

## Sulardan Boyar Madde Giderimi için PVDF Temelli Filtre Üretimi ve Deneysel Optimizasyon ile Adsorpsiyon Etkinliğinin Belirlenmesi

\*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 03.01.2024

Kabul/Accepted: 29.06.2024

Yayımlandı/Published: 01.10.2024

### Production of PVDF-Based Filters for Dye Removal From Water and Determining Its Effectiveness Through Experimental Optimization for The Adsorption

Ayşenur KATIRCI <sup>\*</sup>, Seniyecan KAHRAMAN , Filiz UĞUR NİĞİZ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Çanakkale, Türkiye

© Ayfon Kocatepe Üniversitesi

#### Öz

Bu çalışmada, elektro eğirme tekniği ile nanofiber poliviniliden florür (PVDF) membranlar üretilmiş ve membranların adsorpsiyon performansları incelenmiştir. Membranların ayırma performanslarını iyileştirmek için içerisinde doğal zeolit (klinoptilolit) %0, 2, 4 oranında eklenmiştir. Membran ayırma sırasında, membranın malzemeyi adsorplama mekanizması deneysel optimizasyon ile belirlenmiştir. Deneysel optimizasyonda boyar madde konsantrasyonu (5-10-15 mg/L), doğal zeolit (klinoptilolit) oranı (%0-2-4) ve adsorbent dozajının (0.01-0.015-0.02 g) etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar 10 mg/L boya konsantrasyonu, 0,02 g adsorbent miktarı ve %2 katkı oranı olarak belirlenmiştir. Yapılan izoterm çalışmaları Langmuir izotermine uyum göstermiştir. Dolayısıyla PVDF adsorbent yüzeyindeki aktif noktalar homojen dağılımlıdır ve tek katmanlı adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Poliviniliden florür membrane; Metilen mavisi giderimi; Elektro eğirme; Deneysel optimizasyon.

#### Abstract

In this study, Nanofiber Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes was produced by electron spinning method and examined by adsorption performances. To improve membranes' separation performances, natural zeolite (clinoptilolite) was used in 0, 2, 4% rates. In membrane separation progress, membranes' material adsorption mechanism was set on with experimental optimization. In experimental optimization dyed matter concentration (5-10-15 mg/L), natural zeolite (clinoptilolite) rate (0-2-4%) and adsorption dosage (0.01-0.015-0.02 g) effect was examined. Optimum conditions was set as 10 mg/L dye concentration, 0,02 g amount of adsorption and 2% as contribution rate. It is approved that these isotherm tests were compatible with Langmuir isotherm. Therefore, active points in PVDF adsorption surface were homogenous and single layered adsorption was occurred.

**Keywords:** Polyvinylidene fluoride membrane; methylene blue removal; Electrospinning; Experimental optimization.

#### 1. Giriş

Su, yeryüzündeki en değerli doğal kaynaklardan biridir. Hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme doğal kaynaklar için sorun yaratmaktadır (Kumar vd. 2022). Yeryüzünde bulunan suyun %97'si denizler ve okyanusları, %2,97'si kutup buzulları ve %0,03'ü yüzey sularını oluşturmaktadır. Günümüzdeki su kıtlığı sorunun azaltılması için su tasarrufu, tuzdan arındırma ve geri dönüşüm gibi yöntemler vardır (Manouchehri vd. 2017). Membran ayırma prosesleri, akışkan sistemlerinin separasyonu için yakın zamanda kullanılmaya başlanan güvenilir ve verimli proseslerdir. Membran prosesleri, ürün için daha yüksek standartlara ulaşmak, atık suyun yıkıcı çevresel etkisini azaltmak ve daha az alan gerektirmek gibi avantajlara sahiptir (Kumar vd. 2022). Evsel veya endüstriyel atıksulardaki önemli bir sorun atık

suyun boyar madde içermesidir. Boyar maddeler çevresel kirliliğe neden olmaktadır. Sentetik boyalar, tekstil ve boya işleme endüstriyel atık sularında büyük miktarlarda bulunur ve önemli bir çevresel tehdit oluşturur. Tekstil, baskı, kâğıt ve plastik dahil olmak üzere birçok endüstri bu boyaları üretmektedir (Ngulube vd. 2017).

