiksel model oluşturulabilir. Box-Behnken, merkezi kompozit ve D-optimal tasarımlar, RSM'de en yaygın olarak kullanılan deneysel tasarım teknikleridir [57-58].

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ORGANİK ASİTLER

3.1.1. Formik Asit



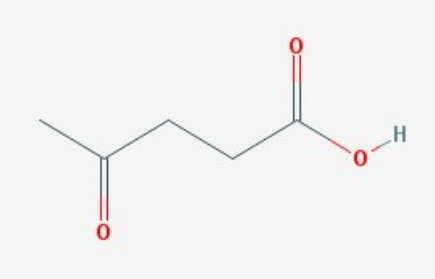
Şekil 3.1: Formik asit.

Formik asit en basit karboksilik asittir (Şekil 3.1). Renksiz bir sıvıdır. Formik asit polaritesi en yüksek olan organik çözücülerle ve suyla karışır, çok az miktarda hidrokarbonlarda çözülebilir [59-60]. Formik asit esas olarak tekstil, deri ve boyama endüstrilerinde kullanılmaktadır. Çoğunlukla çiftlik hayvanlarının yemlerinde antibakteriyel ve koruyucu madde olarak kullanılır. Aynı zamanda kauçuk üretiminde ve ilaç ve kimya endüstrisinde bir ara ürün olarak kullanılır [61-62]. Formik asit, formamid veya metil formatın hidrolizi yoluyla veya tuzlarından üretilebilir. Nafta veya bütanın sıvı faz oksidasyonu ile asetik asit üretiminde bir yan üründür [61]. Formik asit ayrıca fermantasyon işlemi ile üretilir. Bu işlemin sonunda farklı karboksilik asitlere sahip sulu çözeltilerde elde edilebilir. Ayrıca levulinik asit [63] ve süksinik asit [64] gibi karboksilik asitlerin üretiminde bir yan ürün olarak üretilir. Aynı zamanda birçok organik kirleticinin mineralleşmesinde oksidasyona dirençli bir ara ürün olarak oluşur [65]. Formik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Formik asitin özellikleri.

Özellik	Formik asit
Kimyasal Formülü	CH_2O_2
Yoğunluğu	1,22 g/mL
Erime Noktası	8,4 °C
Molekül Ağırlığı	46,0254 g/mol
Kaynama Noktası	100,8 °C
Asitlik (pKa)	3,75

3.1.2. Levulinik Asit



Şekil 3.2: Levulinik asit.

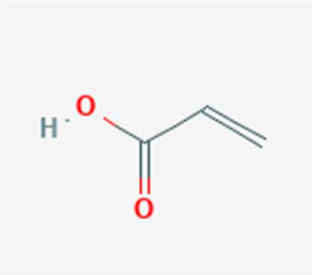
Levulinik asit, hem asidik karboksil hem de keton karbonil grupları içeren bir keto asittir (Şekil 3.2). Aynı zamanda 4-oksopentanoik asit veya kısa zincirli yağ asidi olarak da bilinir. Levulinik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Stabilizatör, plastikleştirici, kaplama malzemesi, gıda aroması, hayvan yemi ve antifriz olarak kullanım potansiyeli olan çok yönlü bir kimyasaldır. Yiyecek, içecek, ilaç, parfümeri, tekstil ve polimer endüstrileri gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Cam benzeri sentetik reçine, hidrolik fren sıvıları, naylon ve kauçuk üretiminde de kullanılır [66-63]. Bu nedenle, levulinik asidin atık sulardan ve sulu çözeltilerden alınması ve saflaştırılması önemlidir. Ekstraksiyon, distilasyon, membranla ayırma ve adsorpsiyon gibi birçok yöntem levulinik asidin alınması için kullanılır [33-34].

Karbonhidrat içeren malzemelerin hidrotermal bozunması ile üretilebilir. Bu işlemin ilk aşamasında, karbonhidrat kaynağı, seyreltilmiş mineral asit varlığında hidrolize edilir ve hidroksimetil furfural (HMF) oluşur. İşlemin ikinci aşamasında HMF hidrolize edilerek levulinik asit oluşur. Bu işlem sırasında asetik asit ve formik asit de yan ürünler olarak oluşur [5]. Levulinik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Levulinik asitin özellikleri.

Özellik	Levulinik asit
Kimyasal Formülü	$C_5H_8O_3$
Yoğunluğu	1,14 g/mL
Erime Noktası	33 °C
Molekül Ağırlığı	116,116 g/mol
Kaynama Noktası	245,5 °C
Asitlik (pKa)	4,64 (18 °C)

3.1.3. Akrilik Asit



Şekil 3.3: Akrilik asit.

Akrilik asit (2-propenoik asit, Şekil 3.3), a-karbonda bir vinil grubu içeren doymamış bir karboksilik asittir. Akrilik asit, tuzu ve esterleri esas olarak yüzey kaplamalarında, dağıtıcılarda, polimerik flokülantlarda, sızdırmazlık maddelerinde, boyalarda, kağıtta, yapıştırıcılarda, liflerde, deterjanlarda, cilalarda, tekstil ürünlerinde, deri ve süper emici maddelerde kullanılır. [67]. Akrilik asit renksiz bir sıvıdır. Metal ve dokulara korozif etki gösterir. Alkol, su ve eterle karışabilir. Aseton, benzen ve karbon tetraklorürde çözünebilir [68]. Akrilik asitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

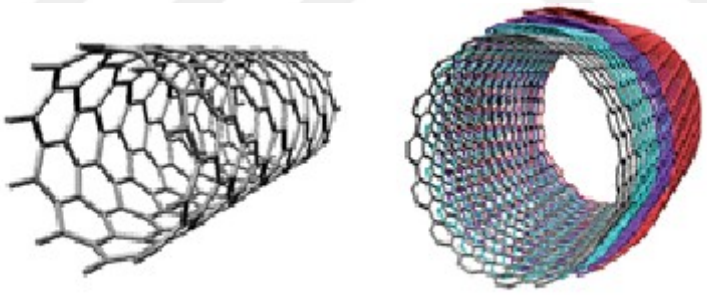
Akrilik asit geleneksel olarak petrokimyasallardan üretilir. Ticari akrilik asit, propenin kısmi oksidasyonu ile üretilebilir. Tek adımlı yöntemde, performans yaklaşık %50-60'tır ve bu da yüksek miktarda atıkla sonuçlanır. Yaklaşık %90 verimle akrolein kullanılarak iki aşamalı bir yöntem uygulanabilir. Ucuz karbon kaynakları kullanılarak etkili ve tek adımlı operasyonlara ihtiyaç vardır. Ancak petrokimyasal karbon kaynakları yenilenemez ve ayrıca kullanımları evrensel CO_2 emisyonlarına neden olur [32]. Bu yöntemlerin dışında, akrilik asidin biyoteknolojik üretimi, örn. fermentatif üretim de önemlidir, çünkü fermentatif yöntem çevre dostudur, enerji tasarrufludur ve düşük maliyetlidir. Ayrıca bu yöntemde şeker, gliserol vb. yenilenebilir kaynakları kullanılır. Bununla birlikte, fermantasyon yönteminin en büyük sorunu, ürünün etkili bir şekilde ayrılmasıdır. Fermantasyon işlemini sürekli gerçekleştirmek için asitler sudan uzaklaştırılmalıdır. Bu bakış açısına göre, akrilik asidi fermentasyon sıvısından veya endüstriyel atıklardan ayırmak ve geri kazanmak önemlidir [67]. Akrilik asit içeren atık suların arıtılmasında adsorpsiyon yönteminin çok etkili olduğu bulunmuştur [69].

Tablo 3.3: Akrilik asitin özellikleri.

Özellik	Akrilik asit
Kimyasal Formülü	$C_3H_4O_2$
Yoğunluğu	1,05 g/mL
Erime Noktası	13,5 °C
Molekül Ağırlığı	72,063 g/mol
Kaynama Noktası	141,2 °C
Asitlik (pKa)	4,26 (25 °C)

3.2. KARBON NANOTÜPLER

Karbon nanotüpler, geniş yüzey alanı ve yüksek reaktiviteye sahip karbon malzemelerden üretilmektedir. Karbon atomlarının silindirik ve uzun yapıda kovalent bağ ile bağlanması ile karbon nanotüpler oluşmaktadır. İki farklı türde karbon nanotüp vardır: Tek duvarlı karbon nanotüp ile çok duvarlı karbon nanotüp. Şekil 3.4'te bu karbon nanotüpler gösterilmiştir. Tek bir grafit tabakası silindirik şekilde sarılırsa ile tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) oluşur. İç içe geçen aynı eksenli grafit silindirler söz konusu ise çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) oluşmaktadır.



(a) (b)

Şekil 3.4: (a) Tek duvarlı karbon nanotüp, (b) Çok duvarlı karbon nanotüp.

Karbon nanotüpler, elektriksel iletkenliği, optik aktifliği ve mekanik kuvvet gibi özellikleri ve potansiyel uygulama imkanları ile dikkat çeken bir malzemedir. Ayrıca termal ve kimyasal stabilite gösteren bir boyutlu olan makro moleküllerdir. Çevre uygulamaları açısından, metaller ve organik kimyasallar gibi zehirli maddelerin sudan uzaklaştırılması için üstün emici maddeler olarak geniş çapta çalışılmıştır [39, 48, 70]. Hidrofobik yüzeyleri sayesinde karbon nanotüpler ve organik kimyasallar arasında güçlü etkileşimler olması beklenmektedir. Sayısız çalışma, C18 ve aktif karbonla karşılaştırıldığında katı faz ekstraksiyonu ve su arıtımında karbon nanotüpleri organik kimyasallar için etkili adsorban olarak göstermektedir [39]. Karbon

nanotüplerin yüzeylerinin aktif karbona göre daha düzgün olması sayesinde adsorpsiyonla su arıtımında kullanılabileceği görülmüştür [39]. Karbon nanotüplerin benzersiz boru yapısı, oldukça büyük spesifik yüzey alanı ve çevresel kirleticilere karşı afinitesi ve fazla olan adsorpsiyon kapasitesi ile dikkat çekmektedir [71]. Genellikle karbon nanotüpler birçok organik kirleticilere karşı oldukça fazla olan adsorpsiyon kapasitesi ve güçlü bir afinite gösterirler. Bu adsorpsiyon işlemi hem adsorbanın hem de adsorplanan maddelerin (çevresel kirlilikler) fizikokimyasal özelliklerinden etkilenirler. Karbon nanotüplerin boyutu ve kıvrıklığı, boşlukların ve amorf karbonun varlığı, yüzey kimyası gibi özellikleri adsorpsiyon işleminde önemli bir rol oynar. Adsorplanan maddelerin moleküler yapısı (alifatik, aromatik), moleküler hacmi ve farklı fonksiyonel gruplarından oluşması karbon nanotüpler ile etkileşimine yöne verir [71]. Adsorpsiyon heterojenliği ve gecikmesi (kesikliği) organik kimyasal ve karbon nanotüpler etkileşimlerinde yaygın olarak kabul edilen iki özelliğidir. Fakat, aynı anda farklı mekanizmalar oluşur. Bu mekanizmalar genellikle hidrofobik etkileşimler, π-π bağları, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağlarıdır ve karbon nanotüpler üzerine organik kimyasalların adsorpsiyonunun tahmini çok açık değildir. Adsorpsiyon mekanizması farklı tipteki organik kimyasallar için birbirinden farklıdır. Bu sebeple organik kimyasal – karbon nanotüp etkileşimini tahmin etmek için farklı modeller gereklidir [39].

3.3. DENEYSEL YÖNTEM

Adsorpsiyon deneyleri kesikli yöntemle yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, 5 mL asit solüsyonu ve belirli miktarda MWCNT içeren Erlenmeyer şişeleri, termostatik çalkalama banyosunda (Nüve ST 30), belirlenen denge süresi boyunca 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası, MWCNT, filtrasyon yoluyla çözeltiden ayrılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası asit konsantrasyonu, otomatik titratör (SI Analytics, Schott Titroline) kullanılarak volumetrik NaOH titrasyon yöntemi ile tespit edilmiştir. Dengede MWCNT tarafından adsorbe edilen asit miktarı yani adsorpsiyon kapasitesi (q_e, $mg.g^{-1}$) 1 nolu denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M}\right] * V \tag{3.1}$$

Bu denklemde, C_0 ve C_e, çözeltinin başlangıç ve denge asit konsantrasyonlarını ($mg.L^{-1}$), M adsorban miktarını (g) ve V ise çözelti hacmini (L) göstermektedir.

3.4. DENEYSEL TASARIM ÇALIŞMASI

Yüzey merkezli merkezi kompozit tasarımı (Face-centered central composite design, FCCCD) deneyleri tasarlamak ve bağımsız değişkenler ile bağımlı değişken arasındaki korelasyonu modellemek için uygulanmıştır. Bu amaçla, yazılım Design-Expert® 11.0 Deneme Sürümü (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, ABD) kullanıldı. Yüzey merkezli merkezi kompozit tasarım modeli bağımsız değişkenler ve bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklamak için uygulanmıştır. Bu tasarımda, bağımlı değişkeni bağımsız değişkenlerle ilişkilendiren ampirik bir model, aşağıdaki gibi ikinci derece bir polinom denklemiyle temsil edilebilir [72]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i \, x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^{k} \beta_{ij} \, x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} \, x_i^2 + \varepsilon \tag{3.2}$$

Y öngörülen bağımlı değişkeni, k değişken sayısını, Xj ve Xi bağımsız değişkenleri, β_0 sabit katsayıyı, β_i, β_{ii}, β_{ij} doğrusal, ikinci dereceden ve etkileşim katsayılarını, ve ε ise deneysel hatayı göstermektedir.

Deney sonuçlarının istatistiksel analizi için varyans analizi (ANOVA) uygulanmış olup, bağımlı değişkeni temsil eden model denklem ise çoklu regresyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Başlangıç asit konsantrasyonu (X_1), adsorban miktarı (X_2) ve sıcaklık (X_3) olarak bağımsız değişkenler olarak ve adsorpsiyon kapasitesi (Y) bağımlı değişken olarak seçilmiştir. Tablo 3.4, bu bağımsız değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerlerdeki değişkenlerini ve seviyelerini göstermektedir. Adsorpsiyon deneyleri bu değişkenlere ve bunların seviyelerine göre Design-Expert® yazılımında planlanmıştır. FCCCD deney düzeni Tablo 3.5'te verilmiştir. Bu deneyler, her bir asit için deneysel olarak gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi (q_e veya Y) değerleri Denklem 1 kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlardan hesaplanmıştır. Elde edilen bu deneysel sonuçlar tekrar Design-Expert® 11.0 programına girilerek ANOVA analizi yapılmış ve model denklem oluşturulmuştur. Her bir asit için gerçekleştirilen tasarım sonuçları Bölüm 4.3'te ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

Tablo 3.4: Bağımsız değişkenler ve seviyeleri.

Bağımsız değişkenler		**Seviyeler**		
		-1	0	+1
X_1	Başlangıç asit konsantrasyonu (%)	2	6	10
X_2	MWCNT miktarı (g)	0,01	0,02	0,03
X_3	Sıcaklık (°C)	25	35	45

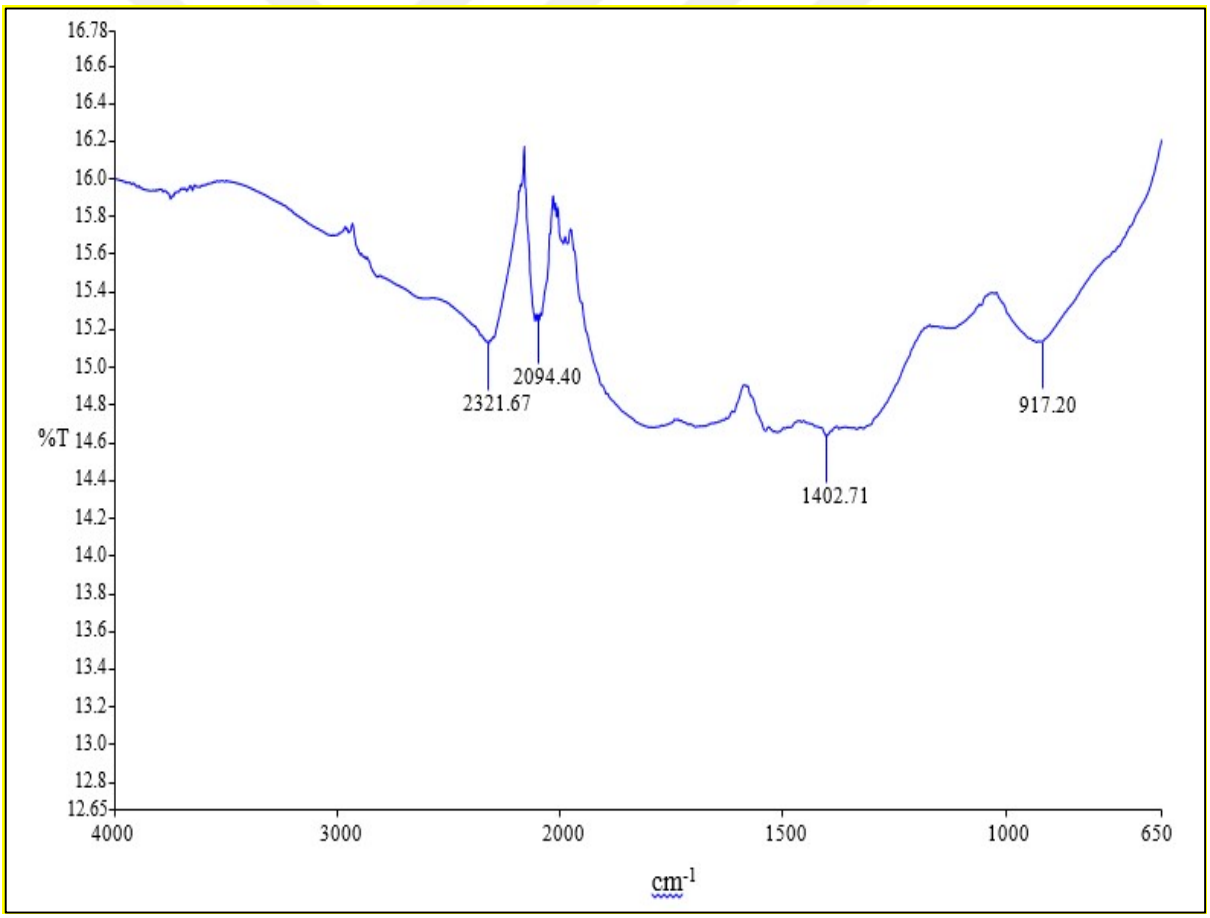
Tablo 3.5: Yüzey merkezli merkezi kompozit tasarımı deney düzeni.

Deney no	**Bağımsız değişkenler**		
	X_1	**X_2**	**X_3**
1	-1	+1	+1
2	0	0	0
3	-1	+1	-1
4	+1	0	0
5	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1
7	-1	-1	-1
8	0	0	+1
9	+1	+1	+1
10	+1	-1	+1
11	0	+1	0
12	0	0	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	-1	0
16	-1	0	0
17	0	0	0
18	+1	-1	-1
19	0	0	0
20	0	0	0

4. BULGULAR

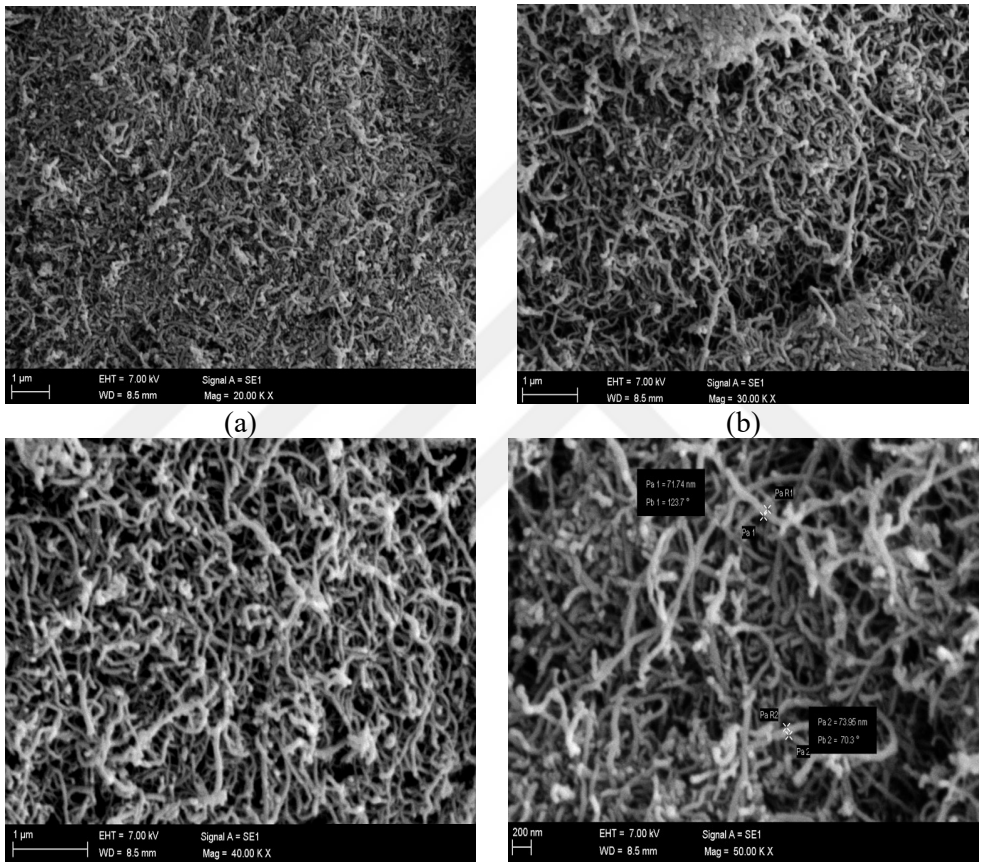
4.1. MWCNT KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

MWCNT'nin yüzey fonksiyonel grupları FTIR analizi ile belirlendi. Şekil 4.1'de, MWCNT'nin FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.1'de görülebileceği gibi, MWCNT bazı karakteristik pik noktaları sergilemektedir. 3027 cm^{-1} yakınındaki pik noktası, C-H bağı titreşim modunu belirtir. 1400 cm^{-1} yakınındaki pik C = C bağının varlığını simgeler. ~917 cm^{-1} yakınındaki pik C – O bağını temsil etmektedir [5]. Bu fonksiyonel gruplar, çok sayıda adsorpsiyon yüzey alanı sağlar ve bu nedenle bu adsorban, çeşitli materyallerin adsorpsiyonu için kullanılabilir.