Boyaların mutajenik ve kanserojen özellikleri nedeniyle, sentetik boyaların yaygın su kirliliği, felaketle sonuçlanabilen bir çevre sorunudur. Ayrıca, yüksek molar kütleleri, karmaşık yapıları ve düşük biyobozunurlukları nedeniyle sentetik boyalar dirençli organik moleküllerdir (Hosseini vd. 2019). Renkli atıksuların biyolojik bozunma, pıhtılaşma, oksidasyon, fotokatalitik bozunma gibi yaygın yöntemlerle arıtılması son derece zordur. Adsorpsiyon ve nanofiltrasyon işlemleri, boyanın uzaklaştırılması için en umut verici yöntemlerdir. Elektrospon nanofiltre

malzemeler, yüksek gözeneklilik, küçük lif çapları, gözenekler ara bağlantısı, geniş özgül yüzey alanı, yüzey işlevselliğinde esneklik ve mükemmel gözenek boyutu ayarlanabilirliği gibi spesifik özellikleri nedeniyle membran olarak kullanıldığında benzersiz avantajlar sunar (Li vd. 2016). Bu özellikler, elektro eğrilmiş nanolifli membranların düşük basınç düşüşü, yüksek geçirgenlik ve düşük işletme maliyeti gibi avantajlı özelliklerine katkı sağlar. Atık suların arıtılması ve geri dönüştürülmesinde büyük avantajlara ve potansiyele sahiptir. Şu anda, sentetik ve doğal polimer, poliakrilonitril (PAN), poliimid (PI), poli(vinil alkol)(PVA), poli(viniliden florür)(PVDF), selüloz asetat(CA), polilaktik asit (PLA), poliüretan (PU), polikaprolakton (PCL), polietilen oksit (PEO) gibi nanofiber membranlar başarıyla elde edilmiştir (Cui vd. 2020).

Yarı kristal bir yapıya sahip poliviniliden florür (PVDF), membran malzemesi olarak yaygın olarak kullanılan olağanüstü ve ayırt edici bir polimerdir. PVDF, iyi membran oluşturma kabiliyeti, termal stabilite, mükemmel kimyasal direnç, iyi mekanik mukavemet ve membran biliminde büyük ilgi görmesine neden olan antioksidasyon aktivitesi dahil olmak üzere birçok benzersiz ve belirgin avantaj sunar (Nikooe vd. 2017). Bununla birlikte, PVDF'nin ideal özelliklere sahip olmasına rağmen, hidrofobik bir malzeme olarak bilinir. Literatüre dayanarak, su arıtma membran teknolojisinde geniş uygulamalara sahip çoğu polimerik malzeme özünde hidrofobiktir (Liang vd. 2014). Çok sayıda çalışma, membranın hidrofilik modifikasyonu ile membran kirlenme direncinin arttırılabileceğini doğrulamıştır (Xu vd. 2012). Hidrofilik bir zarda, membran yüzeyine organik/inorganik nanopartiküller ile modifiye edilerek bu özellikler iyileştirilmiştir.

Literatürde membranların belirtilen tüm özelliklerini arttırmak ve eş zamanlı birçok kirliliğin deşarja geçmesini engellemek için kullanılabilecek ucuz ve fonksiyonel malzeme klinoptilolittir. Klinoptilolit, çok uzun yıllardır su arıtımında, basınçlı-basınçsız filtrasyonda, adsorpsiyon işlemlerinde suyu temizlemek için kullanılan bir malzemedir. Kristal yapıları, termal kararlılıkları, katalitik özellikleri, mekanik dayanımları, elek ve iyon değiştirme özelliklerinin yanı sıra moleküllerinin kafes yapılarından dolayı, bilim ve endüstriyel araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sadece adsorbent olarak kullanıldığında toplam demir, arsenik, amonyak, krom, boyar madde ve yağ gibi birçok kirliliği yüksek verimle ayırdığı rapor edilmiştir (Babazadeh-Mamaqani vd. 2023). Bunun yanı sıra polimerik malzemelere eklendiğinde ise onların mekanik dayanımını (Puszka vd. 2023), antimikrobiyal özelliğini, hidrofilitasını, gözenekliliğini eşzamanlı arttırdığı belirtilmektedir.

Metilen mavisi (MB) giderimi için literatürde birçok araştırmada; farklı polimer ve katkı malzemeleri ile atık suda arıtmalar yapılmıştır. PVDF ve kopolimeri, tekstil atık sularını arıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Zhang vd. (2019), fotokatalitik bozunma yoluyla MB boyasını çıkarmak için bir PVDF/grafen oksit (GO)/Çinko oksit (ZnO) kompoziti üreterek %86,84'lük bir giderme verimliliği elde etmişlerdir. Vecino vd. (2015), atık sudaki boyayı ortadan kaldırmak için kalsiyum aljinat hidrojel boncuklara hapsolmuş bağ atıklarından biyokompozitler sentezlenmiş ve %74,6 boya giderme verimliliği elde edilmiştir. Patel vd. (2022), yılında eski membranlardan aldıkları PVDF tabakasını dimetil formamid (DMF) içinde çözmüş ve boncuk olarak yeniden sentezleyip metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada, %99 ayırma performansı elde edilmiştir. Ancak adsorpsiyon daha çok kesikli prosesler için uygun olup, membranların sürekli ayırma rejimlerinin ayırma performansına etkisi belirlenmemiştir.