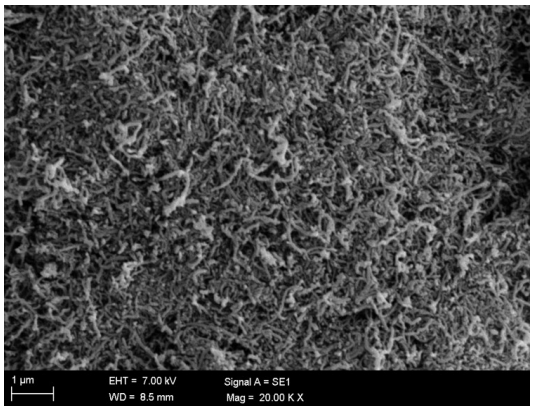


Şekil 4.1: MWCNT için FTIR spektrumu.

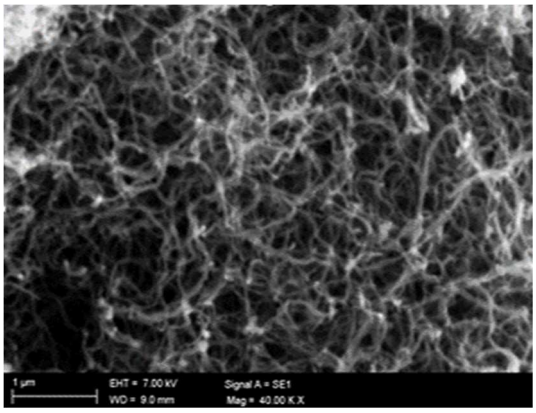
MWCNT'nin morfoloji çalışmaları SEM ile yapılmıştır. Ölçümler 7 kV ve farklı şarjörlerde (20.00, 30.00, 40.00, 50.00 mags) gerçekleştirildi. Adsorpsiyon öncesi ve organik asit adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.2 ile Şekil 4.3'te verilmiştir. MWCNT çapı, Şekil 4.2.'de gösterilen SEM görüntüsü kullanılarak belirlenmiştir. MWCNT ortalama çapı 72.845 olarak ölçülmüştür.



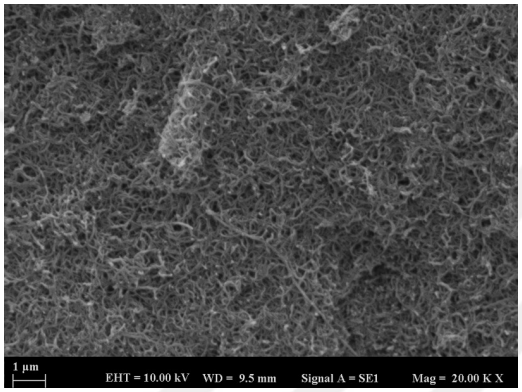
Şekil 4.2: MWCNT'nin adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri (a) 20.00 mag (b) 30.00 mag (c) 40.00 mag (d) 50.00 mag.



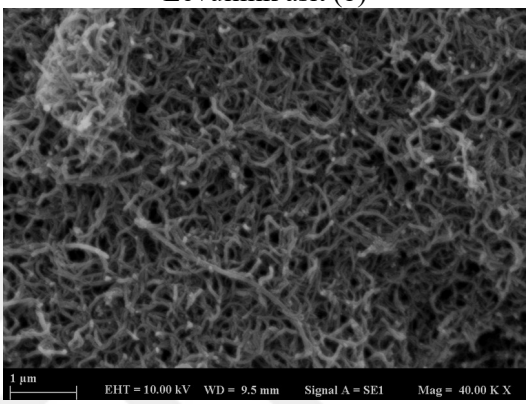
Levulinik asit (a)



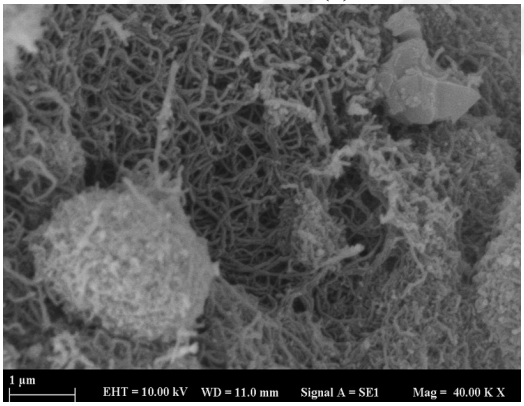
Levulinik asit (b)



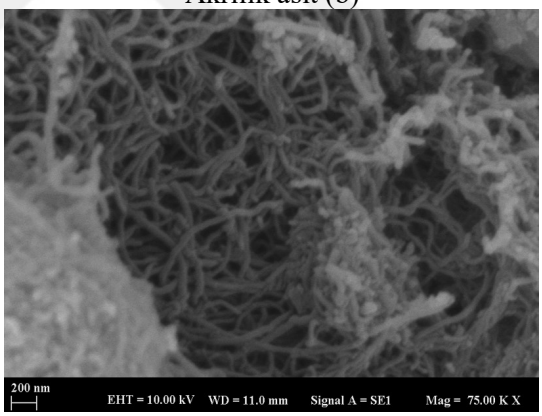
Akrilik asit (a)



Akrilik asit (b)



Formik asit (b)



Formik asit (c)

Şekil 4.3. MWCNT ile asit adsorpsiyonu SEM görüntüleri (a) 20.00 mag (b) 40.00 mag (c) 75.00 mag.

4.2. ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Deneysel adsorpsiyon çalışmalarının ilk aşamasında, öncelikle organik asitlerin MWCNT ile adsorpsiyonunda dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında ise, belirlenen denge süresinde deneysel tasarım çalışması gerçekleştirilerek, adsorpsiyona etki eden parametrelerin (başlangıç asit konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık) etkileri

incelenmiş, model denklemler oluşturulmuş ve elde edilen sonuçların analizi istatistiksel analiz ile gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar kullanılarak adsorpsiyon modelleme çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon modelleme çalışmaları kapsamında, elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların tamamı ayrıntılı olarak bu bölümde verilmiştir.

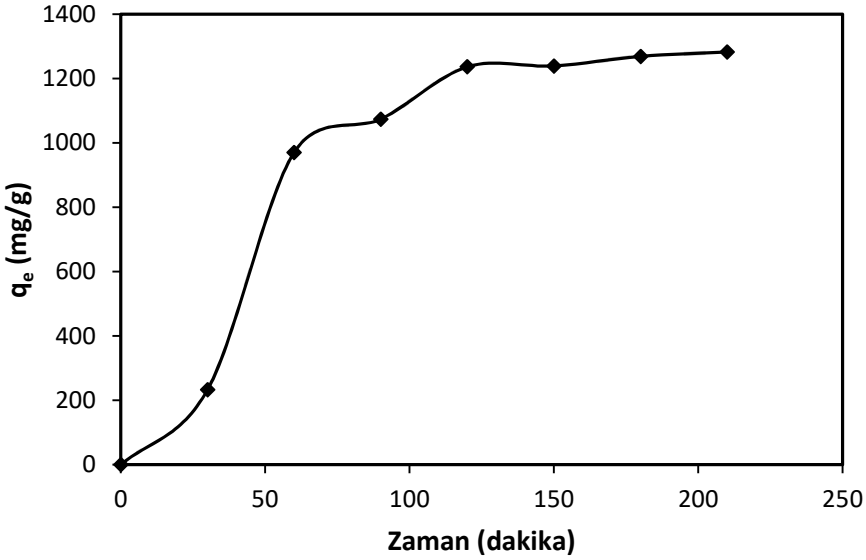
4.2.1. Formik Asitin MWCNT ile Adsorpsiyonu

4.2.1.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda ilk olarak formik asitin yaklaşık %10'luk (w/w) konsantrasyonda çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için hazırlanan formik asit çözeltisinden 5'er mL alınarak erlenlere konulmuştur ve çözeltinin eklenmesinden sonra erlenin içine 0,01 gr MWCNT adsorbanı ilave edilerek adsorpsiyon işleminin dengeye gelme süresi tespit edilmiştir. Bu amaçla aynı yöntem ve miktarlarla hazırlanan 10 adet erlene karıştırmalı su banyosunda sabit sıcaklıkta karıştırma işlemi uygulanmış ve 30 dakikada bir formik asit miktarını analiz edebilmek için erlenden belirli miktarda numune alınmıştır. Yapılan denemeye ait sonuçlar Tablo 4.1'de ve Şekil 4.4'te ise grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Sıcaklık (^{0}C)	Zaman (dk)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
2,21	10,16	101,60	25	30	2,196	101,08	233,17
2,21	10,16	101,60	25	60	2,154	99,14	1236,01
2,21	10,16	101,60	25	90	2,152	99,06	1290,33
2,21	10,16	101,60	25	120	2,148	98,85	1298,50
2,21	10,16	101,60	25	150	2,144	98,69	1239,02
2,21	10,16	101,60	25	180	2,148	98,87	1268,77
2,21	10,16	101,60	25	210	2,154	99,13	1281,91



Şekil 4.4: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

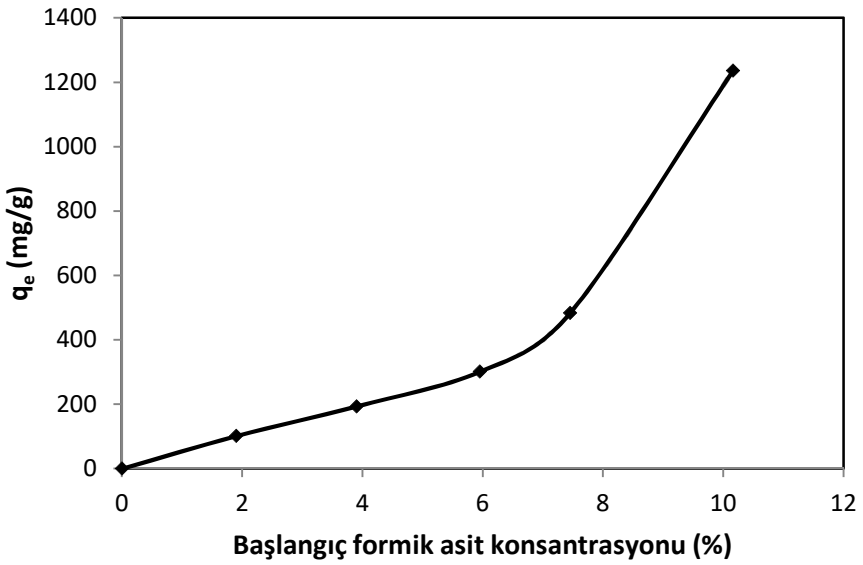
Şekil 4.4'ten görülebileceği gibi, adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında asit moleküllerinin sulu fazdan MWCNT'ye adsorpsiyonu oldukça hızlıdır. Bu durum ilk başta MWCNT yüzeyinde yeterli boş alan olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, çözünen moleküllerin sulu fazdan katı MWCNT fazına kütle transferi daha hızlı olmuştur. Temas süresi arttıkça, asit moleküllerini MWCNT'nin yüzeyinde kalan serbest bölgelere bağlamak kolay değildir, çünkü kütle sulu faz ile adsorban yüzey üzerindeki adsorbat molekülleri arasındaki itici güç baskındır. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, adsorpsiyon işlemi MWCNT'de formik asit adsorpsiyonu için yaklaşık 120 dakikada dengeye ulaşmış ve optimum adsorpsiyon süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

4.2.1.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna başlangıç asit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, beş ayrı başlangıç asit konsantrasyonunda (ağırlıkça %2, %4, %6, %8 ve %10) çözeltileri kullanılarak, belirlenen dengeye gelme süresinde (120 dk), adsorban miktarını sabit tutarak (0,01 g MWCNT) formik asitin adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Yapılan denemelerin sonuçları Tablo 4.2'de verilmiş olup, grafiksel olarak ise Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi başlangıç asit konsantrasyonunun artması ile MWCNT tarafından adsorplanan asit miktarının artmaktadır.

Tablo 4.2: Başlangıç formik asit konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Sıcaklık (^{0}C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,41	1,90	19,00	25	0,41	18,75	101,41
0,85	3,90	39,00	25	0,84	38,60	193,48
1,29	5,95	59,50	25	1,28	58,90	301,56
1,62	7,45	74,50	25	1,60	73,50	483,50
2,21	10,16	101,60	25	2,15	98,98	1236,26



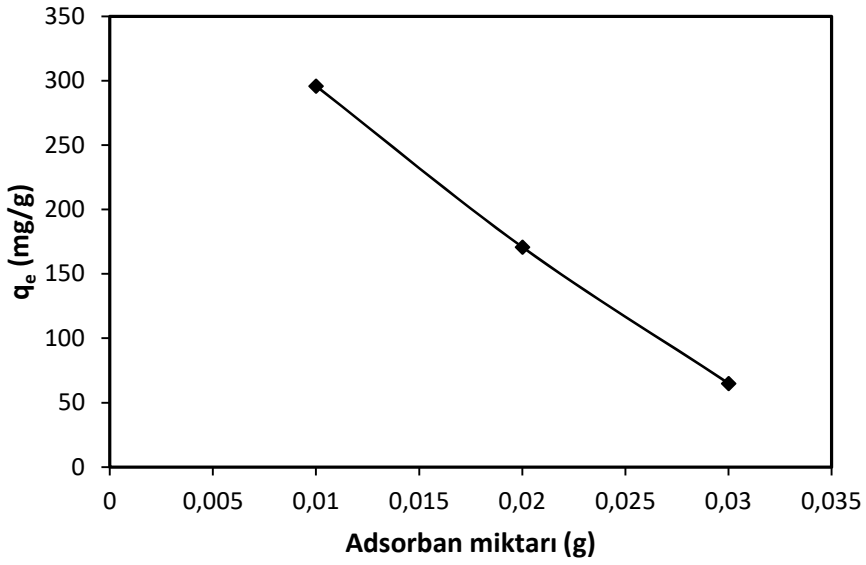
Şekil 4.5: Başlangıç formik asit konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi.

4.2.1.3. Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Adsorban miktarının etkisi, 0,01 g, 0,02 g ve 0,03 g farklı dozajlar ve 35 °C'de %6'lık (w/w) başlangıç formik asit konsantrasyonu kullanılarak tespit edildi. Şekil 4.6, MWCNT miktarının formik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi, formik asit için MWCNT adsorpsiyon kapasitesinin değerleri adsorban dozajındaki artışla azalmıştır. Benzer bir çalışma [73] literatürde adsorban dozajının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını bildirmiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, esas olarak adsorpsiyon işlemi sırasında doymamış kalan adsorban alanlarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.3: MWCNT miktarının formik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
1,29	5,95	59,50	0,01	35	1,280	58,91	296,05
1,29	5,95	59,50	0,02	35	1,278	58,80	171,02
1,29	5,95	59,50	0,03	35	1,284	59,09	65,18



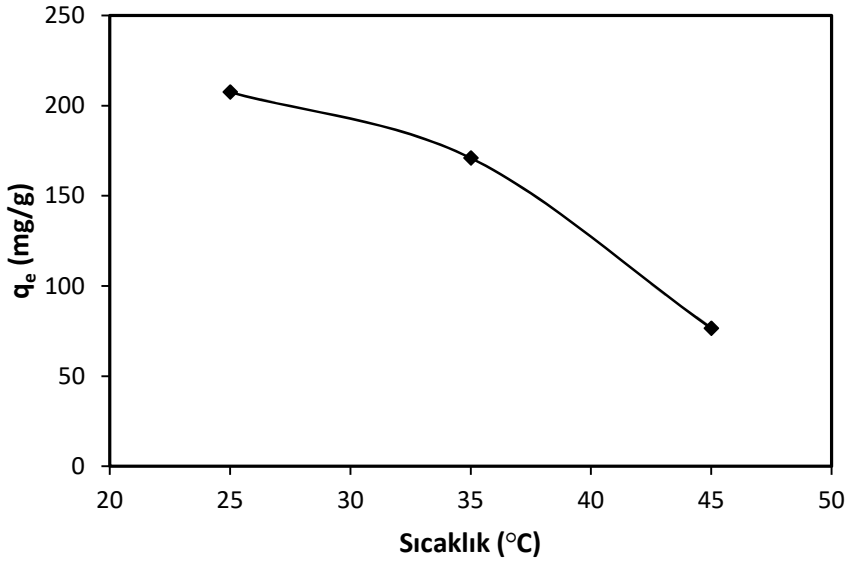
Şekil 4.6: MWCNT miktarının formik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.1.4. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklığın etkisini araştırmak için yaklaşık % 6'lık (w/w) formik asit konsantrasyonu ve 0,02 g adsorban dozu kullanılarak üç ayrı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi MWCNT'nin adsorpsiyon kapasite değerleri artan sıcaklıkla azalmıştır. Lin et. al [53], levulinik asit adsorpsiyonunun SY-01 mikro gözenekli polimere sıcaklığa bağımlılığını araştırmış ve sıcaklığın 25 °C'den 65 ° C'ye çıkarılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını bildirmişlerdir.

Tablo 4.4: Sıcaklığın formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
1,29	5,95	59,50	0,02	25	1,275	58,67	207,61
1,29	5,95	59,50	0,02	35	1,278	58,80	171,02
1,29	5,95	59,50	0,02	45	1,286	59,18	76,57



Şekil 4.7: Sıcaklığın formik asit MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi.

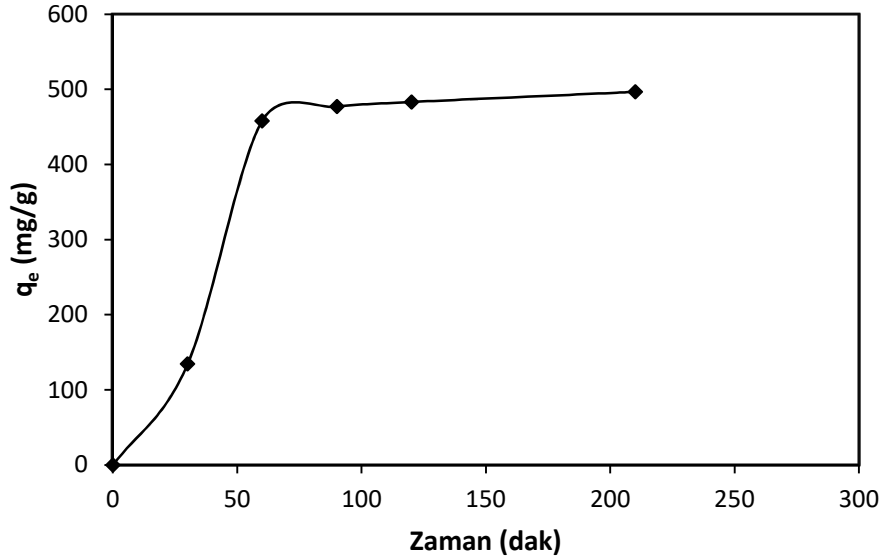
4.2.2. Levulinik Asitin MWCNT ile Adsorpsiyonu

4.2.2.1. Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonun dengeye gelme süresini tespit etmek için, denemelerde levulinik asitin ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda sulu çözeltisi ve 0,01 g MWCNT kullanılarak, 25 °C'de 30-210 dakika arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak, MWCNT'nin adsorpsiyon kapasitesinin temas süresine göre grafiği çizilmiş olup Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'den denge için gerekli adsorpsiyon süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT Miktarı (g)	Sıcaklık (^{0}C)	Zaman (dk)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,86	9,98	99,80	0,0098	25	30	0,857	99,54	134,32
0,86	9,98	99,80	0,0115	25	60	0,851	98,76	458,48
0,86	9,98	99,80	0,0109	25	90	0,851	98,78	476,92
0,86	9,98	99,80	0,0111	25	120	0,850	98,74	483,25
0,86	9,98	99,80	0,0100	25	210	0,850	98,82	496,62



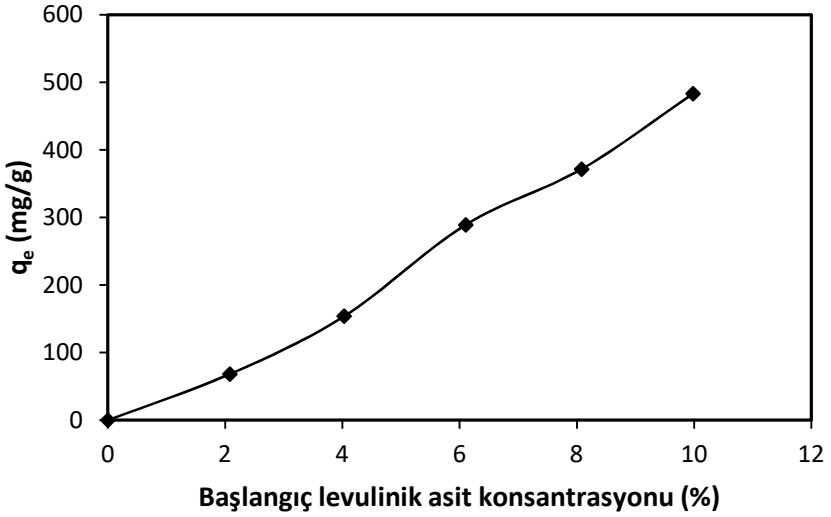
Şekil 4.8: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.2.2.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Kesikli adsorpsiyon denemeleri 25℃'de ağırlıkça %2-10 aralığında farklı levulinik asit konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. MWCNT miktarı 0,01 g olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Tablo 4.6'dan ve Şekil 4.9'dan, MWCNT'nin adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin, levulinik asidin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla 68,27 mg.g^{-1}'den 483,25 mg.g^{-1}'e yükseldiği açıkça görülmektedir. Bu sonuç, Datta ve Uslu'nun [52] levulinik adsorpsiyon çalışmasıyla uyumludur.