Deneysel çalışmalarda doğru bir sonuca ulaşabilmek için doğru bir deney tasarımının yapılması, parametrelerin doğru olarak belirlenmesi ve deney sonucundan ne bekleneceğinin doğru olarak bilinmesi gerekir. Deneysel tasarım, deney yapılmadan önce hangi parametrelerde deney yapılacağına karar verilmesidir. Deneysel tasarım deney sayısını azaltır ve edinilen bilgi miktarını artırır. Bu çalışmada; sulardaki boyar madde giderimi için adsorpsiyon yapılmıştır. Adsorpsiyon için farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. PVDF temelli filtrelerin metilen mavisi giderim yeteneği incelenmiştir. PVDF filtreler adsorpsiyonda adsorbent olarak kullanılmıştır.

Elektro eğirme tekniği ile nanofiber filtreler üretilmiş ve filtrelerin hem adsorpsiyon hem de ayırma performansları incelenmiştir. Filtrelerin ayırma performanslarını iyileştirmek için içerisine doğal zeolit %0-2-4 oranlarında eklenmiştir.

Filtrenin boyayı adsorplama kapasitesi deneysel optimizasyon ile belirlenmiştir. Deneysel optimizasyonda boyar madde konsantrasyonu (5-10-15 mg/L), doğal zeolit (klinoptilolit) oranı (%0-2-4) ve adsorbent dozajının (0.01-0.015-0.02 g) etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi yapılmış ve optimum deneysel koşulları belirlemek için adsorpsiyon testleri kullanılmıştır.

## **2. Materyal ve Metot**

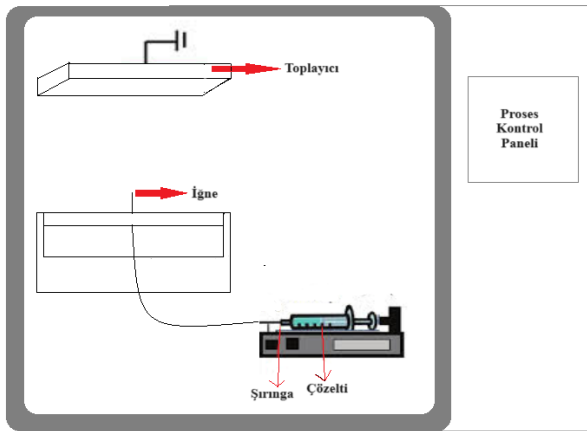
### **2.1 Malzeme**

Poliviniledien florür (PVDF) (ortalama mol ağırlığı 275,000) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Dimetil formamid (DMF), İsolab firmasından %99,0 saflıkla temin edilmiştir.

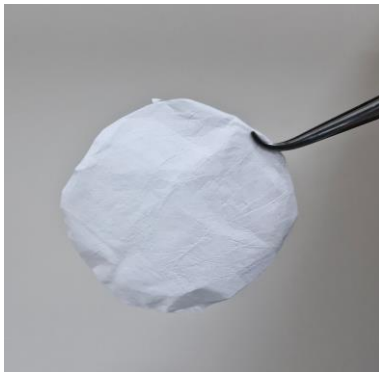
Aseton Merck firmasından temin edilmiştir. Polivinilpirolidon (PVP) (ortalama mol ağırlığı 360,000) Sigma firmasından temin edilmiştir. Doğal zeolit (klinoptilolit) Rota Maden firmasından temin edilmiştir.

## 2.2 Filtre üretimi

Bu çalışmada membran filtreler elektro eğirme tekniği ile üretilmiştir. Bunun için, kütlece %25 oranında PVDF, %2,5 PVP içeren PVDF-DMF-aseton çözeltisi hazırlanmıştır. Bu sayede saf filtreler için homojen haline getirilen çözelti 10 ml şırıngaya alınmış, elektro eğirme sistemine yerleştirilmiş ve 16 kV, %50 nemlilik koşullarında, plakaya toplanmıştır. Plakanın şırınga ucundan uzaklığı 18 cm'de sabit tutulmuştur. Üretilen her filmin kalınlığı 150 µm olarak belirlenmiştir. Deneysel film üretim sistemi Şekil 1'de görülmektedir. Klinoptilolit katkılı filtreler içinse homojen çözelti şırıngaya alınmadan önce, önceden ultrasonik banyoda DMF ile homojen bir şekilde çözdürülmüş klinoptilolit çözeltisine homojen saf çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde karışım halindeyken yavaşça eklenmiştir. Çözelti karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve şırıngaya alınmıştır. Diğer deneysel koşullar saf filtrelerle aynı belirlenmiştir. Üretilen %2 klinoptilolit katkılı PVDF membranın örnek görüntüsü Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Film üretiminin şematik gösterimi.