Tablo 4.6: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT Miktarı (g)	Sıcaklık (^{0}C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,18	2,08	20,80	0,0118	25	0,18	20,63	68,27
0,35	4,03	40,30	0,0118	25	0,34	39,94	153,92
0,53	6,10	61,00	0,0116	25	0,52	60,33	289,12
0,70	8,08	80,80	0,0114	25	0,69	79,95	371,68
0,86	9,98	99,80	0,0111	25	1,01	98,74	483,25



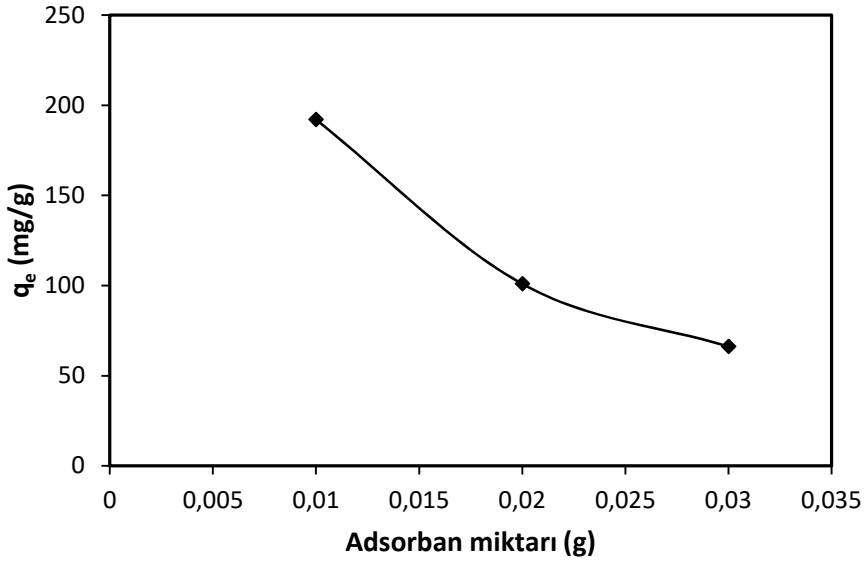
Şekil 4.9: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonunun MWCNT adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.2.3. Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Adsorban miktarının etkisi, 0,01 g, 0,02 g ve 0,03 g farklı dozajlar ve 35 °C'de %6' lık (w/w) başlangıç levulinik konsantrasyonu kullanılarak tespit edildi. Şekil 4.10, MWCNT miktarının levulinik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi, levulinik asit için de MWCNT adsorpsiyon kapasitesinin değerleri adsorban dozajındaki artışla azalmıştır.

Tablo 4.7: MWCNT miktarının levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,53	6,10	61,00	0,01	35	0,52	60,58	192,50
0,53	6,10	61,00	0,02	35	0,52	60,58	101,00
0,53	6,10	61,00	0,03	35	0,52	60,61	66,28



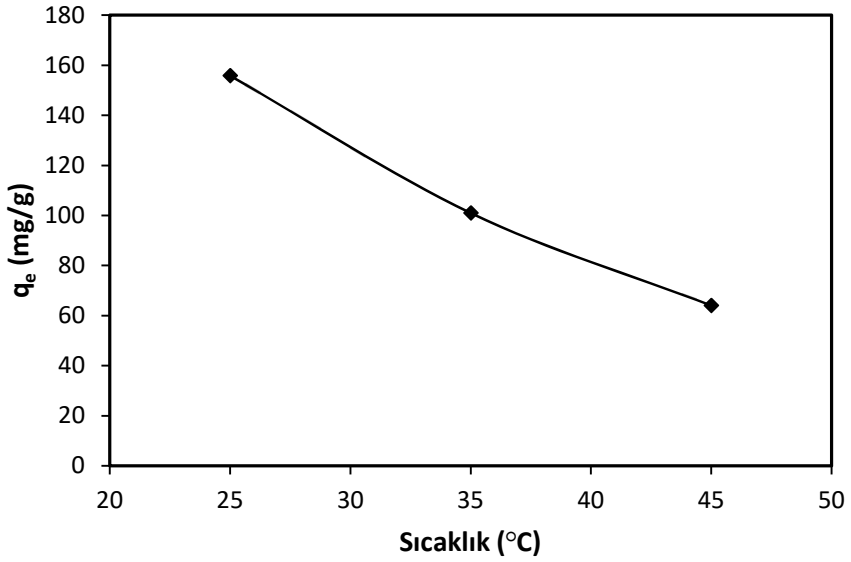
Şekil 4.10: MWCNT miktarının levulinik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.2.4. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklığın etkisini araştırmak için yaklaşık % 6' lık (w/w) levulinik asit konsantrasyonu ve 0,02 g adsorban dozu kullanılarak üç ayrı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Şekil 4.11'de görüleceği gibi MWCNT'nin adsorpsiyon kapasite değerleri artan sıcaklıkla azalmıştır.

Tablo 4.8: Sıcaklığın formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,53	6,10	61,00	0,02	25	0,52	60,35	155,80
0,53	6,10	61,00	0,02	35	0,52	60,58	101,00
0,53	6,10	61,00	0,02	45	0,52	60,74	64,05



Şekil 4.11: Sıcaklığın levulinik asit MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi.

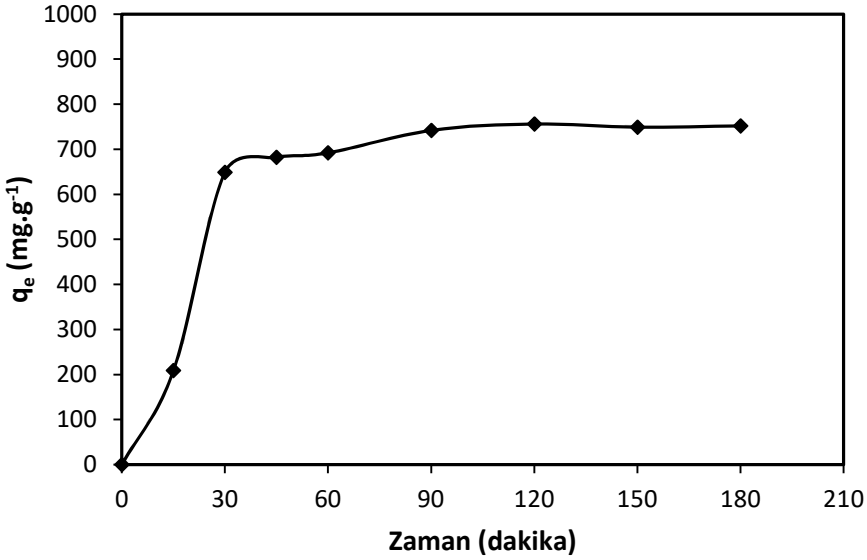
4.2.3. Akrilik Asitin MWCNT ile Adsorpsiyonu

4.2.3.1 Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi

Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için dengeye gelme süresi belirlenmiştir. Bu amaçla, akrilik asitin ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan akrilik asit çözeltisinden 5'er mL alınarak erlenlere konulmuş ve üzerine 0,01 g MWCNT ilave edilerek sabit sıcaklıkta karıştırmalı su banyosunda adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Akrilik asit miktarını analiz edebilmek amacıyla periyodik olarak her 30 dakikada bir numune alınmıştır. Yapılan deneylere ait sonuçlar, Tablo 4.9'da verilmiş olup, Şekil 4.12'de ise grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Zaman (dk)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
1,502	10,82	108,20	30	1,495	107,730	208,98
1,502	10,82	108,20	60	1,484	106,937	648,71
1,502	10,82	108,20	90	1,482	106,721	692,02
1,502	10,82	108,20	120	1,482	106,577	748,80
1,502	10,82	108,20	150	1,479	106,793	741,81
1,502	10,82	108,20	180	1,479	106,577	756,05
1,502	10,82	108,20	210	1,480	106,649	751,65



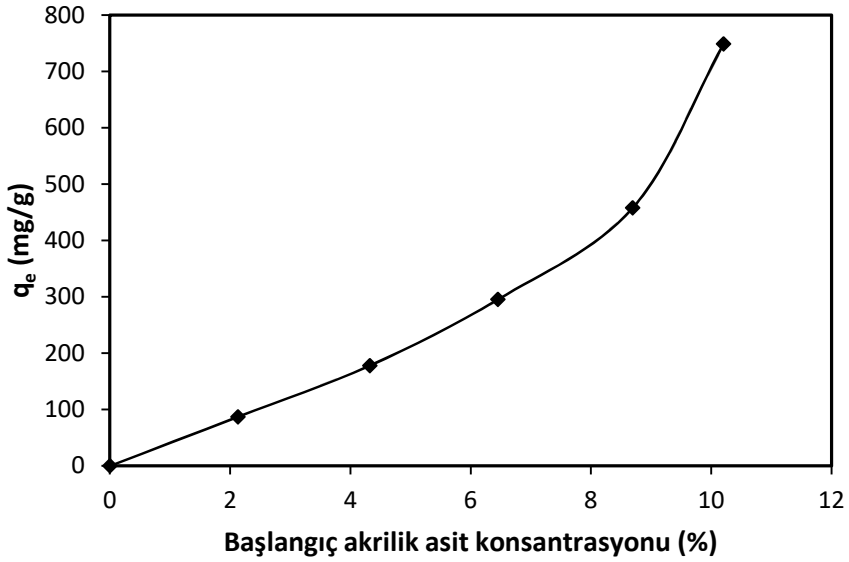
Şekil 4.12: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

4.2.3.2. Başlangıç Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Başlangıç asit konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla, belirlenen dengeye gelme süresinde, adsorban miktarını sabit tutarak akrilik asidin beş farklı başlangıç konsantrasyonunda (yaklaşık ağırlıkça %2, %4, %6, %8 ve %10) çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Yapılan denemenin sonuçları Şekil 4.13'teki grafikte görülmektedir. Şekil 4.13'te de görüldüğü gibi asit konsantrasyonunun artması ile çok duvarlı karbon nanotüp tarafından adsorplanan asit miktarının arttığı belirlenmiştir.

Tablo 4.10: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	Sıcaklık (^{0}C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,30	2,13	21,13	25	0,29	21,10	87,21
0,60	4,32	43,20	25	0,59	42,83	178,10
0,90	6,45	64,50	25	0,89	63,90	295,52
1,20	8,69	86,90	25	1,19	85,76	457,83
1,50	10,82	108,20	25	1,48	106,51	748,80



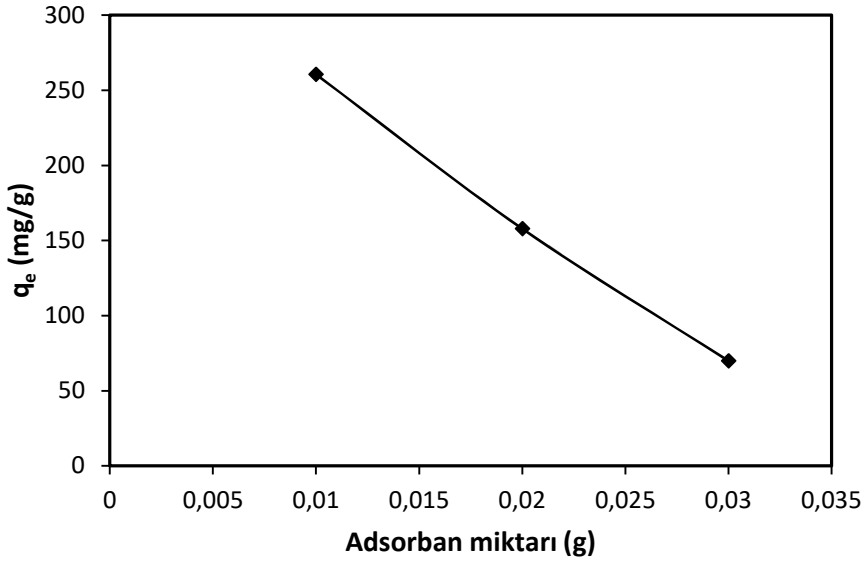
Şekil 4.13: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonunun MWCNT adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.3.3. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının etkisi, 0,01 g, 0,02 g ve 0,03 g farklı miktarlar ve 35 °C'de %6'lık (w/w) başlangıç akrilik asit konsantrasyonu kullanılarak tespit edildi. Şekil 4.14, MWCNT miktarının akrilik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 4.14'te gösterildiği gibi, akrilik asit için de formik asit ve levulinik asitte olduğu gibi, MWCNT adsorpsiyon kapasitesinin değerleri adsorban miktarındaki artışla azalmıştır.

Tablo 4.11: MWCNT miktarının akrilik asit adsorpsiyonuna etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,85	6,13	61,13	0,01	35	0,843	60,77	260,60
0,85	6,13	61,13	0,02	35	0,842	60,66	157,84
0,85	6,13	61,13	0,03	35	0,845	60,89	69,88



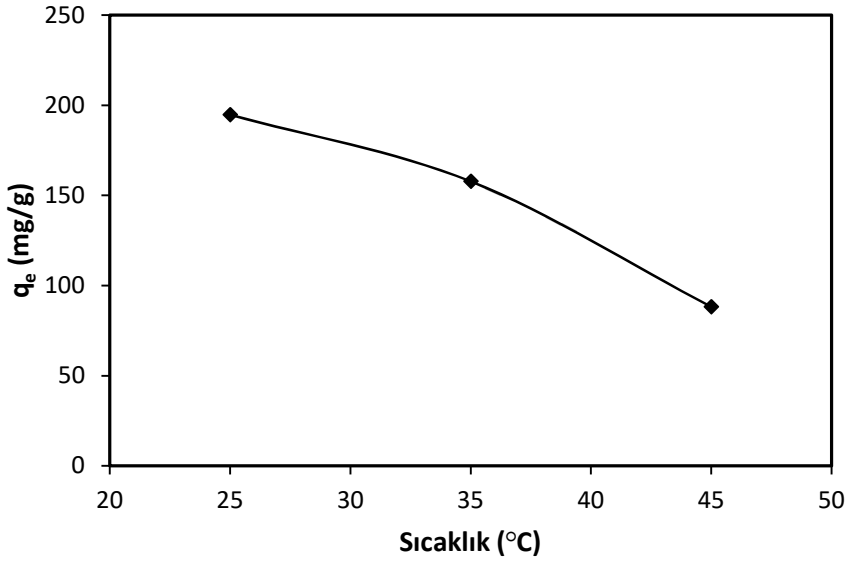
Şekil 4.14: MWCNT miktarının akrilik asit adsorpsiyonuna etkisi.

4.2.3.4. Sıcaklığın Etkisi

Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklığın etkisini araştırmak için yaklaşık % 6'lık (w/w) akrilik asit konsantrasyonu ve 0,02 g adsorban dozu kullanılarak üç ayrı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.12'de ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Şekil 4.15'te görüldüğü gibi MWCNT'nin adsorpsiyon kapasite değerleri artan sıcaklıkla azalmıştır.

Tablo 4.12: Sıcaklığın akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi.

Başlangıç Asit Kons. (mol/L)	Başlangıç Asit Kons. (%w/w)	Başlangıç Asit Kons. (g/L)	MWCNT miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Denge Asit Kons. (mol/L)	Denge Asit Kons. (g/L)	Adsorbe Olan Asit Miktarı (mg/g)
0,90	6,45	64,50	0,02	25	0,88	63,70	194,79
0,85	6,13	61,13	0,02	35	0,84	60,66	157,84
0,85	6,13	61,13	0,02	45	0,85	60,96	88,32



Şekil 4.15: Sıcaklığın akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonuna etkisi.

4.3. MERKEZİ KOMPOZİT TASARIMI

4.3.1. Formik Asit İçin Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım Çalışması

Formik asidin MWCNT tarafından adsorpsiyonu, FCCCD tarafından önerilen deneysel çalışmalara göre çeşitli koşullar altında incelenmiştir. Bu tasarım modeli kullanılarak başlangıç asit konsantrasyonunun (%2-10 ağırlıkça), adsorban miktarının (0,01-0,03 g) ve sıcaklığın (25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC) adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg asit adsorplanan/g adsorban) üzerine etkisi incelenmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.13'de verilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin analizi ANOVA ile yapılmıştır. Tablo 4.14, adsorpsiyon kapasitesi (Y) için ANOVA verilerini göstermektedir.

ANOVA'daki F değeri, modelin bağımlı değişken için önemli olduğu anlamına gelir. Tablo 4.14'te görülebileceği gibi, modelin anlamlı olduğunu gösteren adsorpsiyon kapasitesi için F değeri 272,77'dir. 0,05'ten düşük Prob> F veya p değeri, bu model terimlerinin önemli olduğunu gösterir [74]. Bu çalışmada, 0,05'ten küçük p değerleri nedeniyle altı model terimi (X_1, X_2, X_3, X_1X_2, X_1X_3, X_1^2) önemlidir. Böylece, bu model terimleri model denkleminde yer almalıdır.

Tablo 4.13: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için deneysel tasarım çalışması ve sonuçları.

Deney No	Bağımsız değişkenler			Bağımlı değişken
	Başlangıç Asit Konsantrasyonu (%) X_1	Adsorban Miktarı (g) X_2	Sıcaklık (ºC) X_3	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) Y
1	-1	+1	+1	38,34
2	0	0	0	170,05
3	-1	+1	-1	56,67
4	+1	0	0	689,31
5	-1	-1	+1	89,34
6	+1	+1	-1	610,85
7	-1	-1	-1	101,41
8	0	0	+1	76,57
9	+1	+1	+1	227,05
10	+1	-1	+1	794,26
11	0	+1	0	65,18
12	0	0	-1	207,61
13	0	0	0	164,52
14	0	0	0	177,42
15	0	-1	0	296,05
16	-1	0	0	62,47
17	0	0	0	172,00
18	+1	-1	-1	1236,26
19	0	0	0	166,58
20	0	0	0	175,59

Bağımsız değişkenler		Seviye		
		-1	0	+1
X_1	Başlangıç asit konsantrasyonu (%)	2	6	10
X_2	MWCNT miktarı (g)	0,01	0,02	0,03
X_3	Sıcaklık (°C)	25	35	45

Tablo 4.14: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Ortalaması	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F-Değeri	p-Değeri p>F	
Model	$1{,}839.10^6$	9	$2{,}044.10^5$	272,77	< 0,0001	önemli
X_1	$1{,}030.10^6$	1	$1{,}030.10^6$	1374,78	< 0,0001	
X_2	$2{,}308.10^5$	1	$2{,}308.10^5$	308,04	< 0,0001	
X_3	97464,28	1	97464,28	130,08	< 0,0001	
X_1X_2	$1{,}504.10^5$	1	$1{,}504.10^5$	200,72	< 0,0001	
X_1X_3	79082,64	1	79082,64	105,55	< 0,0001	
X_2X_3	337,22	1	337,22	0,4501	0,5175	
X_1^2	$1{,}314.10^5$	1	$1{,}314.10^5$	175,36	< 0,0001	
X_2^2	1494,05	1	1494,05	1,99	0,1883	
X_3^2	636,73	1	636,73	0,8498	0,3783	
Artık	7492,76	10	749,28			
Uyum Eksikliği	7367,05	5	1473,41	58,60	0,0002	
Hata	125,71	5	25,14			
Toplam	$1{,}847.10^6$	19				
İstatistiksel parametreler						
R^2	0,9959	SD	27,37			
Adjusted R^2	0,9923	CV	9,82			
Predicted R^2	0,9658	AP	60,4433			

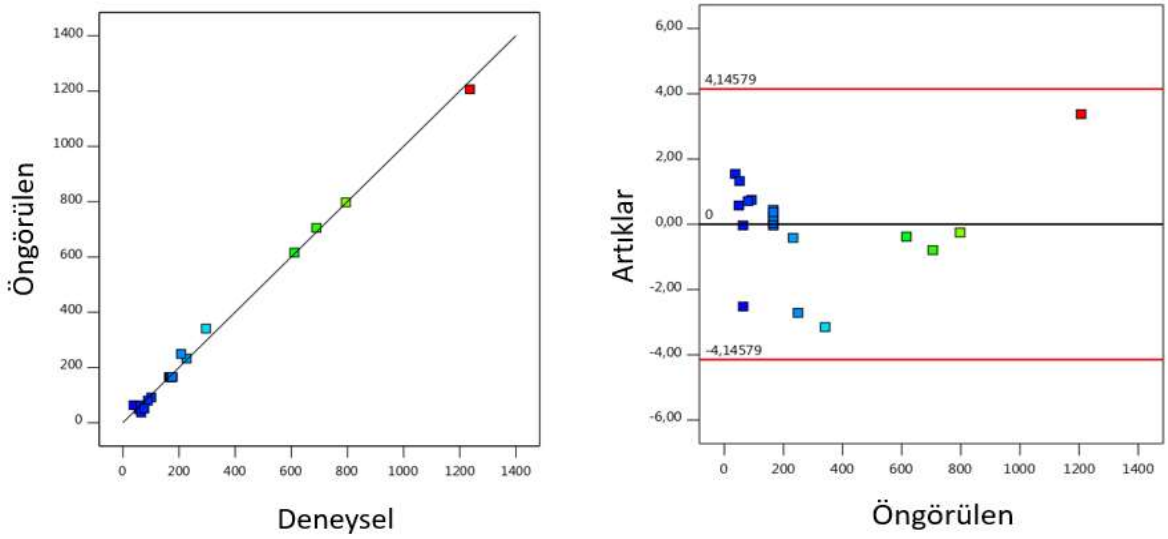
ANOVA sonuçlarına dayanarak, adsorpsiyon kapasitesi için kodlanmış değişkenler açısından ampirik model denklemi aşağıdaki gibi geliştirilmiştir:

$$Y=165,54 + 320,95\ X_1 - 151,92\ X_2 - 98,72\ X_3 - 137,11\ X_1X_2 - 99,43\ X_1X_3 + 218,58\ X_1^2 \quad (4.1)$$

Bu model denkleminde görülebileceği gibi, bağımsız değişkenlerin tamamı, başlangıç formik asit konsantrasyonu (X_1), adsorban miktarı (X_2) ve sıcaklık (X_3), adsorpsiyon kapasitesi (Y) üzerinde etkili olmuştur. Denklemde en yüksek katsayıya sahip olan başlangıç formik asit konsantrasyonu (X_1) adsorpsiyon kapasitesi (Y) üzerinde en etkili değişken olmuştur. Diğer model terimlerinin katsayıları dikkate alındığında, adsorban miktarı (X_2) sıcaklıktan (X_3) daha etkili bir değişken olarak bulunmuştur.

Modelin geçerliliği, korelasyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş R^2_{adj}, tahmini R^2_{pre}, yeterli hassasiyet (AP) ve varyasyon katsayısı (CV) dahil olmak üzere bazı istatistiksel parametrelerle kontrol edilir. R^2, uyum derecesini gösteren bir ölçü olarak tanımlanmaktadır. R^2, 1 değerine yaklaştıkça uyum derecesi artar. R^2 ile düzeltilmiş R^2_{adj} arasındaki benzerlik, modelin bağımlı değişkeni tahmin etmedeki yeterliliğini gösterir. Tahmin edilen R^2_{pre} ile düzeltilmiş R^2_{adj} arasındaki fark ise, 0,2'den az olmalıdır. Fark 0,2'den az ise, tahmin edilen R^2_{pre} ile düzeltilmiş R^2_{adj} arasında kabul edilebilir bir uyum içindedir. AP, sinyalin gürültüye oranının bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bu oranın 4'ten büyük olması arzu edilir. [75-76]. Mevcut çalışmamızda, Tablo 4.14'teki tüm bulgular kabul edilebilir ve bu da modelin deneysel sonuçlarla uygunluğunu göstermekte ve doğrulamaktadır.

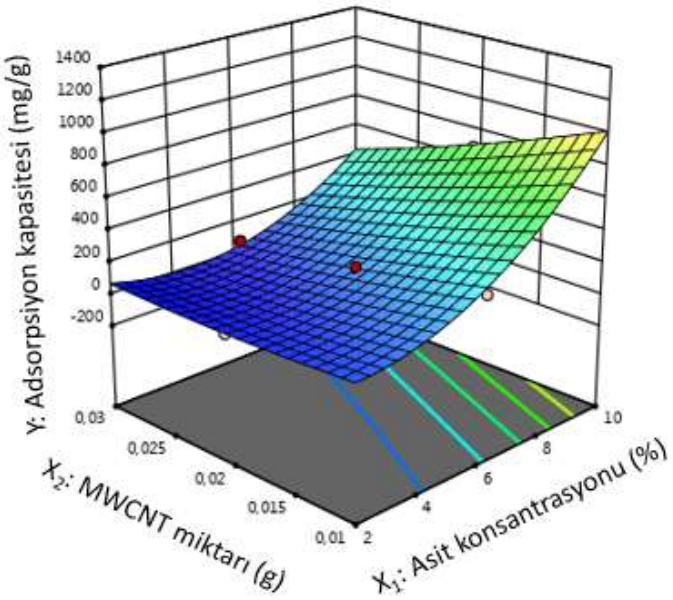
Deneysel sonuçların doğruluğunu test etmek için, diğer kontrol noktaları, artık ve öngörülen değerlerin karşılaştırma grafiği (residuals vs. predicted plot) ile deneysel ve öngörülen değerleri karşılaştırma grafiği (predicted vs. actual plot) analizidir. Deneysel değerlerin öngörülen değerlere karşı çizilen grafiğin düz bir çizgi ile hizalanması gerekir [58]. Ayrıca, artık ve öngörülen değerler grafiği, değerlerin normal dağılımda olup olmadığını gösterir [75]. Şekil 4.16.a, öngörülen değerler ile deneysel değerler arasında çizilen grafiği gösterir. Şekil 4.16.a'da görüldüğü gibi, deneysel değerler lineer çizgi olarak takip edilmiştir. Bu, öngörülen değerlerin gerçek değerlerle oldukça uyumlu olduğunu gösterir. Şekil 4.16.b ise, öngörülen değerlere karşı artık değerler grafiğini göstermektedir. Şekil 4.16.b'de de görüldüğü gibi tüm noktalar normal olarak dağılmış ve aralık içindedir.



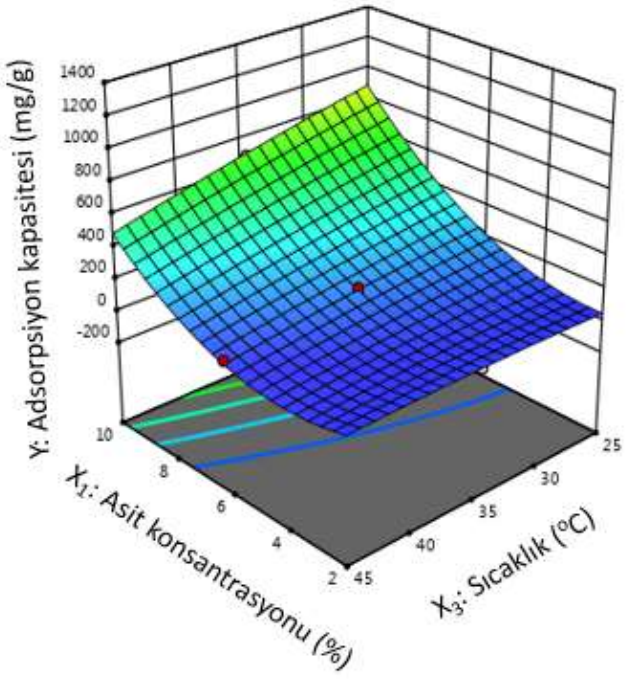
(a) (b)

Şekil 4.16: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için istatistiksel test grafikleri (a) Öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırması (b) Artıklar ve öngörülen değerlerin karşılaştırması.

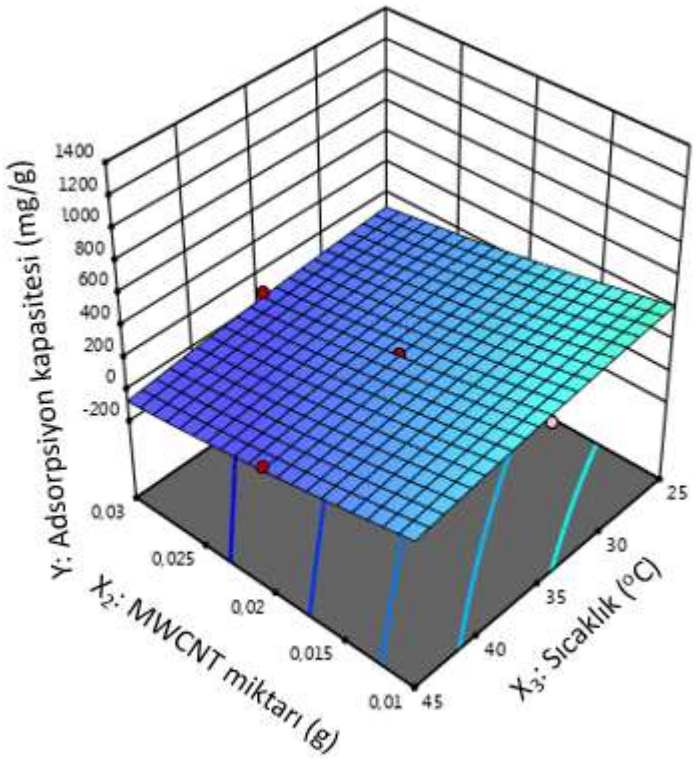
Değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini ve değişkenler arasındaki etkileşimi açıklamak için model denkleminin 3D yanıt yüzeyi grafikleri (Şekil 4.17-4.18) çizilmiştir. Şekil 4.17'den, başlangıç formik asit konsantrasyonundaki artışla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülebilir. Genellikle, adsorpsiyon kapasitesi (adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen molekül miktarı), başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla artar. Bu artan eğilimin nedeni, adsorbat çözeltisinde daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında daha fazla asit molekülünün bulunması ve daha fazla asit molekülünün adsorban tarafından adsorbe edilmesidir [77-78]. Şekil 4.18'den artan MWCNT miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu sonuç, literatürdeki benzer adsorpsiyon çalışmaları ile uyumludur [33]. Şekil 4.19'dan de sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bu, adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu açıkça gösterir. Benzer şekilde Özcan ve ark. MWCNT ile asetik asit adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon sürecinin, asetik asidin MWCNT tarafından adsorpsiyonu için ekzotermik olduğu sonucunu bulmuşlardır [79].



Şekil 4.17: Başlangıç formik asit konsantrasyonu (X_1) ve MWCNT miktarının (X_2) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Sıcaklık: 35 °C).



Şekil 4.18: Başlangıç formik asit konsantrasyonu (X_1) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Adsorban miktarı: 0,02 g).



Şekil 4.19: MWCNT miktarının (X_2) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Başlangıç formik asit konsantrasyonu: %6).

Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimizasyon çalışması, Design-Expert® yazılımında RSM kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm bağımsız değişkenler aralık dahilinde tutulmuştur. Bağımlı değişken olan adsorpsiyon kapasitesi maksimum değere hedeflenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşulları Tablo 4.15'te özetlenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, modelin öngördüğü sonucu karşılaştırmak için bir deney yapılmıştır. Tablo 4.15'te verilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, modelin öngördüğü adsorpsiyon kapasite değeri ile deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15: Formik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon koşulları.

Başlangıç asit konsantrasyonu (%,w/w)	**MWCNT miktarı (g)**	**Sıcaklık °C**	**Modelin Öngördüğü adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**İstenilebilirlik**
10	0,01	25	1206,84	1236,26	0,975

4.3.2. Levulinik Asit için Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım Çalışması

Levulinik asidin MWCNT tarafından adsorpsiyonu, FCCCD tarafından önerilen deneysel çalışmalara göre çeşitli koşullar altında incelenmiştir. Bu tasarım modeli kullanılarak başlangıç asit konsantrasyonunun (%2-10 ağırlıkça), adsorban miktarının (0,01-0,03 g) ve sıcaklığın (25 ºC, 35 ºC ve 45 ºC) adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg/g) üzerine etkisi incelenmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.16'da verilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin analizi ANOVA ile yapılmıştır. Tablo 4.17, adsorpsiyon kapasitesi (Y) için ANOVA verilerini göstermektedir.

Tablo 4.16: Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için deneysel tasarım çalışması ve sonuçları.

Deney No	Bağımsız değişkenler			Bağımlı değişken
	Başlangıç Asit Konsantrasyonu (%) X_1	Adsorban Miktarı (g) X_2	Sıcaklık (ºC) X_3	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) Y
1	-1	+1	+1	15,53
2	0	0	0	102,19
3	-1	+1	-1	28,24
4	+1	0	0	235,11
5	-1	-1	+1	48,60
6	+1	+1	-1	175,85
7	-1	-1	-1	67,93
8	0	0	+1	64,05
9	+1	+1	+1	98,58
10	+1	-1	+1	346,41
11	0	+1	0	66,28
12	0	0	-1	155,80
13	0	0	0	100,44
14	0	0	0	107,53
15	0	-1	0	192,50
16	-1	0	0	27,51
17	0	0	0	105,5
18	+1	-1	-1	484,13
19	0	0	0	104,85
20	0	0	0	99,9

Bağımsız değişkenler		Seviye		
		-1	0	+1
X_1	Başlangıç asit konsantrasyonu (%)	2	6	10
X_2	MWCNT miktarı (g)	0,01	0,02	0,03
X_3	Sıcaklık (°C)	25	35	45

Deney sonuçları varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirildi. ANOVA sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için model denklemi oluşturuldu. Tablo 4.17'de ANOVA ile elde edilen istatistiksel parametreler gösterilmektedir. Elde edilen model denkleminin yeterliliğini ve doğruluğunu sağlamak için, korelasyon katsayıları (R^2 ve düzeltilmiş R^2), uygun hassasiyet,

değişkenlik katsayısı ve standart sapma gibi çeşitli istatistiksel parametreler kullanılmıştır. Bu sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumludur.

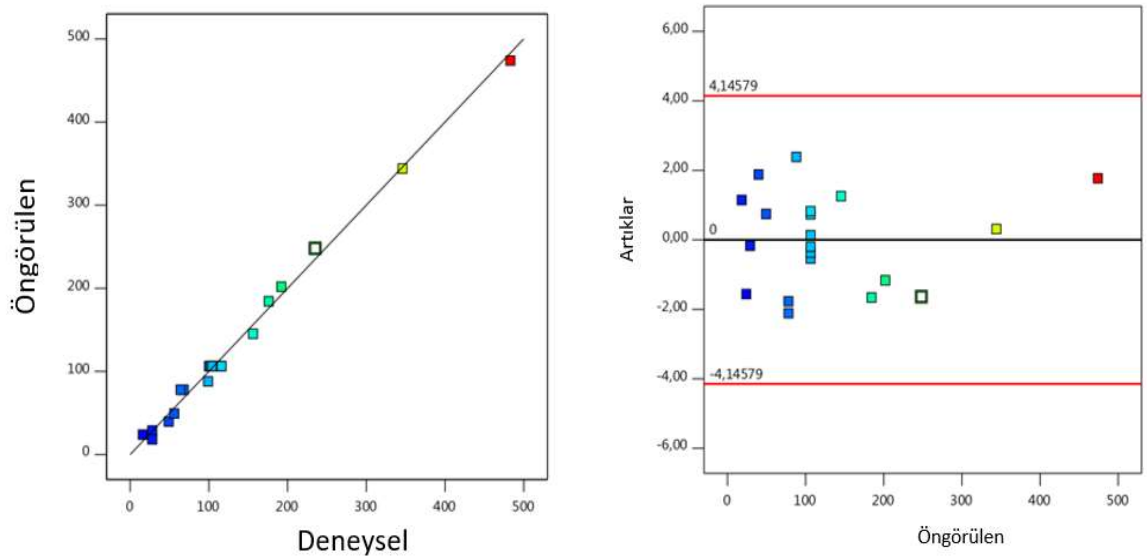
Tablo 4.17: Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Ortalaması	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F-Değeri	p-Değeri p>F	
Model	$2{,}466.10^5$	9	27395,95	183,51	< 0.0001	önemli
X_1	$1{,}328.10^5$	1	$1.328.10^5$	889,39	< 0.0001	
X_2	57016,09	1	57016,09	381,93	< 0.0001	
X_3	11477,19	1	11477,19	76,88	< 0.0001	
X_1X_2	29203,40	1	29203,40	195,62	< 0.0001	
X_1X_3	4183,84	1	4183,84	28,03	0,0004	
X_2X_3	562,30	1	562,30	3,77	0,0810	
X_1^2	1837,48	1	1837,48	12,31	0,0056	
X_2^2	1574,65	1	1574,65	10,55	0,0088	
X_3^2	54,80	1	54,80	0,3671	0,5581	
Artık	1492,85	10	149,28			
Uyum Eksikliği	1446,80	5	289,36	31,42	0,0009	
Hata	46,05	5	9,21			
Toplam	$2{,}481.10^5$	19				
İstatistiksel parametreler						
R^2	0,9940	SD	12,22			
Adjusted R^2	0,9886	CV	9,30			
Predicted R^2	0,9319	AP	53,2324			

ANOVA sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasitesini (q_e) belirlemek için model denklem (4.2) geliştirilmiştir.

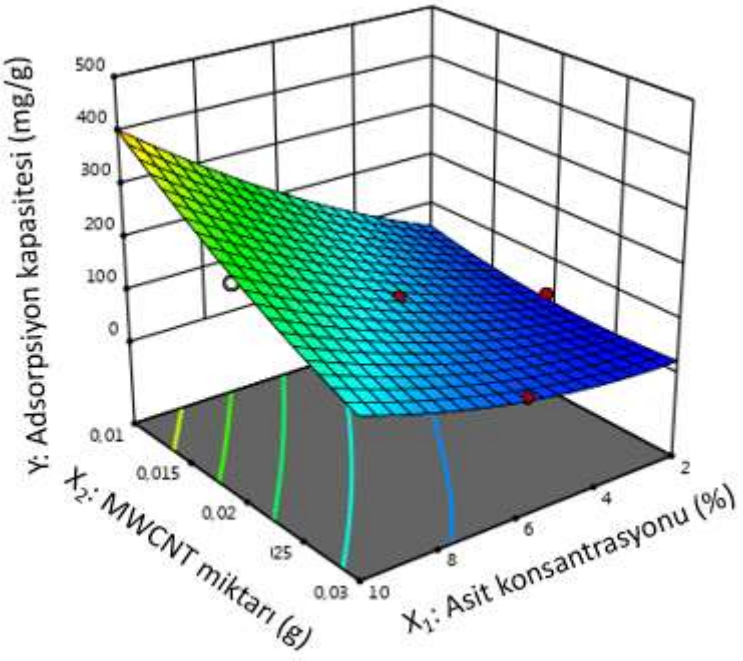
$$Y=104{,}2+115{,}2X_1-75{,}51X_2-33{,}88X_3-60{,}42X_1X_2-22{,}87X_1X_3+25{,}85X_1^2+23{,}93X_2^2 \quad (4.2)$$

Şekil 4.20.a, öngörülen değerler ile deneysel değerler arasında çizilen grafiği gösterir. Şekil 4.20.a'da görüldüğü gibi, deneysel değerler lineer bir çizgi olarak takip edilmiştir. Bu, öngörülen değerlerin gerçek değerlerle oldukça uyumlu olduğunu gösterir. Şekil 4.20.b ise, öngörülen değerlere karşı artık değerler grafiğini göstermektedir. Şekil 4.20.b'de de görüldüğü gibi tüm noktalar normal olarak dağılmış ve aralık içindedir.