Şekil 2. Üretilen %2 klinoptilolit katkılı PVDF membranın görüntüsü.

## 2.3 Karakterizasyon testleri

Filtrelerin karakterizasyonu FTIR, SEM ve gözeneklilik (ampirik) testleri ile yapılmıştır. Bağ yapılarını incelemek için FTIR analizi yapılmıştır. SEM ile gözenek yapısı, dağılımı, polimer-katkı maddesi uyumu incelenmiştir. Gözeneklilik (ampirik) analizi için ise her bir gözeneklilik değeri, üç farklı ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir. Bunun için aşağıdaki denklemden yararlanılmıştır (Badini Pourazar vd. 2020):

$$\text{Gözeneklilik (\%)} = \left( \frac{\frac{Ma-Mb}{\rho a}}{\frac{Ma-Mb}{\rho a} + \frac{Mb}{\rho p}} \right) \times 100 \quad (1)$$

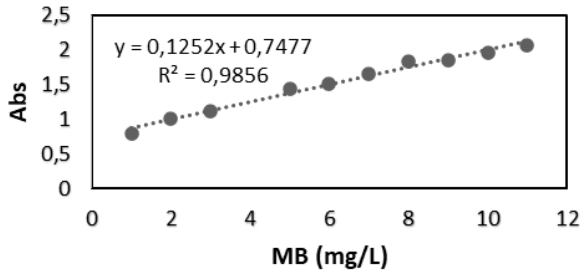
Burada  $Ma$ , membranların suyla ıslatıldıktan sonraki kütlesi,  $Mb$ , membranların suyla ıslatılmadan önceki kütlesi,  $\rho a$ , suyun yoğunluğu ve  $\rho p$ , polimer yoğunluğudur.

## 2.4. Kesikli adsorpsiyon testleri

Yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarımına göre proses parametreleri değiştirilerek on yedi farklı deney düzeneği tasarlanmıştır. Deneysel tasarım Design Expert 12 programından yararlanarak oluşturulmuştur. Boya giderim deneyleri için metilen mavisini (MB) seçilmiştir ve farklı konsantrasyonlarda (5-10-15 mg/L) metilen mavisini 1000 mg/L stok metilen mavisinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Farklı miktarlarda (0.01-0.015-0.02 g) adsorbentler (%2 ve %4 doğal zeolit (klinoptilolit) katkılı ve saf PVDF membran adsorbentler) 10 mL metilen mavisini çözeltisi eklenen erlenmeyerlerde 75 rpm'de 90 dakika boyunca çalkalanmıştır. Süre sonunda UV-Vis spektrofotometrede (Shimadzu 1280), 650 nm dalga boyunda UV-Probe programı yardımı ile kalibrasyon eğrilerine göre doğrudan konsantrasyonlar okunmuştur. Metilen mavisini için kalibrasyon grafiği Şekil 3'te gösterilmiştir. PVDF adsorbent üzerindeki giderilme yüzdesi (%) aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır:

$$R = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte  $R$  (%) metilen mavisinin ayrılma yüzdesi,  $C_0$  (mg/L) adsorplanan çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu,  $C_s$  (mg/L) deney sonunda elde edilen çözeltideki konsantrasyondur. İzoterm grafiklerini oluşturabilmek için 0,015g sabit adsorbent miktarı ve sabit %2 klinoptilolit katkı oranıyla farklı konsantrasyonlarda (2-5-8-10-13-15 mg/L) metilen mavisini ile adsorpsiyon yapılmıştır.



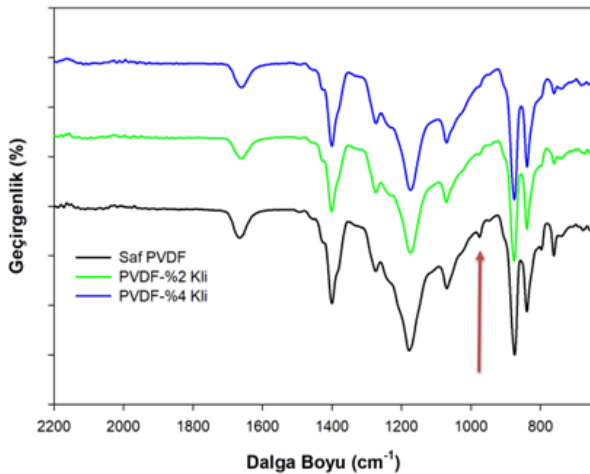
Şekil 3. Metilen mavisi kalibrasyon grafiği.

### 2.5. Deneysel optimizasyon ile kesikli adsorpsiyon testleri

Yanıt yüzey metodu faktörlerin farklı seviyelerinden oluşan deney kombinasyonlarından elde edilen sonuçlara bağlı olarak yanıtlar ve faktörler arasındaki ilişkinin matematiksel modellemesi ve optimizasyonu için kullanılan bir deneysel tasarım metodudur. Bu çalışmada yanıt yüzey metodunun uygulanması için bir deneysel tasarım programı olan Design Expert 12 kullanılmıştır. Çalışma kapsamında yanıt yüzey metodunun merkezi kompozit tasarım tekniği tercih edilmiştir. Adsorpsiyona etki eden faktörler ve faktörlerin seviyeleri literatür verileri dikkate alınarak oluşturulmuştur. Sonuç olarak üç faktör ile üç seviyeden oluşan tasarım oluşturulmuştur. Faktörler ve seviyeleri Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Deneysel optimizasyon parametreleri.

Faktörler	Seviyeler	-alfa	+alfa
<b>A-Adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L)</b>	5, 10, 15	1.59	18.41
<b>B-Adsorbent miktarı (g)</b>	0.01, 0.015, 0.02	0.06	0.23
<b>C-Katkı oranı (%)</b>	0, 2, 4	0.34	1.34



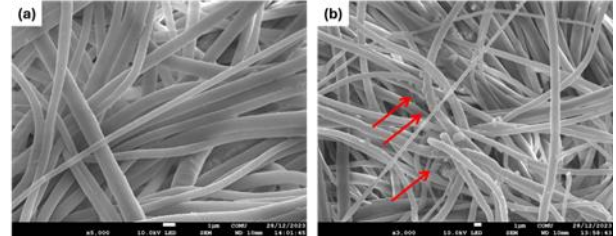
Şekil 4. Saf, %2 klinoptilolit ve %4 klinoptilolit katkılı PVDF membranlarının FTIR analiz sonuçları.

Belirlenen değerler için Design Expert 12 programı farklı kombinasyonlarda toplam 17 adet deneyden oluşan bir tasarım oluşturmuştur. 17 adet deney oluşturulmasının nedeni merkez noktalarının 3 adet seçilmesidir. Merkez noktanın 3 adet seçilmesi nedeniyle 10 mg/L, 0.015 mg ve %2 koşulları 3 kez tekrarlanmıştır. Belirtilen deney parametrelerinde adsorpsiyon 25°C’de sıcaklıkta yapılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri ölçülmüş ve MB konsantrasyonuna göre 7-7.35 arasında olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon çözelti hacmi 10 mL ve çalkalama hızı 75 rpm’de sabit tutulmuştur.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Karakterizasyon

Şekil 4’te Saf, %2 klinoptilolit ve %4 klinoptilolit katkılı PVDF membranlarının ATR-FTIR spektrumları gösterilmiştir. FTIR analizleri yapılırken filtreler önce suda bekletilmiş ardından kurutulmuştur. Filtrede gözenek oluşturucu olarak kullanılan PVP’nin tamamen çözünmesi beklenmektedir. Şekilde 870 cm<sup>-1</sup> ve 1170 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen pikler PVDF’in organik yapısında bulunan C-C ve C-C-C bağlarından kaynaklanmaktadır (Chan vd. 2024). 1670 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen pikler PVP’nin tamamen suda çözünmediğini ve içindeki karboksil C=O bağlarını göstermektedir bağı temsil etmektedir (Hassan vd. 2022). Bu bağda özellikle yüksek zeolit eklendiğinde hazırlanan filmlerde artış görülmesine rağmen bu çalışmada belirgin bir artış görülmemektedir.



Şekil 5. Saf PVDF (a) ve %4 klinoptilolit katkılı PVDF (b) filtrelerin SEM analiz görüntüleri.