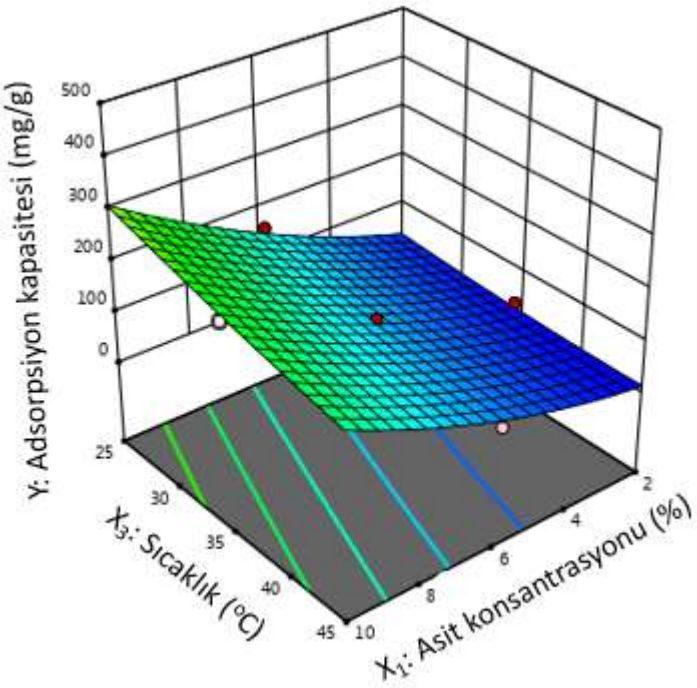


(a) (b)

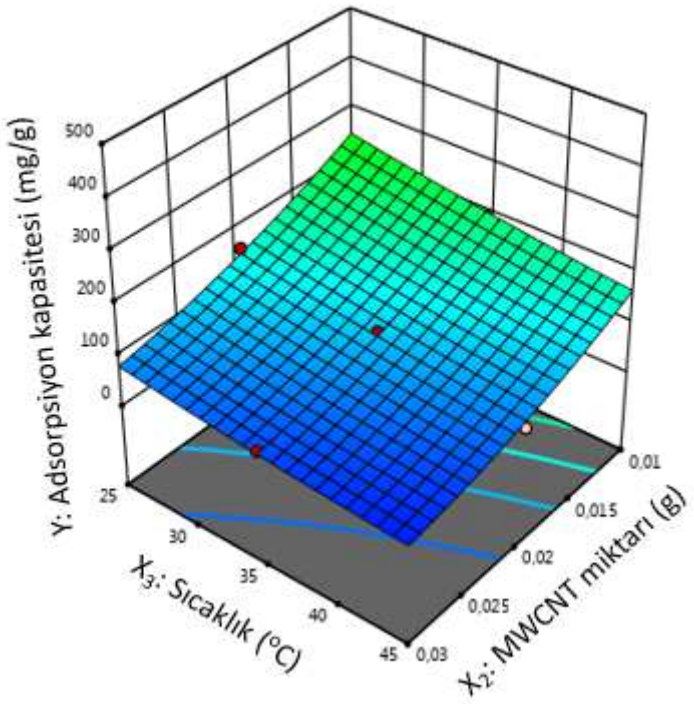
Şekil 4.20: Levulinik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için istatistiksel test grafikleri (a) Öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırması (b) Artıklar ve öngörülen değerlerin karşılaştırması.



Şekil 4.21: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu (X_1) ve MWCNT miktarının (X_2) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Sıcaklık: 35 °C).



Şekil 4.22: Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu (X_1) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Adsorban miktarı: 0,02 g).



Şekil 4.23: MWCNT miktarının (X_2) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Başlangıç levulinik asit konsantrasyonu: %6).

Şekil 4.21'deki 3D grafikten de görülebileceği gibi sabit sıcaklıkta (35 ^{o}C), aynı adsorban miktarında asit yüzdesi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artarken, aynı asit konsantrasyonunda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Sabit adsorban miktarında, aynı sıcaklık değerinde başlangıç asit konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.22). Ayrıca Şekil 4.22'de başlangıç asit konsantrasyonunun aynı olduğu durumlarda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Başlangıç asit konsantrasyonunun sabit olduğu durumlarda (%6), adsorban miktarı aynı olduğunda adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.23).

Tablo 4.18: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon koşulları.

Başlangıç asit konsantrasyonu (%,w/w)	**MWCNT miktarı (g)**	**Sıcaklık °C**	**Modelin Öngördüğü adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**İstenilebilirlik**
10	0,01	25	474,753	484,130	0,980

Design Expert programında gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonunda optimum koşullar (Tablo 4.18); 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp, 25 ^{o}C sıcaklık ve %10'luk başlangıç asit konsantrasyonu olarak belirlendi. Bu koşullarda adsorpsiyon kapasitesi modelin önerdiği adsorpsiyon kapasitesi 474,753 mg/g olarak belirlenirken, bu koşullarda deneysel adsorpsiyon kapasitesi değeri 484,130 mg/g olarak bulunmuştur.

4.3.3. Akrilik Asit için Yüzey Merkezli Merkezi Kompozit Tasarım Çalışması

Akrilik asidin MWCNT tarafından adsorpsiyonu, FCCCD tarafından önerilen deneysel çalışmalara göre çeşitli koşullar altında incelenmiştir. Bu tasarım modeli kullanılarak başlangıç asit konsantrasyonunun (%2-10 ağırlıkça), adsorban miktarının (0,01-0,03 g) ve sıcaklığın (25 ^{o}C, 35 ^{o}C ve 45 ^{o}C) adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg/g) üzerine etkisi incelenmiştir. Bu denemelere ait sonuçlar Tablo 4.19'da verilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin analizi ANOVA ile yapılmıştır. Tablo 4.20, adsorpsiyon kapasitesi (Y) için ANOVA verilerini göstermektedir.

Tablo 4.19: Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için deneysel tasarım çalışması ve sonuçları.

Deney No	Bağımsız değişkenler			Bağımlı değişken
	Başlangıç Asit Konsantrasyonu (%) X_1	Adsorban Miktarı (g) X_2	Sıcaklık (ºC) X_3	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) Y
1	-1	+1	+1	26,97
2	0	0	0	153,84
3	-1	+1	-1	44,23
4	+1	0	0	415,48
5	-1	-1	+1	70,31
6	+1	+1	-1	361,62
7	-1	-1	-1	89,23
8	0	0	+1	88,32
9	+1	+1	+1	104,60
10	+1	-1	+1	500,09
11	0	+1	0	69,88
12	0	0	-1	194,79
13	0	0	0	133,45
14	0	0	0	178,65
15	0	-1	0	260,60
16	-1	0	0	53,42
17	0	0	0	175,69
18	+1	-1	-1	748,80
19	0	0	0	130,84
20	0	0	0	174,54

Bağımsız değişkenler		Seviye		
		-1	0	+1
X_1	Başlangıç asit konsantrasyonu (%)	2	6	10
X_2	MWCNT miktarı (g)	0,01	0,02	0,03
X_3	Sıcaklık (°C)	25	35	45

Deney sonuçları varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) için model denklemi oluşturulmuştur. Tablo 4.20'de ANOVA ile elde edilen istatistiksel parametreler gösterilmektedir. Elde edilen model denkleminin yeterliliği ve doğruluğu, korelasyon katsayıları (R^2 ve düzeltilmiş R^2), uygun hassasiyet, değişkenlik katsayısı ve standart sapma gibi çeşitli istatistiksel parametreler kullanılarak kontrol edilmiştir. Kontrol sonucunda model denkleminin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

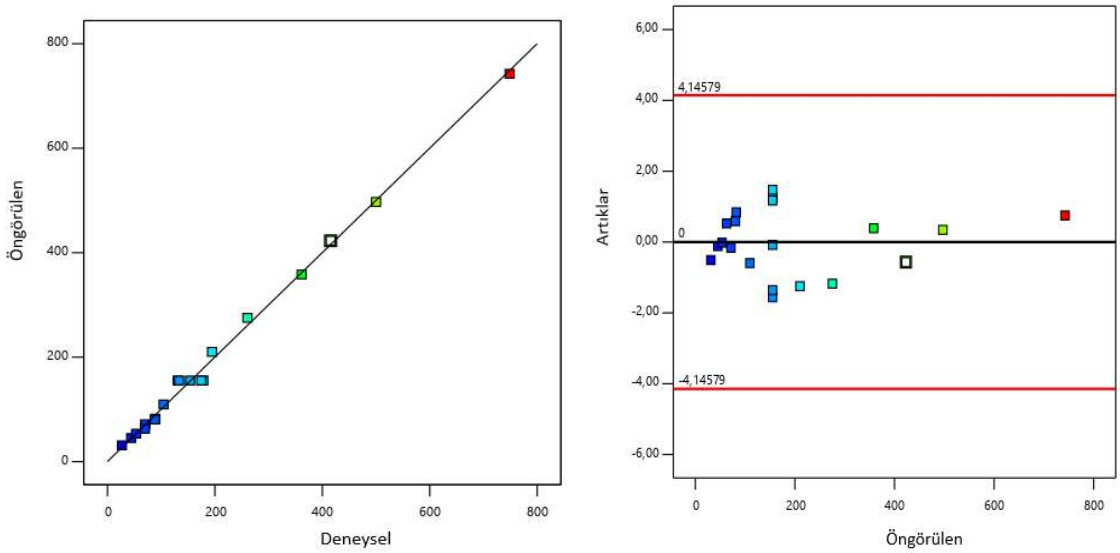
Tablo 4.20: Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Ortalaması	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F-Değeri	p-Değeri p>F	
Model	$6{,}206.10^5$	9	68955,36	216,81	< 0.0001	önemli
X_1	$3{,}409.10^5$	1	$3{,}409.10^5$	1071,97	< 0.0001	
X_2	$1{,}127.\ 10^5$	1	$1{,}127.10^5$	354,44	< 0.0001	
X_3	42039,66	1	42039,66	132,18	< 0.0001	
X_1X_2	60261,77	1	60261,77	189,48	< 0.0001	
X_1X_3	27559,65	1	27559,65	86,65	< 0.0001	
X_2X_3	5,53	1	5,53	0,0174	0,8977	
X_1^2	18960,94	1	18960,94	59,62	< 0.0001	
X_2^2	525,64	1	525,64	1,65	0,2276	
X_3^2	267,33	1	267,33	0,8405	0,3808	
Artık	3180,41	10	318,04			
Uyum Eksikliği	809,97	5	161,99	0,3417	0,8682	
Hata	2370,44	5	474,09			
Toplam	$6{,}238.10^5$	19				
İstatistiksel parametreler						
R^2	0,9949	SD	17,83			
Adjusted R^2	0,9903	CV	8,97			
Predicted R^2	0,9855	AP	56,4068			

ANOVA sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasitesini (q_e) belirlemek için model denklemi (4.3) geliştirilmiştir.

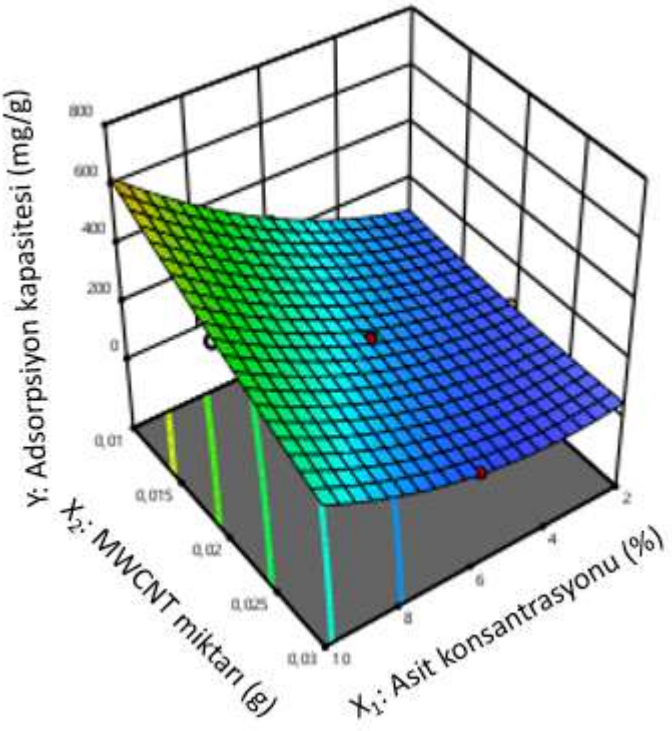
$$Y=155{,}27+184{,}64\ X_1-106{,}17\ X_2-64{,}84\ X_3-86{,}79\ X_1X_2-58{,}69\ X_1X_3+83{,}04\ X_1^2 \quad (4.3)$$

Şekil 4.24.a, öngörülen değerler ile deneysel değerler arasında çizilen grafiği gösterir. Şekil 4.24.a'da da görüldüğü gibi, deneysel değerler lineer bir çizgi olarak takip edilmiştir. Bu, öngörülen değerlerin gerçek değerlerle oldukça uyumlu olduğunu gösterir. Şekil 4.24.b ise, öngörülen değerlere karşı artık değerler grafiğini göstermektedir. Şekil 4.24.b'de de görüldüğü gibi tüm noktalar normal olarak dağılmış ve aralık içindedir.

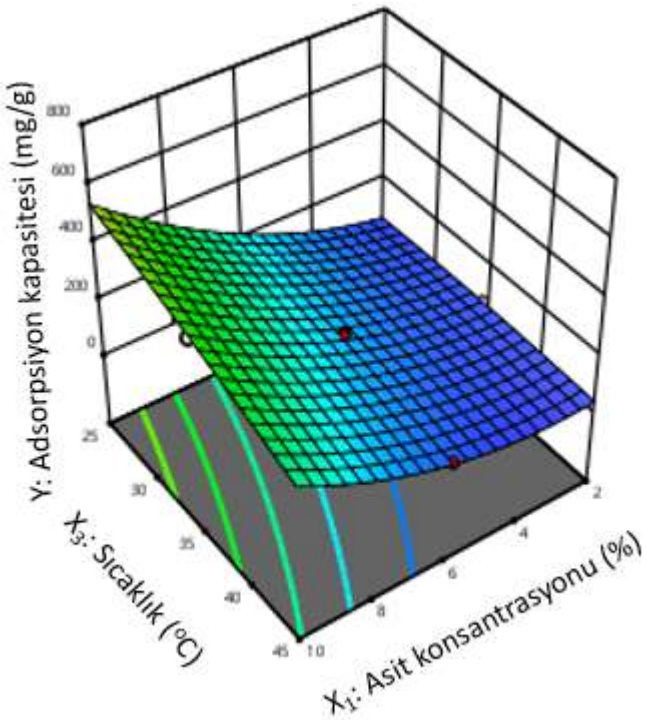


(a) (b)

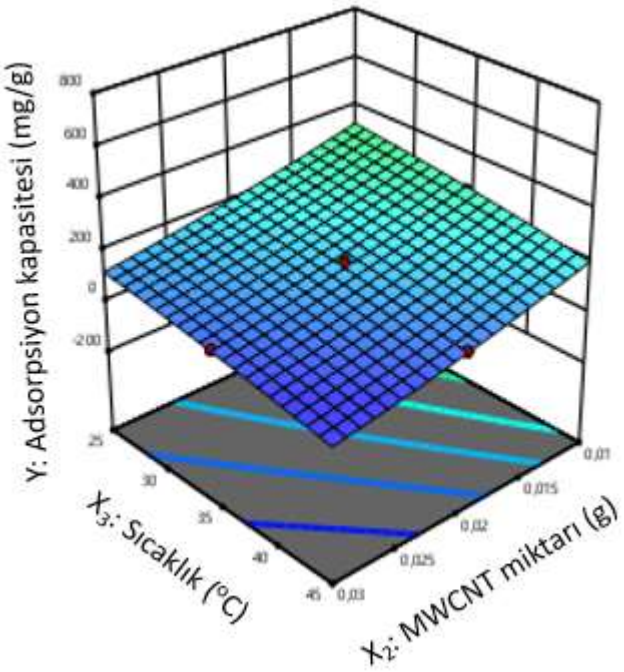
Şekil 4.24: Akrilik asidin MWCNT ile adsorpsiyonu için istatistiksel test grafikleri (a) Öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırması (b) Artıklar ve öngörülen değerlerin karşılaştırması.



Şekil 4.25: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu (X_1) ve MWCNT miktarının (X_2) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Sıcaklık: 35 °C).



Şekil 4.26: Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu (X_1) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Adsorban miktarı: 0,02 g).



Şekil 4.27: MWCNT miktarının (X_2) ve sıcaklığın (X_3) adsorpsiyon kapasitesine (Y) etkisi (Başlangıç akrilik asit konsantrasyonu: %6).

Şekil 4.25'te sabit sıcaklıkta (35 ^{o}C), aynı adsorban miktarında asit yüzdesi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, aynı asit konsantrasyonunda adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.26 sabit adsorban miktarında, başlangıç asit konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisini göstermektedir. 3 boyutlu bu grafikte aynı sıcaklık değerinde başlangıç asit konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve başlangıç asit konsantrasyonunun aynı olduğu durumlarda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Başlangıç asit konsantrasyonunun sabit olduğu durumlarda (%6), adsorban miktarı aynı olduğunda adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.27).

Tablo 4.21: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon koşulları.

Başlangıç asit konsantrasyonu (%,w/w)	**MWCNT miktarı (g)**	**Sıcaklık °C**	**Modelin Öngördüğü adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**İstenilebilirlik**
10	0,01	25	742,58	748,80	0,991

Design Expert programı kullanılarak yapılan optimizasyon çalışması sonunda elde edilen optimum koşullar Tablo 4.21'de görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum koşullar 0,01 g çok duvarlı karbon nanotüp, 25 ^{o}C sıcaklık ve %10'luk başlangıç asit konsantrasyonu olarak belirlendi. Bu koşullarda adsorpsiyon kapasitesi modelin önerdiği adsorpsiyon kapasitesi 742,58 mg/g olarak belirlenirken, bu koşullarda deneysel adsorpsiyon kapasitesi değeri 748,8 mg/g olarak bulunmuştur.

4.4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

MWCNT kullanılarak yapılan formik, levulinik ve akrilik asit adsorpsiyon denemelerine ait denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile değerlendirilip adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

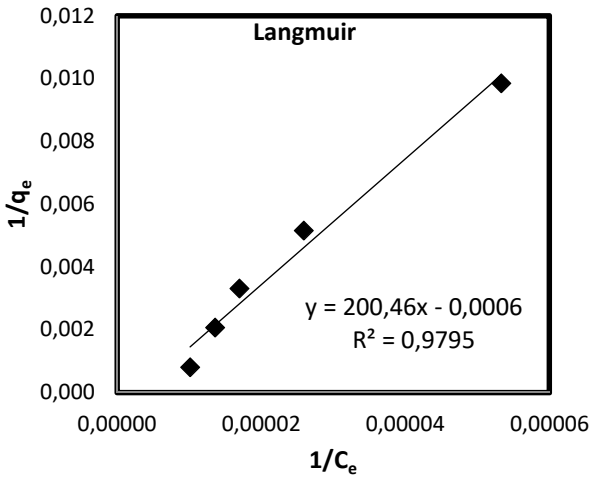
4.4.1. Formik Asit Adsorpsiyon İzotermleri

Tablo 4.22-4.24'te bulunan deneysel veriler kullanılarak formik asit adsorpsiyonunun Langmuir izoterm, Freundlich izoterm ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.28-

4.30'da gösterilmiştir. Tablo 4.25'te bulunan Langmuir, Freundlih ve Temkin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) bu grafikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.22: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline ait deneysel veriler.

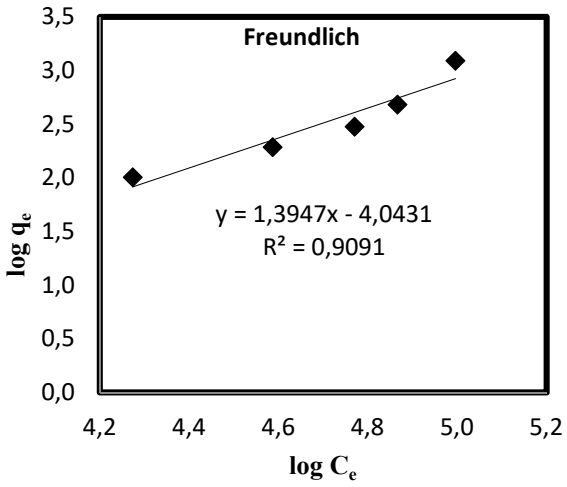
Başlangıç Asit Konsantrasyonu C_0 (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	$1/c_e$	$1/q_e$
19000	18754	101,41	$5{,}33.10^{-5}$	0,010
39000	38600	193,48	$2{,}59.10^{-5}$	0,005
59500	58900	301,56	$1{,}69.10^{-5}$	0,003
74500	73500	483,50	$1{,}36.10^{-5}$	0,002
101600	98984	1236,26	$1{,}01.10^{-5}$	0,001



Şekil 4.28: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu.

Tablo 4.23: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline ait deneysel veriler.