Bunun nedeni, elektro eğirme prosesi gereği oluşan alfa, beta ve gama fazların doğası gereği katkı oranına bağlı farklılık çok fazla görülmemektedir (Lopes vd. 2014). Lopez vd. (2014)’nin yaptıkları çalışmada, PVDF içine %4 içerikli NaY zeoliti katılmış, film olarak hazırlanan membranlarda, silisyum temelli bağlar net görülmüşken, aynı membran elektro eğirme ile hazırlandığında katkılı ve katkısız membranların görüntüsünün tamamen aynı olduğu görülmüştür (Lopes vd. 2014). 1400 cm<sup>-1</sup>deki pik PVDF yapısındaki CF<sub>2</sub> bağının C-F titreşiminden kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit eklenmesiyle şiddette bir azalma meydana gelmiştir. Benzer bir durum literatürde grafen oksit eklenen membranlarda da görülmektedir (Hassan vd. 2022).

Şekil 5'de ise saf (a) ve %4 katkılı (b) fiber filtrelerin SEM analizlerine yer verilmiştir. Fiber yapı çapları homojen ve herhangi bir birikim veya boncuklaşma görülmemesi filtrelerin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Şekil 5b'de ise klinoptilolitler açık bir şekilde görülmektedir.

Membranların gözeneklilik testleri ampirik olarak hesaplanmıştır. Saf PVDF (%0), %2 ve %4 klinoptilolit katkılı membranların gözeneklilik sonuçları Çizelge 2'de listelenmiştir. Görüldüğü gibi gözeneklilik değerleri klinoptilolit oranı arttıkça artmaktadır. Bunun temel nedeni klinoptilolit su tutma kapasitesinin yüksek olması ve suyla oluşturduğu hidrojen bağlarıdır. Klinoptilolit miktarı arttıkça gözenekliliğin artması literatür ile de uyumludur (Badini Pourazar vd., 2020).

**Çizelge 2.** Saf PVDF (%0), %2 ve %4 klinoptilolit katkılı membranların gözeneklilik sonuçları.

Katkı Oranı (%)	Gözeneklilik (%)
0	77.27
2	82.23
4	83.21

### 3.2. Kesikli adsorpsiyon testleri ve izoterm modelleri

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları farklı konsantrasyonlardaki 10 mL metilen mavisi çözeltileriyle sabit miktarda (0,015 g) ve %2 katkılı klinoptilolit katkılı PVDF adsorbent ile gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi ve PVDF yüzeyi arasındaki etkileşimi tanımlamak ve analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Bu izoterm modellerinin doğrularlaştırılmış formları aşağıdaki şekildedir:

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

Bu eşitlikte  $C_e$  (mg/L), adsorplanan çözeltideki denge konsantrasyonu,  $q_e$  (mg/g) adsorplama kapasitesi,  $q_{max}$  (mg/g) maksimum adsorplama kapasitesi ve  $K$  (mg/g) adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili bir sabittir.

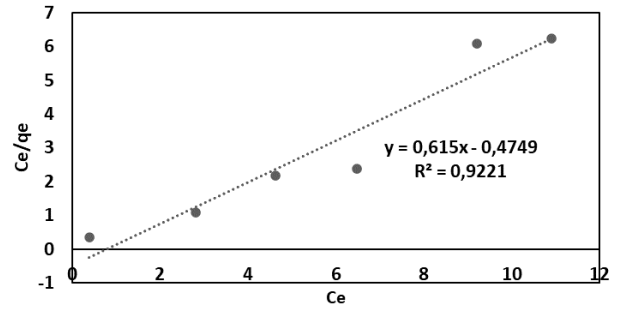
$$q_e = (C_0 - C_e) * \left(\frac{V}{m}\right) \quad (4)$$

Bu eşitlikte  $C_0$  (mg/L) adsorplanan çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu,  $V$  (L) adsorplanan çözeltinin hacmi ve  $m$  (g) adsorbent miktarıdır. Buna göre  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla  $q_{max}$  ve  $K$  değerleri hesaplanabilir.

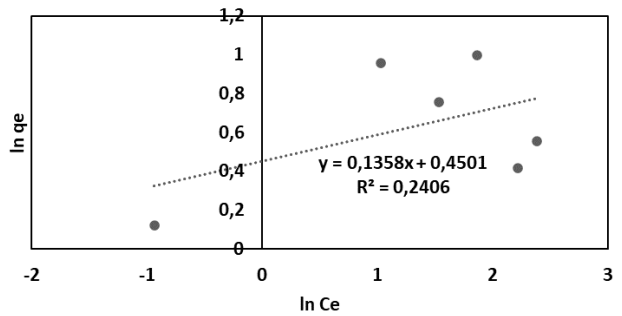
$$\text{Freunlich: } \ln(q_e) = \ln(Kf) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

Bu eşitlikte  $q_e$  ve  $C_e$  ifadeleri Langmuir izotermdeki ifadelerle aynıdır.  $K_f$  (mg/L) adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçütü olan Freundlich sabiti iken  $n$  boyutsuz bir Freundlich sabitidir. Bu eşitlikten yararlanarak  $\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln(q_e)$ 'in

grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla  $1/n$  ve  $\ln K_f$  değerleri bulunur (Şekil 6 ve Şekil 7).



**Şekil 6.** %2 Klinoptilolit katkılı PVDF adsorbent için Langmuir izoterm grafiği



**Şekil 7.** %2 Klinoptilolit katkılı PVDF adsorbent için Freunlich izoterm grafiği

Metilen mavisinin adsorpsiyonu için izoterm parametreleri Çizelge 3'te listelenmiştir. Sonuçlar Langmuir izoterminden elde edilen korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) Freundlich izoterminden elde edilen korelasyon katsayısından daha büyük olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla Langmuir izotermi metilen mavisinin PVDF üzerinden adsorpsiyonunu daha iyi tanımlamaktadır. Langmuir izotermi adsorbent yüzeyinin homojen dağılımlı olduğunu kabul ettiği için bu çalışmada Langmuir izoterminden daha iyi uyum göstermesi PVDF adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını göstermektedir (Türkyılmaz 2018). Ayrıca Langmuir izotermi metilen mavisinin PVDF adsorbent üzerine tek katmalı adsorpsiyon gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Rafatullah vd. 2010).

**Çizelge 3.** Metilen mavisinin adsorpsiyonu için izoterm parametreleri.

İzoterm	Parametreler	Değer
	$Q_{max}$	0,61
Langmuir	$K$	-0,47
	$R^2$	0,92
Freundlich	$N$	7,36
	$K_f$	1,57
	$R^2$	0,24

### 3.3. Deneysel optimizasyon modelleri

Merkezi kompozit tasarımına göre belirlenen deney sonuçlarına göre yapılan optimizasyon sonucunda elde edilen ayırma yüzdeleri Çizelge 4'te listelenmiştir ve boyar madde giderimi adsorpsiyon testinin model istatistikleri Çizelge 5'te listelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 15 mg/L iken en düşük ayırma yüzdeleri gözlenmiştir. Ayırma yüzdesi %0-1,5 arındayken doğal zeolit (klinoptilolit) katkısı %2 olduğunda yaklaşık %20'ye yükselmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 10 mg/L'ye düşürüldüğünde ayırma yüzdesi yaklaşık %20-50'ye yükselmiştir. Ancak katkı oranı %0 ve %4 iken ayırma yüzdesi yaklaşık %20-30 aralığında kalırken katkı oranı %2 iken bu aralık yaklaşık %30-50 civarına kadar yükselmiştir. Boyar madde konsantrasyonu 5 mg/L'ye düşürülmesine rağmen katkı oranı %0 ve %4 iken ayırma yüzdesi %12 ila %26 arasında kalmıştır. Ancak katkı oranı %2 iken bu oran %58,17'ye kadar yükselmiştir. Bu durumda optimum katkı oranının %2 olduğu söylenebilir. Adsorbent miktarının ve boyar madde konsantrasyonunun ayırma yüzdesi üzerindeki etkileri ise 3D yüzey grafikleri üzerinden incelenmiştir.

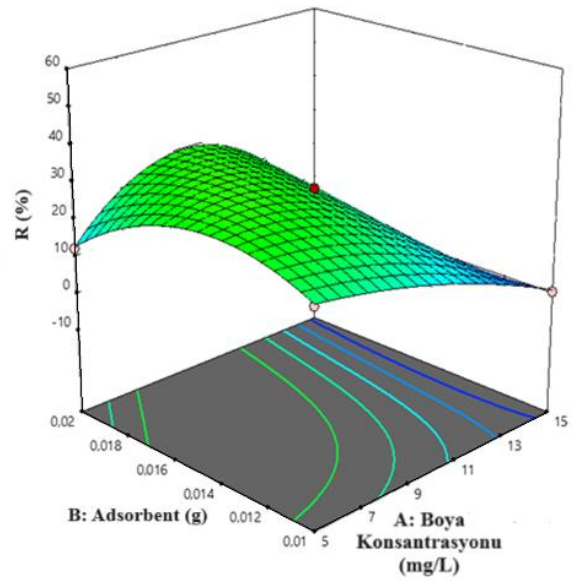
**Çizelge 4.** Design Expert 12 programının oluşturduğu deneysel tasarım ve metilen mavisi ayırma yüzdeleri.