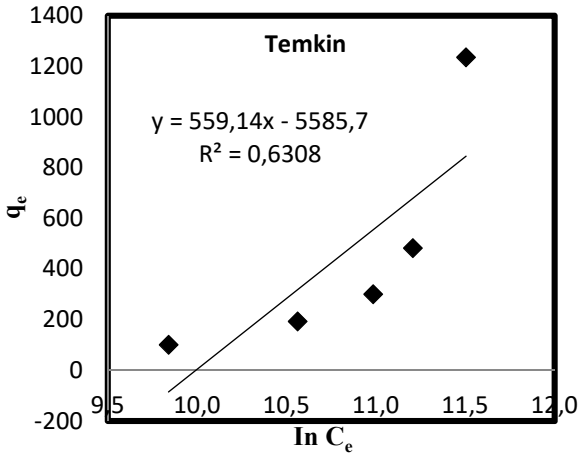
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	log C_e	log q_e
19000	18754	101,41	4,2731	2,0061
39000	38600	193,48	4,5866	2,2866
59500	58900	301,56	4,7701	2,4794
74500	73500	483,50	4,8663	2,6844
101600	98984	1236,26	4,9956	3,0921



Şekil 4.29: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu.

Tablo 4.24: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeline ait deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	In C_e
19000	18754	101,41	9,8392
39000	38600	193,48	10,5610
59500	58900	301,56	10,9836
74500	73500	483,50	11,2050
101600	98984	1236,26	11,5027



Şekil 4.30: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeliyle uyumu.

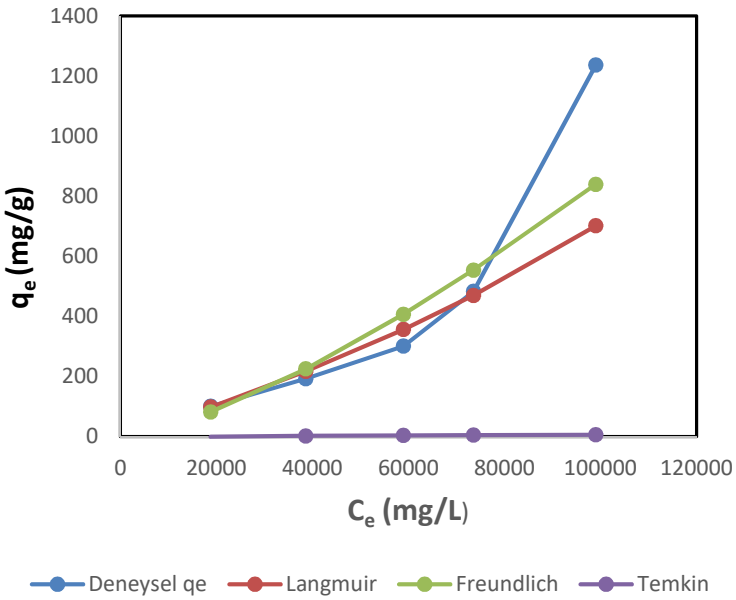
Tablo 4.25: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri

İzoterm modeli	**İzoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları**		
Langmuir izoterm modeli	Q_m	K_L	R^2
	-1666,67	-2,993.10^{-6}	0,9795
Freundlich izoterm modeli	K_f	n	R^2
	9,055.10^{-5}	0,717	0,9091
Temkin izoterm modeli	K_t	b_t	R^2
	4,586.10^{-5}	559,14	0,6308

Tablo 4.25'teki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılarak, 3 ayrı izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) hesaplanmış ve deneysel yöntemle elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak sonuçlar Tablo 4.26'da ve Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Tablo 4.25 incelendiğinde, R^2 değerlerinden de görülebileceği gibi MWCNT kullanılarak yapılan formik asit adsorpsiyonuna en uygun izoterm modellerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri olduğu belirlenmiştir. Ancak, Langmuir izoterm modelinde Qm değerinin negatif olması, Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon sürecini temsil etmede yetersiz olduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle, MWCNT ile formik asit adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modelinin en uygun izoterm modeli olduğu söylenebilir. Tablo 4.26'da görülen deneysel q_e değerleri ve izoterm modelleri kullanılarak hesaplanan q_e değerleri kullanılarak oluşturulan Şekil 4.31 incelendiğinde deneysel verilere en yakın modelin Freundlich izoterm modeli olduğu görülmektedir.

Tablo 4.26: Formik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (mg/L)	**Deneysel q_e (mg/g)**	**Langmuir q_e (mg/g)**	**Freundlich q_e (mg/g)**	**Temkin q_e (mg/g)**
18754	101,41	99,12	82,52	-0,67
38600	193,48	217,71	225,85	2,53
58900	301,56	356,71	407,17	4,41
73500	483,50	470,07	554,51	5,39
98984	1236,26	701,67	839,87	6,71



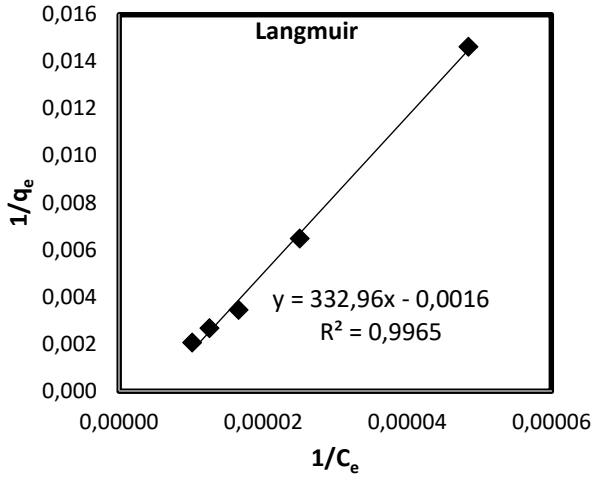
Şekil 4.31: Formik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.4.2. Levulinik Asit Adsorpsiyon İzotermleri

Tablo 4.27-4.29'da bulunan deneysel veriler kullanılarak levulinik asit adsorpsiyonunun Langmuir izoterm, Freundlich izoterm ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.32-4.34'te gösterilmiştir. Tablo 4.30'da bulunan Langmuir, Freundlih ve Temkin izoterm modellerine ait izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) bu grafikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.27: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline ait deneysel veriler.

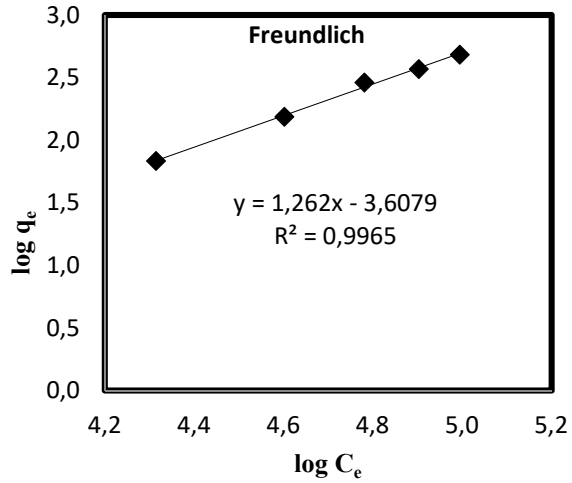
Başlangıç Asit Konsantrasyonu C_0 (mg/L)	**Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)**	**Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)**	**$1/c_e$**	**$1/q_e$**
20800	20630	68,27	$4,85.10^{-5}$	0,015
40300	39940	153,92	$2,50.10^{-5}$	0,007
61000	60330	289,12	$1,66.10^{-5}$	0,004
80800	79950	371,68	$1,25.10^{-5}$	0,003
99800	98740	483,25	$1,01.10^{-5}$	0,002



Şekil 4.32: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu.

Tablo 4.28: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline ait deneysel veriler.

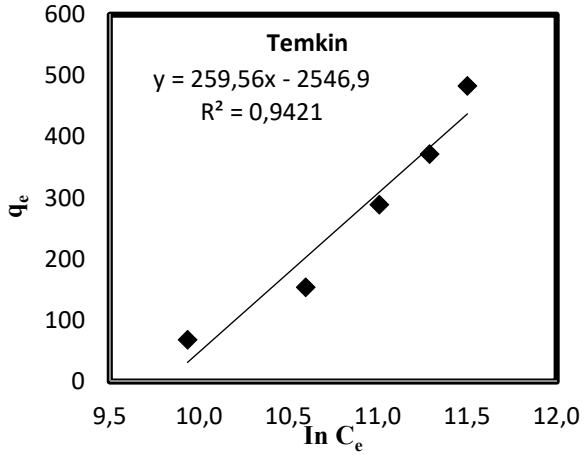
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	log C_e	log q_e
20800	20630	68,27	4,3145	1,8342
40300	39940	153,92	4,6014	2,1873
61000	60330	289,12	4,7805	2,4611
80800	79950	371,68	4,9028	2,5702
99800	98740	483,25	4,9945	2,6842



Şekil 4.33: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Freundlich izoterm modeliyle uyumu.

Tablo 4.29: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeline ait deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	In C_e
20800	20630	68,27	9,9345
40300	39940	153,92	10,5951
61000	60330	289,12	11,0076
80800	79950	371,68	11,2892
99800	98740	483,25	11,5002



Şekil 4.34: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeliyle uyumu.

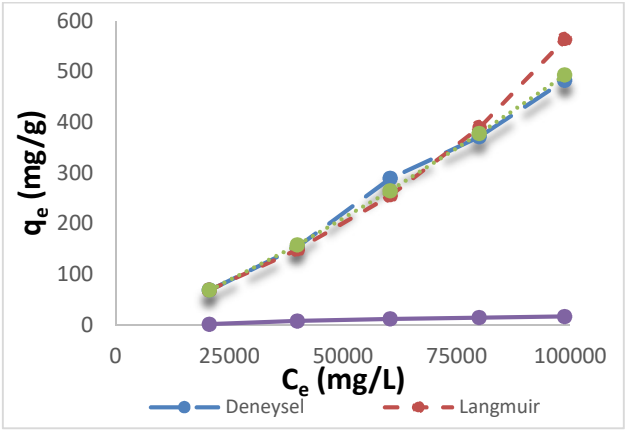
Tablo 4.30: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri.

İzoterm modeli	İzoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları		
Langmuir izoterm modeli	Q_m	K_L	R^2
	-625	$-4.805.10^{-6}$	0.9965
Freundlich izoterm modeli	K_f	n	R^2
	$2.469.10^{-4}$	0.792	0.9965
Temkin izoterm modeli	K_t	b_t	R^2
	$5.479.10^{-5}$	9.545	0.9421

Tablo 4.30'daki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılarak, 3 ayrı izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel yöntemle elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak Tablo 4.31'de ve Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Tablo 4.30 incelendiğinde, R^2 değerlerinden de görülebileceği gibi MWCNT kullanılarak yapılan levulinik asit adsorpsiyonuna en uygun izoterm modellerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri olduğu tespit edilmiştir. Ancak, Langmuir izoterm modelinde Qm değerinin negatif olması, Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon sürecini temsil etmede yetersiz olduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle, MWCNT ile levulinik asit adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modelinin en uygun izoterm modeli duğu söyleneblir. Tablo 4.31'da görülen deneysel q_e değerleri ve izoterm modelleri kullanılarak hesaplanan q_e değerleri kullanılarak oluşturulan Şekil 4.35 incelendiğinde deneysel verilere en yakın modelin Freundlich izoterm modeli olduğu görülmektedir.

Tablo 4.31: Levulinik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (mg/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
20630	68,27	68,77	68,42	1,17
39940	153,92	148,43	157,5	7,48
60330	289,12	255,14	265,05	11,41
79950	371,68	389,87	378,14	14,1
98740	483,25	564,22	493,57	16,12



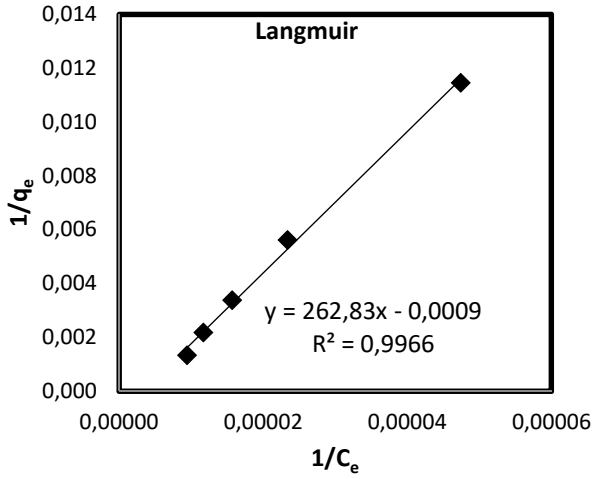
Şekil 4.35: Levulinik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.4.3. Akrilik Asit Adsorpsiyon İzotermleri

Tablo 4.32-4.34'te bulunan deneysel veriler kullanılarak akrilik asit adsorpsiyonunun Langmuir izoterm, Freundlich izoterm ve Temkin izoterm modelleriyle uyumu Şekil 4.36-4.38'de gösterilmiştir. Tablo 4.35'te bulunan Langmuir, Freundlih ve Temkin izoterm modellerine ait izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları (R^2) bu grafikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.32: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeline ait deneysel veriler.

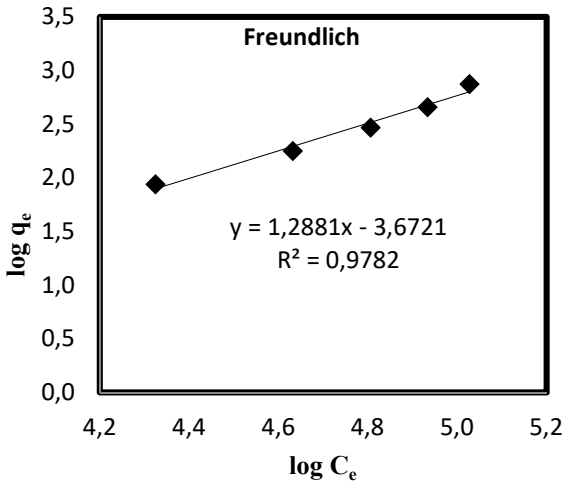
Başlangıç Asit Konsantrasyonu C_0 (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	$1/c_e$	$1/q_e$
21130	21100	87,21	4,739.10-5	0,0115
43200	42830	178,1	$2,335.10^{-5}$	0,0056
64500	63900	295,52	$1,565.10^{-5}$	0,0034
86900	85760	457,83	$1,166.10^{-5}$	0,0022
108200	106510	748,8	$0,938.10^{-5}$	0,0013



Şekil 4.36: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyumu.

Tablo 4.33: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeline ait deneysel veriler.

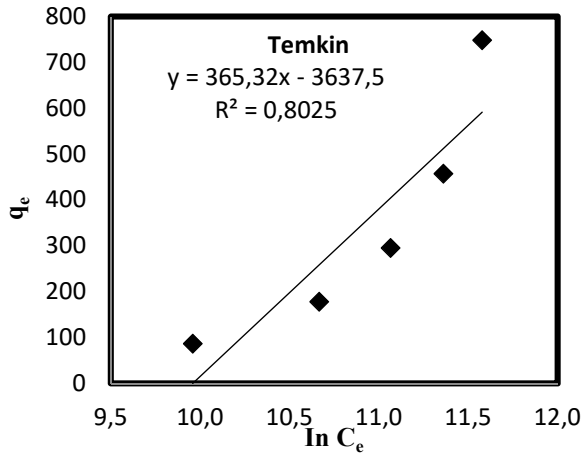
Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	log C_e	log q_e
21130	21100	87,21	4,324	1,941
43200	42830	178,1	4,632	2,251
64500	63900	295,52	4,806	2,471
86900	85760	457,83	4,933	2,661
108200	106510	748,8	5,027	2,874



Şekil 4.37: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Freundlich izoterm modeliyle uyumu.

Tablo 4.34: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda Temkin izoterm modeline ait deneysel veriler.

Başlangıç Asit Konsantrasyonu (mg/L)	Denge Asit Konsantrasyonu C_e (mg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi q_e (mg/g)	In C_e
21130	21100	87,21	9,9570
43200	42830	178,1	10,6650
64500	63900	295,52	11,0651
86900	85760	457,83	11,3593
108200	106510	748,8	11,5760



Şekil 4.38: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Temkin izoterm modeliyle uyumu.

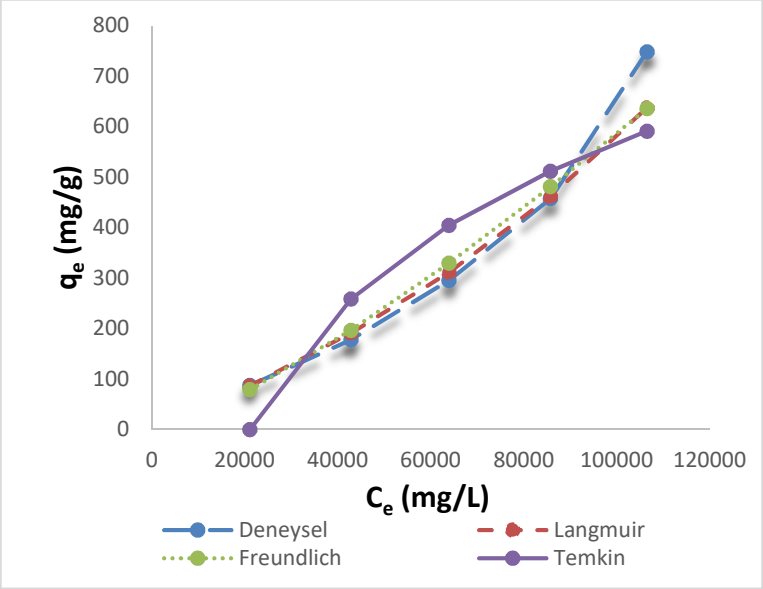
Tablo 4.35: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri.

İzoterm modeli	İzoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları		
Langmuir izoterm modeli	Q_m	K_L	R^2
	-1111,11	-3,424.10^{-6}	0.9966
Freundlich izoterm modeli	K_f	n	R^2
	0,00021	0.776	0.9782
Temkin izoterm modeli	K_t	b_t	R^2
	4,739.10^{-5}	365,32	0.8025

Tablo 4.35'teki veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılarak, 3 ayrı izoterm modeli için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri hesaplanmış ve deneysel yöntemle elde edilen adsorpsiyon kapasitesi (deneysel q_e) değerleriyle karşılaştırma yapılarak Tablo 4.31'de ve Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Tablo 4.35 incelendiğinde, elde edilen R^2 değerlerinin yüksek olması sebebiyle MWCNT kullanılarak yapılan akrilik asit adsorpsiyonunu temsil eden izoterm modellerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modeli olduğu söylenebilir. Ancak Langmuir izoterm modelinde Q_m değerinin negatif olması, Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon sürecini temsil etmede yetersiz olduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle, MWCNT ile akrilik asit adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modelinin en uygun izoterm modeli olduğu söylenebilir. Aynı şekilde, Tablo 4.36'da görülen deneysel q_e değerleri ve izoterm modelleri kullanılarak hesaplanan q_e değerleri kullanılarak oluşturulan Şekil 4.39 incelendiğinde deneysel verilere en yakın modelin Freundlich izoterm modeli olduğu görülmektedir.

Tablo 4.36: Akrilik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

C_e (mg/L)	Deneysel q_e (mg/g)	Langmuir q_e (mg/g)	Freundlich q_e (mg/g)	Temkin q_e (mg/g)
21100	87,210	86,532	79,069	0,003
42830	178,100	190,964	196,813	258,637
63900	295,520	311,222	329,508	404,795
85760	457,830	461,954	481,353	512,284
106510	748,800	637,895	636,329	591,444



Şekil 4.39: Akrilik asit adsorpsiyonunda, deneysel adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.

4.5. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

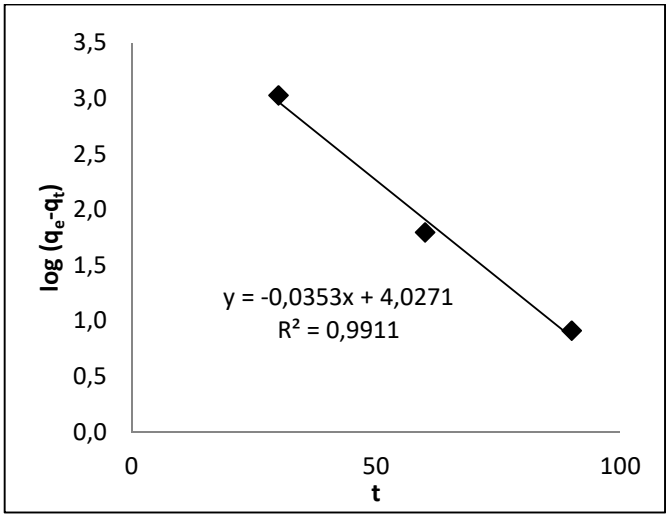
Formik, levulinik ve akrilik asit adsorpsiyonu çalışmalarına ait sonuçların kinetik modeller ile uyumu incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği verileri, Elovich, sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modeller ve Weber-Morris intra-partikül difüzyon modeli kullanılarak değerlendirilmiştir.

4.5.1. Formik Asit için Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Formik asit adsorpsiyonu kinetik modellere ilişkin deneysel veriler Tablo 4.37-4.40'ta gösterilmiş olup, bu verilerin kinetik model denklemleri ile olan uyumları Şekil 4.40-4.43'te gösterilmiştir. Bu grafikler kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler Tablo 4.41'de özetlenmiştir.

Tablo 4.37: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli deneysel verileri.

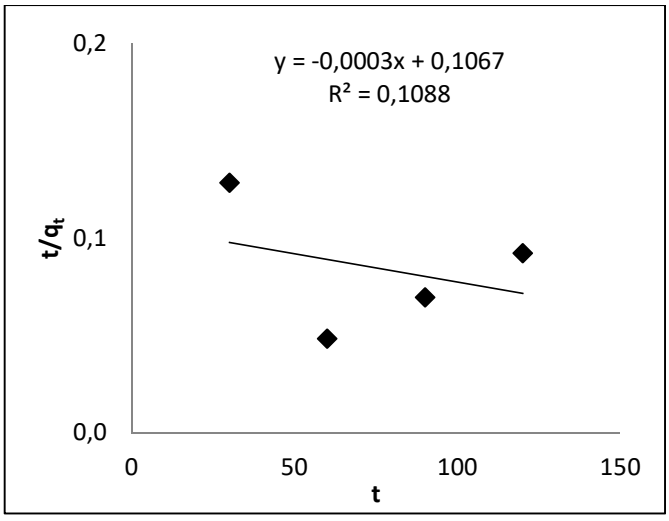
t (dk)	q_t (mg/g)	$\log(q_e-q_t)$
30	233,17	3,03
60	1236,01	1,80
90	1290,33	0,91



Şekil 4.40: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.38: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli deneysel verileri.

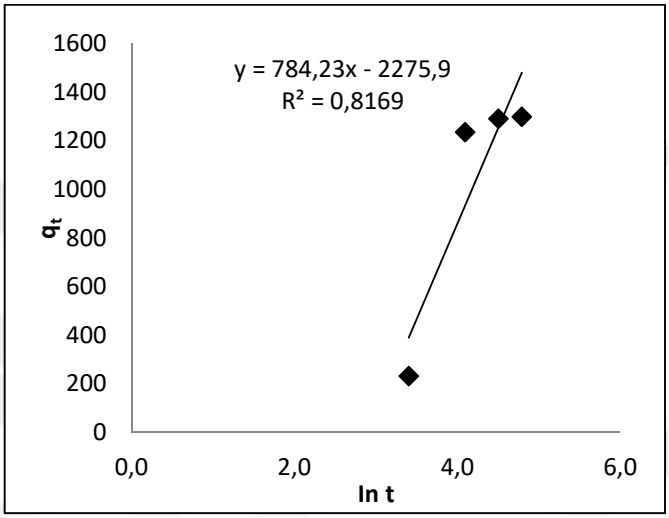
t (dk)	q_t (mg/g)	t/q_t
30	233,17	0,1287
60	1236,01	0,0485
90	1290,33	0,0697
120	1298,5	0,0924



Şekil 4.41: Formik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.39: Formik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri.

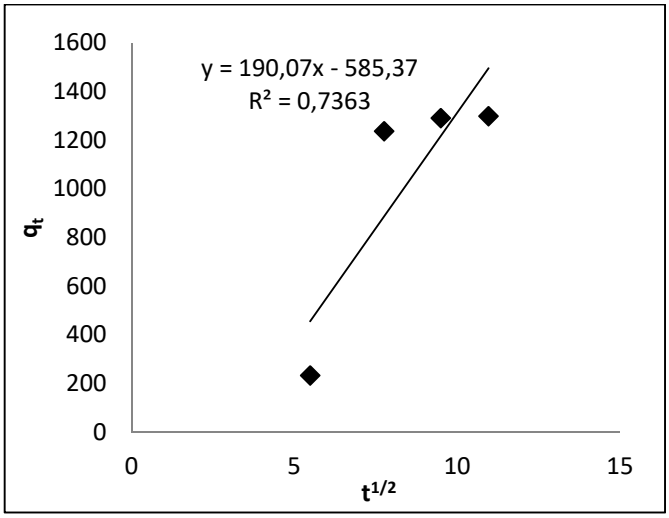
t (dk)	q_t (mg/g)	ln t
30	233,17	3,4
60	1236,01	4,09
90	1290,33	4,49
120	1298,5	4,79



Şekil 4.42: Formik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.40: Formik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri.

t (dk)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)
30	233,17	5,48
60	1236,01	7,75
90	1290,33	9,49
120	1298,5	10,95



Şekil 4.43: Formik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli ile uyumu.

Tablo 4.41'den görülebileceği gibi, pseudo-birinci derece kinetik modeli sahip olduğu yüksek R^2 değerinden dolayı MWCNT kullanılarak yapılan formik asit adsorpsiyonu için en uygun modeldir.

Tablo 4.41: Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

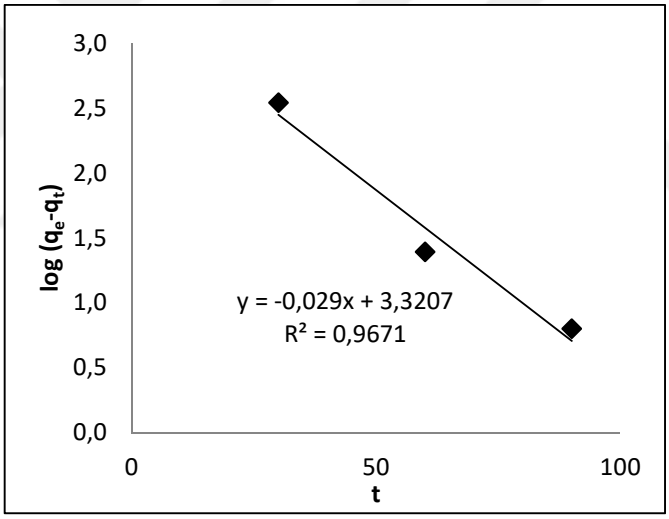
Kinetics and diffusion models	**Model parameters and regression coefficients**		
Pseudo-first order model	k_1	q_e	R^2
	-0,0813	10644	0,9911
Pseudo-second order model	k_2	q_e	R^2
	$8{,}4348.10^{-7}$	-3333,33	0,1088
Elovich model	α	β	R^2
	0,00097	46,35	0,8977
Weber-Morris intra-particle diffusion model		k_{id}	R^2
		190,07	0,7359

4.5.2. Levulinik Asit için Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Levulinik asit adsorpsiyonu kinetik modellere ilişkin deneysel veriler Tablo 4.42-4.45'te gösterilmiş olup, bu verilerin kinetik model denklemleri ile olan uyumları Şekil 4.44-4.47'de gösterilmektedir. Bu grafikler kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler Tablo 4.46'de özetlenmiştir.

Tablo 4.42: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli deneysel verileri.

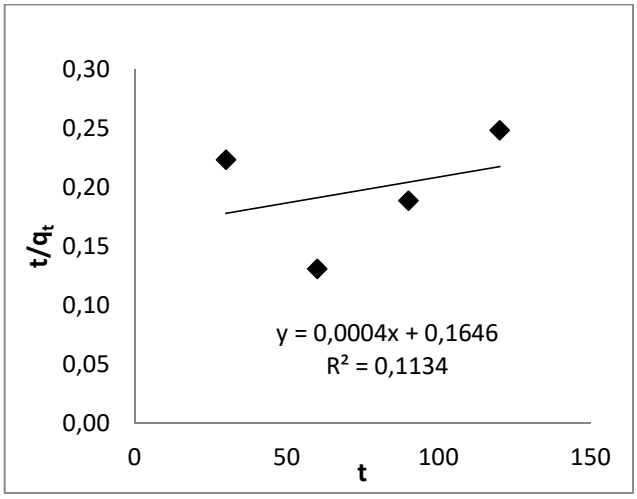
t (dk)	q_t (mg/g)	$\log(q_e-q_t)$
30	134,32	2,54
60	458,48	1,39
90	476,92	0,80



Şekil 4.44: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.43: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli deneysel verileri.

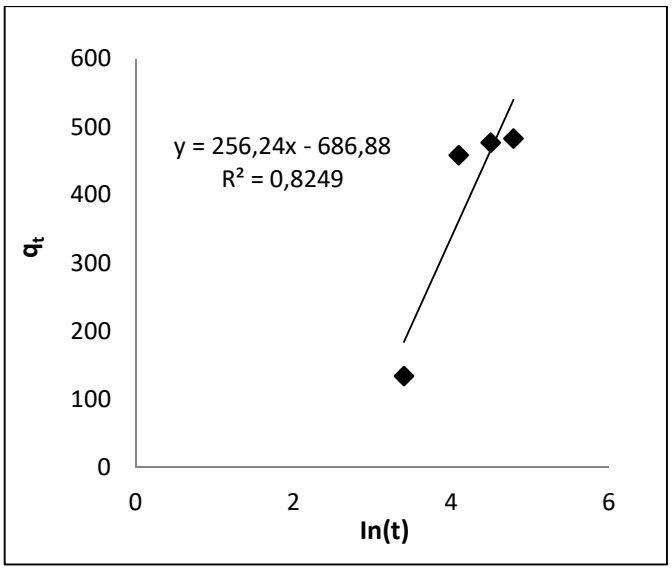
t (dk)	q_t (mg/g)	t/q_t
30	134,32	0,2233
60	458,48	0,1309
90	476,92	0,1887
120	483,25	0,2483



Şekil 4.45: Levulinik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.44: Levulinik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri.

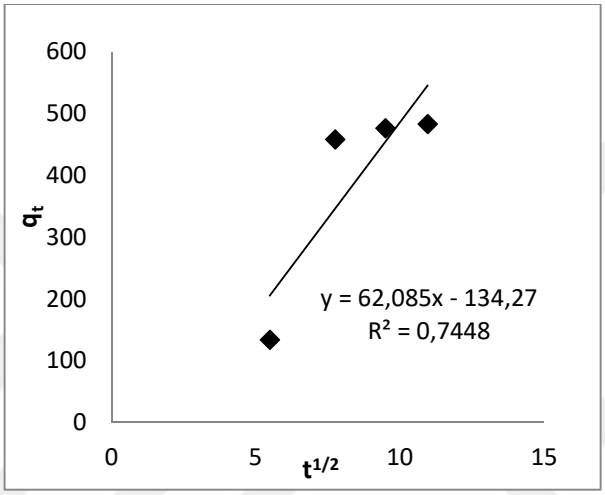
t (dk)	q_t (mg/g)	ln t
30	134,32	3,4
60	458,48	4,09
90	476,92	4,49
120	483,25	4,78



Şekil 4.46: Levulinik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.45: Levulinik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri.

t (dk)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)
30	134,32	5,48
60	458,48	7,75
90	476,92	9,49
120	483,25	10,95



Şekil 4.47: Levulinik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri.

Tablo 4.46: Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

Kinetics and diffusion models	**Model parameters and regression coefficients**		
Pseudo-first order model	k_1	q_e	R^2
	0,0668	2093	0,9671
Pseudo-second order model	k_2	q_e	R^2
	$9{,}72.10^{-7}$	2500	0,1134
Elovich model	α	β	R^2
	0,0039	17,569	0,8249
Weber-Morris intra-particle diffusion model		k_{id}	R^2
		62,085	0,7448

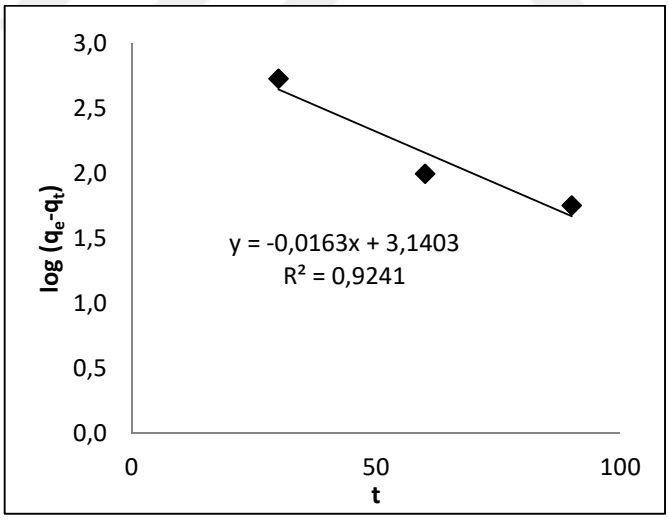
Tablo 4.46'dan görülebileceği gibi, pseudo-birinci derece kinetik modeli sahip olduğu yüksek R^2 değerinden dolaylı MWCNT kullanılarak yapılan levulinik asit adsorpsiyonu için en uygun modeldir.

4.5.3. Akrilik Asit için Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Akrilik asit adsorpsiyonu kinetik modellere ilişkin deneysel veriler Tablo 4.47-4.50'de gösterilmiş olup, bu verilerin kinetik model denklemleri ile olan uyumları Şekil 4.48-4.51'de gösterilmektedir. Bu grafikler kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler Tablo 4.51'da özetlenmiştir.

Tablo 4.47: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli deneysel verileri.

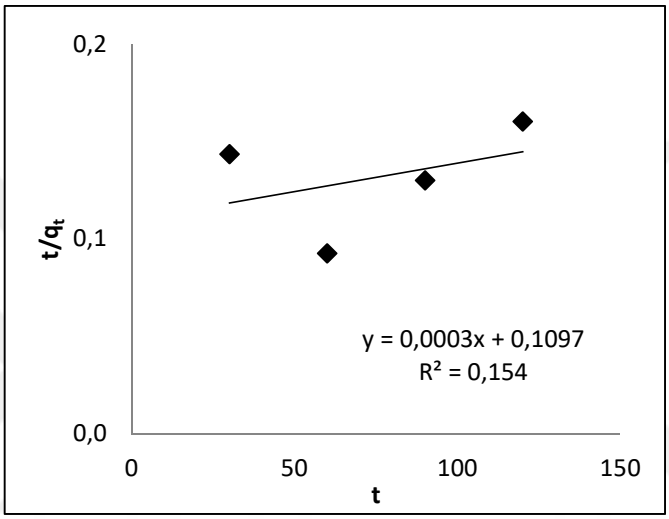
t (dk)	q_t (mg/g)	$\log(q_e-q_t)$
30	208,98	2,73
60	648,71	2,00
90	692,02	1,75



Şekil 4.48: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-birinci derece kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.48: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli deneysel verileri.

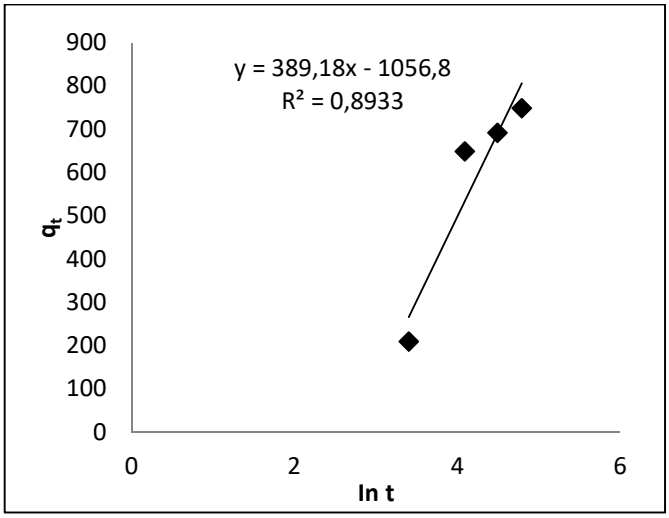
t (dk)	q_t (mg/g)	t/q_t
30	208,98	0,1436
60	648,71	0,0925
90	692,02	0,1301
120	748,8	0,1603



Şekil 4.49: Akrilik asit adsorpsiyonu pseudo-ikinci derece kinetik modeli ile uyumu.

Tablo 4.49: Akrilik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri.

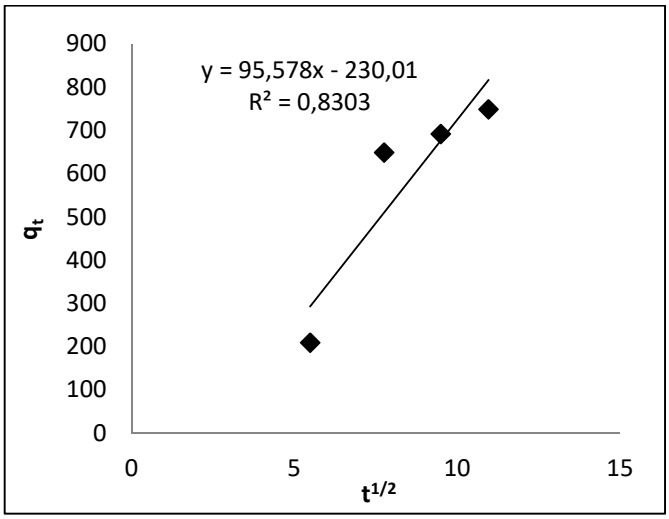
t (dk)	q_t (mg/g)	ln t
30	208,98	3,40
60	648,71	4,09
90	692,02	4,49
120	748,8	4,78



Şekil 4.50: Akrilik asit adsorpsiyonu Elovich kinetik modeli deneysel verileri.

Tablo 4.50: Akrilik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli deneysel verileri.

t (dk)	q_t (mg/g)	$t^{1/2}$ ($dk^{1/2}$)
30	208,98	5,48
60	648,71	7,75
90	692,02	9,49
120	748,8	10,95



Şekil 4.51: Akrilik asit adsorpsiyonu partikül içi difüzyon modeli ile uyumu.

Tablo 4.51'den görülebileceği gibi, pseudo-birinci derece kinetik modeli sahip olduğu yüksek R^2 değerinden dolaylı MWCNT kullanılarak yapılan levulinik asit adsorpsiyonu için en uygun modeldir.

Tablo 4.49: Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler.

Kinetics and diffusion models	**Model parameters and regression coefficients**		
Pseudo-first order model	k_1	q_e	R^2
	0,03754	1381,34	0,9241
Pseudo-second order model	k_2	q_e	R^2
	0,00273	3333,33	0,1134
Elovich model	α	β	R^2
	0,00257	25,754	0,8933
Weber-Morris intra-particle diffusion model		k_{id}	R^2
		95,578	0,8303

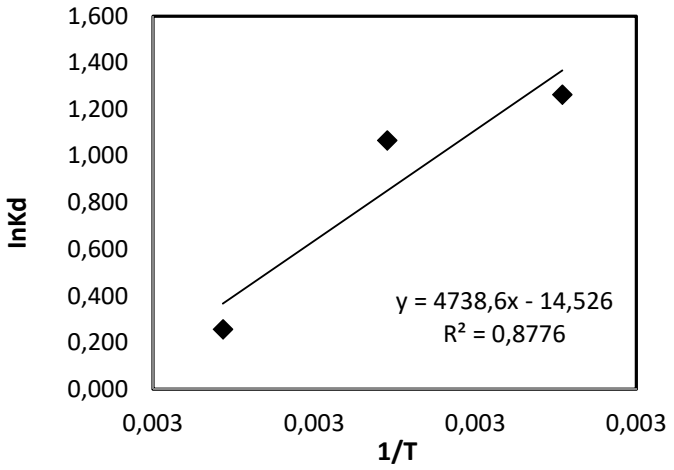
4.6. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

4.6.1. Formik Asit için Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Formik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C ve 45 °C) elde edilen sonuçlar termodinamik olarak incelenmiştir. Tablo 4.51'de bu denemelere ait termodinamik veriler sunulmuştur. Tablo 4.51'de sunulan termodinamik veriler kullanılarak, ln (K_D) ile 1/T arasında çizilen Şekil 4.52'de gösterilen grafik yardımıyla termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0, J/mol), entropi (ΔS^0, J/mol.K), ve entalpi ($\Delta H0$, J/mol)) hesaplanmıştır. Elde edilen termodimanik parametreler Tablo 4.52'de gösterilmiştir

Tablo 4.500: Formik asit adsorpsiyonu için termodinamik verileri.

T (°C)	**T (K)**	**q_e (mg/g)**	**C_e (g/L)**	**lnK_D**	**1/T**
25	298,15	207,61	58,67	1,264	0,00335
35	308,15	171,020	58,80	1,068	0,00325
45	318,15	76,570	59,18	0,258	0,00314



Şekil 4.52: Formik asitin için adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 4.51: Formik asit adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler.

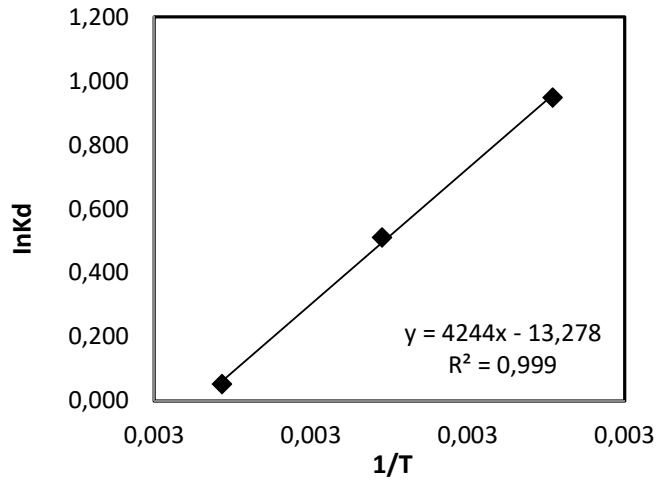
T (°C)	K_D (mL/g)	ΔG^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔH^0 (J/mol)	R^2
25	3.539	-3133			
35	2.909	-2735	-120,769	-39397	0,8776
45	1.293	-681			

4.6.2. Levulinik Asit için Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Levulinik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C ve 45 °C) elde edilen sonuçlar termodinamik olarak incelenmiştir. Tablo 4.53'te bu denemelere ait termodinamik veriler sunulmuştur. Tablo 4.53'te sunulan termodinamik veriler kullanılarak, ln (K_D) ile 1/T arasında çizilen Şekil 4.53'te gösterilen grafik yardımıyla termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0, J/mol), entropi (ΔS^0, J/mol.K), ve entalpi (ΔH0, J/mol)) hesaplanmıştır. Elde edilen termodimanik parametreler Tablo 4.54'te gösterilmiştir

Tablo 4.524: Levulinik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.

T (°C)	T (K)	q_e (mg/g)	C_e (g/L)	$\ln K_D$	1/T
25	298,15	155,80	60,35	0,948	0,00335
35	308,15	101,00	60,61	0,511	0,00325
45	318,15	64,05	60,74	0,053	0,00314



Şekil 4.53: Levulinik asitin için adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 4.535: Levulinik asit adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler.

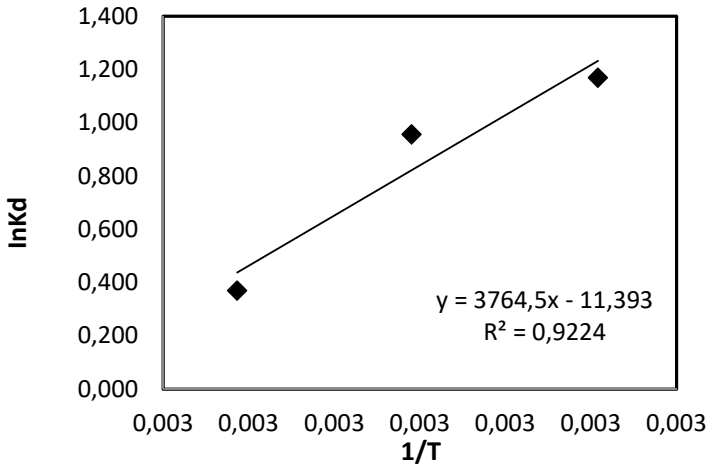
T (°C)	K_D (mL/g)	ΔG^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔH^0 (J/mol)	R^2
25	2,581	-2351			
35	1,666	-1308	-110,393	-35285	0,999
45	1.054	-140			

4.6.3. Akrilik Asit için Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Akrilik asitin MWCNT ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C ve 45 °C) elde edilen sonuçlar termodinamik olarak incelenmiştir. Tablo 455'te bu denemelere ait termodinamik veriler sunulmuştur. Tablo 4.55'te sunulan termodinamik veriler kullanılarak, ln (K_D) ile 1/T arasında çizilen Şekil 4.54'te gösterilen grafik yardımıyla termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0, J/mol), entropi (ΔS^0, J/mol.K), ve entalpi (ΔH0, J/mol)) hesaplanmıştır. Elde edilen termodimanik parametreler Tablo 4.56'da gösterilmiştir.

Tablo 4.546: Akrilik asit adsorpsiyonu için termodinamik veriler.

T (°C)	T (K)	q_e (mg/g)	C_e (g/L)	$\ln K_D$	1/T
25	298,15	194,79	60,53	1,169	0,00335
35	308,15	157,84	60,66	0.956	0,00325
45	318,15	88,32	60,96	0,371	0,00314



Şekil 4.54: Akrilik asitin için adsorpsiyon termodinamiği.

Tablo 4.557: Akrilik asit adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler.

T (°C)	K_D (mL/g)	ΔG^0 (J/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔH^0 (J/mol)	R^2
25	3.218	-2897			
35	2.602	-2450	-94,721	-31298	0,9224
45	1.449	-981			

TARTIŞMA VE SONUÇ

Formik, levulinik ve akrilik asidin adsorpsiyon özellikleri, MWCNT adlı nanoteknolojik bir malzeme kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon süreci dengeye gelene kadar temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Başlangıç asit konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi değerleri artmıştır. MWCNT'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi formik asit için 1298,5 $mg.g^{-1}$; levunik asit için 483,25 $mg.g^{-1}$; ve akrilik asit için 748,8 $mg.g^{-1}$olarak elde edilmiştir.

Karbon nanotüpler, adsorpsiyon işlemini π-π etkileşimleri, hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler (yani Van der Waals kuvvetleri) ile elektrostatik etkileşimler gibi farklı mekanizmalarla gerçekleştirebilir. Bu mekanizmalar tek tek veya aynı anda meydana gelebildiğinden, karbon nanotüp adsorpsiyon mekanizmasının tahmini basit olmaz [39, 80]. Bu çalışmada kullanılan asitlerde, asidik karboksil veya karbonil grupları mevcut olduğundan, karbon nanotüp yüzeyi ile π – π etkileşimleri, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler veya hidrofobik etkileşimler yoluyla etkileşime girebilir. Dolayısıyla, asitler ve karbon nanotüp arasındaki adsorpsiyon mekanizması, tek tabakalı adsorpsiyon ile ortaya çıkmaz. Bu, Freundlich modelinin neden Langmuir modelinden daha iyi uyduğunu kanıtlamaktadır. Yang ve Xing [48], fulvik asidin karbon nanotüpler üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının π – π etkileşimleri, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşim ve hidrofobik etkileşim mekanizmaları ile açıklanabileceğini bildirmiştir. Zhang ve arkadaşları [81], tanik asit ve karbon nanotüpler arasındaki adsorpsiyonun π – π etkileşimleri ve hidrojen bağları yoluyla gerçekleşebileceğini açıklamıştır.

Asitlerin adsorpsiyonunu etkileyen parametreler, RSM'ye dayalı olarak FCCCD ile incelenmiş olup, ANOVA ile adsorpsiyon kapasitesini temsil eden ikinci derece model denklemler geliştirilmiştir. Elde edilen model denklemler, tüm bağımsız değişkenler tarafından, yani başlangıç asit konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık, yeterli şekilde temsil edildiği görülmüştür. Diğer bir ifadeyle, tüm bağımsız değişkenler, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde bir etkiye sahiptir. Bu çalışmanın yanı sıra optimizasyon çalışmaları da yaparak, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde etmek için optimal adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.Başlangıç asit konsantrasyonunun % 10 (w/w), MWCNT miktarının 0.01 g ve adsorpsiyon sıcaklığının 25 ° C olduğu sistemlerde en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri elde edilmiştir. Bu mevcut

çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, MWCNT'nin organik asitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1]. Weber, W. J., 1972, Physicochemical Processes: For Water Quality Control, *Wiley Interscience*, NY., 199-255.

[2]. Imran, A., Mohd., A., Tabrez, A. K., 2012, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of Environmental Management*, 113, 170-183.

[3]. Xu, P., Zeng, G., M., Huang, D., L., 2012, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A rewiev, *Science of the Total Environment,* 424, 1-10.

[4]. Baylan, N., Çelebican, Ö., İnci, İ., 2020, Modeling and optimization of formic acid adsorption by multiwall carbon nanotube using response surface methodology, *Journal of Molecular Structure*, 1203, 127312.

[5]. Baylan, N., Çelebican, Ö., İnci, İ., 2020, Investigation of adsorption properties of levulinic acid by a nanotechnological material, *Journal of Molecular Structure*, 1203, 127454.

[6]. Kongsuwan A., Patnukao P., and Pavasant P., 2009, Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 465–470.

[7]. Naseem, R., and Tahır, S. S., 2001, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, 35, 3982–3986.

[8]. Pehlivan, E., Yanık, B. H., Ahmetli, G., and Pehlivan, M., 2008, Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, 99, 3520–3527.

[9]. Depci, T., Kul, A. R., and Önal, Y., 2012, Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single and multi-solute systems, *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 224-236.

[10]. Zhu, S., Hou, H., and Xue, Y., 2008, Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, *Applied Clay Science*, 40, 171-178.

[11]. Imamoglu, M. and Tekir, O., 2008, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, 228, 108–113.

[12]. Qu, X., Alvarez, P., J., J., Li, Q., 2013, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Resear*ch, 47, 3931-3946.

[13]. Bayazit, Ş., S., 2011, Çevresel Kirletici Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[14]. Adekola, F., A., Oba, I., A., 2017, Biosorption of formic and acetic acids from aqueous solution using activated carbon from shea butter seed shells, *Appl Water Sci*, 7, 2727-2736.

[15]. Baylan, N., 2013, Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[16]. Kecili, R., Hussain, C., H., 2018, Mechanism of adsorption on nanometarials, *Nanometarials in Chromatography*, 4, 89-115.

[17]. Bayazit, Ş., S., İnci İ., Uslu H., 2011, Adsorption of lactic acid from model fermentation broth onto activated carbon and amberlite IRA-67, *Journal of Chemical & Engineering Data,* 56(5), 1751-1754.

[18]. Kajjumba, G., W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, A., H., Aydın, S., 2019, *Modelling of Adsorption Kinetic Processes - Errors, Theory and Application*, Advanced Sorption Process Applications, Edebali, S. (ed.), Chapter 10, IntechOpen Limited, ISBN:978-1-78984-819-9, 200-218.

[19]. Kerkez-Kuyumcu, Ö., Bayazit, Ş. S., Salam, M. A., 2016, Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 198-205.

[20]. Wardell, J., M., King, C., J., 1978, Solvent equilibriums for extraction of carboxylic acids from water, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23(2), 144-148.

[21]. Uslu, H., 2009, Reactive extraction of formic acid by using tri octyl amine (TOA), *Separation Science and Technology*, 44(8), 1784-1798.

[22]. Cai, W., Zhu, S., Piao, X., 2001, Extraction equilibria of formic and acetic acids from aqueous solution by phosphate-containing extractants, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(6), 1472-1475.

[23]. Luo, G., Wu, F., 2000, Concentration of formic acid solution by electro-electrodialysis, *Separation Science and Technology*, 35(15), 2485-2496.

[24]. Güler Akgemci, E., Ersöz, M., Atalay, T., 2005, Transport of formic acid through anion exchange membranes by diffusion dialysis and electro-electro dialysis, *Separation Science and Technology,* 39(1), 165-184.

[25]. Tödtheide, V., Laufenberg, G., Kunz, B., 1997, Waste water treatment using reverse osmosis: real osmotic pressure and chemical functionality as influencing parameters on the retention of carboxylic acids in multi-component systems, *Desalination,* 110(3), 213-222.

[26]. Aşçı, Y., S., Dramur, U., Bilgin, M., 2017, Investigation of the separation of carboxylic acids from aqueous solutions using a pilot scale membrane unit, *Journal of Molecular Liquid*s, 248, 391-398.

[27]. Uslu, H., 2009, Adsorption equilibria of formic acid by weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67: Equilibrium, kinetics, thermodynamic, *Chemical Engineering Journal,* 155 (1-2), 320-325.

[28]. Lin, X., Xiong, L., Huang, C., Yang, X., Guo, H., Chen, X., Chen, X., 2016, Sorption behavior and mechanism investigation of formic acid removal by sorption using an anion-exchange resin, *Desalination and Water Treatment*, 57(1), 366-381.

[29]. Liu, B., J., Hu, Z., J., Ren, Q., L., 2009, Single-component and competitive adsorption of levulinic/formic acids on basic polymeric adsorbents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 339(1-3), 185-191.

[30]. Uslu, H., Gök, A., Kırbaşlar, Ş., İ., 2008, Phase equilibria of (water + levunilic acid + alcohol) ternary systems, *Fluid Phase Equilib.*, 273 (1-2), 21-26.

[31]. Kim, J., H., Na, J., G., Yang, J., W., Chang, Y., K., 2013, Separation of galactose, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in acid hydrolysate of agarose by nanofiltration and electrodialysis, *Bioresour. Technol,.* 140, 64-72.

[32]. Baylan, N., Ilalan, I., Inci, I., 2020, Copper oxide nanoparticles as a novel adsorbent for separation of acrylic acid from aqueous solution: Synthesis, characterization, and application. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(9), 1-15.

[33]. Ilalan, I., Inci, I., Baylan, N., 2017, Separation of lactic acid by multiwall carbon nanotube adsorption from water, *Desalination and Water Treatment*, 93, 339-345.

[34]. Jia, G., Wang, H., Yan, L., Wang, X., Pei, R., Yan, T., Zhao, Y., Guo, X., 2005, Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene, *Environ. Sci. Technol.,* 39, 5, 1378-1383.

[35]. Zhao, J., Buldum, A., Han, J., Lu, J., P., 2002, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology,* 13 (2), 195.

[36]. Li, Y., H., Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Wu, D., Wei, B., 2002, Lead adsorption on carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.,* 357 (3-4), 263-266.

[37]. Li, Y., H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., Wu, D., 2003, Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes, *Carbon,* 41 (5), 1057-1062.

[38]. Chen, W., Duan, L., Zhu, D., 2007, Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.,* 41 (24), 8295-8300.

[39]. Pan, B., Xing, B., 2008, Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes, *Environ. Sci. Technol.,* 42 (24), 9005-9013.

[40]. Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., Zhu, Z., 2010, Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes, *Bioresour. Technol.,* 101 (9), 3040-3046.

[41]. Gong, J., L., Wang, B., Zeng, G., M., Yang, C., P., Niu, C., G., Niu, Q., Y., Zhou, W., J., Liang, Y., 2009, Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent, *J. Hazard Mater.,* 164 (2-3), 1517-1522.

[42]. Lin, D., Xing, B., 2008, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, *Environmental Science & Technology,* 42 (19), 7254-7259.

[43]. Abedi, Z., Mehrasbi, M., R., Assadi, A., 2017, Adsorption of humic acid on multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Human, Environment and Health Promotion,* 2 (4), 253-260.

[44]. Wang, X., Tao, S., Xing, B. 2009, Sorption and competition of aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes, *Environmental Science & Technology,* 43 (16), 6214-6219.

[45]. Kotel, L., Y., Brichka, A., Brichka, S., Y., 2009, Adsorption properties of modified multilayer carbon nanotubes with respect to benzoic acid, *Russian Journal of Applied Chemistry,* 82 (4), 569-573.

[46]. Mahani, N., M., Amiri, A., Noroozmahani, N, 2017, A first principle study on the adsorption of benzoic acid onto the (6, 6) and (5, 5) armchair single-walled carbon nanotubes, *Oriental Journal of Chemistry,* 33 (3), 1127-1132.

[47]. Wang, S., G., Liu, X., W., Gong, W., X., Nie, W., Gao, B., Y., Yue, Q., Y., 2007, Adsorption of fulvic acids from aqueous solutions by carbon nanotubes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology,* 82 (8), 698-704.

[48]. Yang, K., Xing, B., 2009, Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water, *Environmental pollution,* 157(4), 1095-1100.

[49]. Lin, D., Xing, B., 2008, Tannic acid adsorption and its role for stabilizing carbon nanotube suspensions, *Environmental Science & Technology,* 42 (16), 5917-5923.

[50]. Gong, X., Q., Selloni, A., Vittadini, A., 2006, Density functional theory study of formic acid adsorption on anatase TiO_2 (001): geometries, energetics, and effects of coverage, hydration, and reconstruction, *The Journal of Physical Chemistry B,* 110(6), 2804-2811.

[51]. Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F., Grätzel, M., 2000, Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO2 anatase (101) surfaces by DFT calculations, *The Journal of Physical Chemistry B,* 104 (6), 1300-1306.

[52]. Datta, D., Uslu, H., 2017, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution by Amberlite XAD-4, *J. Mol. Liq.,* 234, 330-334.

[53]. Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Xiong, L., Huang, C., Chen, X., Li, H., Chen, X., 2017, Adsorption behavior of levulinic acid onto microporous hyper-cross-linked polymers in aqueous solution: equilibrium, thermodynamic, kinetic simulation and fixedbed column studies, *Chemosphere*, 171, 231-239.

[54]. Liu, B., J., Ren, Q., L., 2006, Sorption of levulinic acid onto weakly basic anion exchangers: equilibrium and kinetic studies, *J. Colloid Interface Sci.,* 294 (2), 281-287.

[55]. Liu, B., Liu, S., 2011, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution onto basic polymeric adsorbent: experimental and modeling studies, *Separ. Sci. Technol.,* 46 (15), 2391-2399.

[56] Liu, B.J., Liu, S.W., Liu, T. B., Mao, J.W., 2012, A novel granular activated carbon adsorption method for separation of levulinic acid from formic acid, *Adv. Mater. Res. Trans. Techmol. Publ.,* 550-553, 1691-1695

[57]. Baş, D., Boyacı, İ., H., 2007, Modeling and optimization II: Comparison of estimation capabilities of response surface methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction, *Journal of Food Engineering,* 78(3), 846-854.

[58]. Asghar, A., Raman, A., Aziz, A., Daud, W., M., A., W., 2014, A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process, *The Scientific World Journal,* 2014, 1-14.

[59]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/formic_acid#section=Top.

[60]. http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Formic_acid.

[61]. Reutemann, W., Kieczka, H., 2000, *Formic acid,* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ley, C. (ed.), Chapter 1-2, 13, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim, ISBN:9783527306732, 1-22.

[62]. Uslu, H., Bayat, C., Gökmen, S., Yorulmaz, Y., 2008, Reactive extraction of formic acid by Amberlite LA-2 extractant, *Journal of Chemical & Engineering Data,* 54(1), 48-53.

[63]. Cha, J., Hanna, M., 2002, Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction, *Industrial Crops and Products,* 16(2), 109-118.

[64]. Zeikus, J., Jain, M., Elankovan, P., 1999, Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products, *Applied Microbiology and Biotechnology,* 51(5), 545-552.

[65]. Xiong, Y., He, C., An, T., Zhu, X., Karlsson, H., 2003, Removal of formic acid from wastewater using three-phase three-dimensional electrode reactor, *Water, Air and Soil Pollution,* 144, 67-79.

[66]. Uslu, H., Kırbaşlar, Ş., İ., 2008, Equilibrium studies of extraction of levulinic acid by (trioctylamine (TOA)+ester) solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (7), 1557-1563.

[67]. Baylan, N., 2020, Imidazolium-Based ionic liquids for acrylic acid separation from water by bulk liquid membrane and extraction methods: A comparison study, *J. Chem. Eng. Data,* 65, 3121-3129.

[68]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6581#section=Infrared-Spectra.

[69]. Kumar, A., Prasad, B., Mishra, I. M., 2010, Isotherm and kinetics study for acrylic acid removal using powdered activated carbon, *Journal of Hazardous Material,* 176, 774-783.

[70]. Lu, C., Su, F., 2007, Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes, Separation and Purification Technology, 58, 113-121.

[71]. Ma, X., Agarwal, S., 2016, Adsorption of Emerging Ionizable Contaminants on Carbon Nanotubes: Advancements and Challenges, *Molecules*, 21, 1-11.

[72]. Cho, I., H., Zoh, K., D., 2007, Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO2/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design, *Dyes and Pigments*, 75(3), 533-543.

[73]. Gupta, S., Babu, B., 2006, Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent prepared from tamarind seeds, *Proceedings of international symposium & 59th annual session of IIChE in association with international PArtners (CHEMCON-2006),* GNFC Complex, Bharuch, 27-30.Multiwall

[74]. Baylan, N., Çehreli, S., 2018, Ionic liquids as bulk liquid membranes on levulinic acid removal: A design study, *Journal of Molecular Liquids*, 266, 299-308

[75]. Rajmohan, T., Palanikumar, K., 2013, Modeling and analysis of performances in drilling hybrid metal matrix composites using D-optimal design, *The International Journal of Advanced Manufacturing technology*, 64(9-12), 1249-1261.

[76]. Saadat, E., Amini, M., Khoshayand, M., R., Dinarvand, R., Dorkoosh, F., A., 2014, Synthesis and optimization of a novel polymeric micelle based on hyaluronic acid and phospholipids for delivery of paclitaxel, in vitro and in-vivo evaluation, *International Journal of Pharmaceutics*, 475(1-2), 163-173.

[77]. Baylan, N., Meriçboyu, A., E., 2016, Adsorption of lead and copper on bentonite and grapeseed activated carbon in single-and binary-ion systems, *Separation Science and Technology,* 51(14), 2360-2368.

[78]. Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., Persin, M., 2011, Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly Carpobrotus edulis plant, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(2), 267-276.

[79]. Özcan, Ö., İnci, İ., Aşçı, Y., S., 2013, Multiwall carbon nanotube for adsorption of acetic acid, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(3), 583-587.

[80]. Yu, J., G., Zhao, X., H., Yang, H., Chen, X., H., Yang, Q., Yu, L., Y., Jiang, J., H., Chen, X., Q., 2014, Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes, *Sci. Total Environ.,* 482, 241-251.

[81]. Zhang, X., Liu, M., Zhang, X., Deng, F., Zhou, C., Hui, J., Liu, W., Wei, Y., 2015, Interaction of tannic acid with carbon nanotubes: enhancement of dispersibility and biocompatibility, *Toxicol. Res,.* 4 (1), 160-168.