Adsorplanan Madde Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorbent Miktarı (g)	Katkı Oranı (%)	Ayırma Yüzdesi (%)
5	0.01	4	25.54
15	0.015	2	19.36
5	0.01	0	22.93
15	0.02	4	0,59
10	0.015	2	38.56
10	0.015	2	38.59
5	0.015	2	58.17
15	0.01	4	1.17
10	0.02	2	49.89
10	0.01	2	30.02
10	0.015	2	38.57
10	0.015	4	19,51
5	0.02	0	12.46
15	0.01	0	0,59
10	0.015	0	28.73
5	0.02	4	36.93
15	0.02	0	0,59

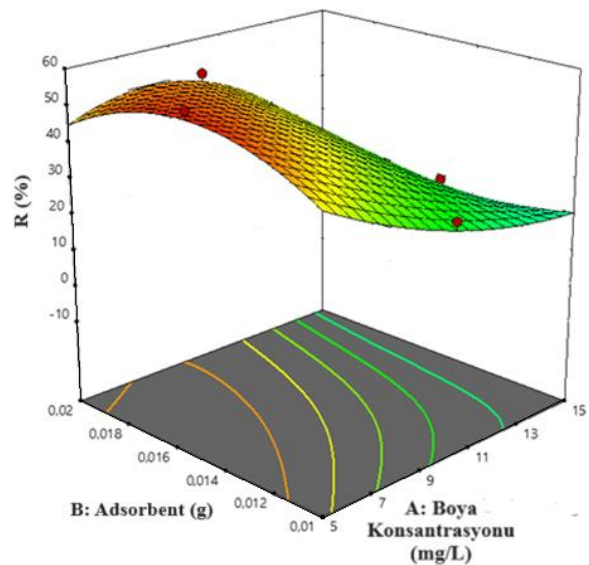
3D yüzey grafikleri Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmiştir. Her üç grafikte de adsorbent miktarı

arttıkça ve boya konsantrasyonu düştükçe ayırma yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça adsorbent yüzeyindeki gözeneklerin dolmasından kaynaklanır (Çatioğlu 2019).

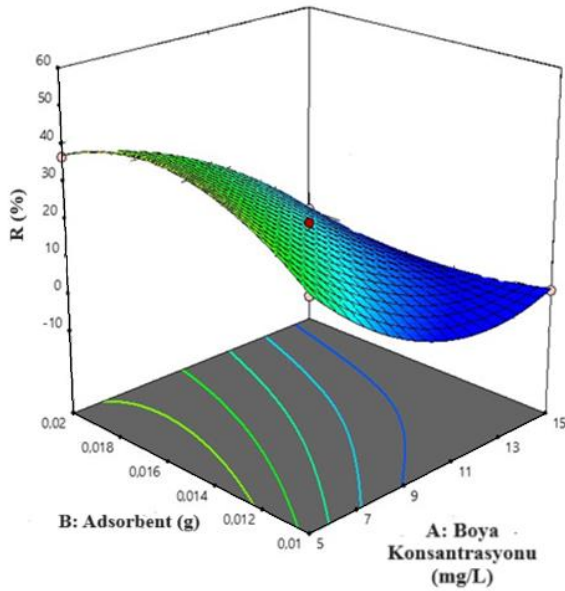
Boyar madde oranı sabit (10 mg/L) sabit tutulup katkı oranı da %2'de sabit tutulduğunda adsorbent miktarı 0,01 g iken ayırma yüzdesi %30,02 iken adsorbent miktarı iki katına çıkarılıp 0,02 g'a yükseltildiğinde ayırma yüzdesi %49,89'a yükselmiştir. Adsorbent miktarı yükseldikçe ayırma yüzdesinin artmasının nedeni adsorbent miktarıyla birlikte yüzey alanının artarak adsorpsiyon kapasitesini arttırmasıdır. Ancak belli bir noktadan sonra adsorbent miktarı artsa bile adsorpsiyon artmaya devam etmez (Çatioğlu 2019).



**Şekil 8.** Katkı oranı %0 için 3D yüzey grafiği.



**Şekil 9.** Katkı oranı %2 için 3D yüzey grafiği.



Şekil 10. Katkı oranı %4 için 3D yüzey grafiği.

Çizelge 5. Boyar madde giderimi adsorpsiyon testinin model istatistikleri.

Kaynak	Standart Sapma	R <sup>2</sup>	Ayarlanmış R <sup>2</sup>
Lineer	15,61	0,3703	0,2250
İkincil derece	8,22	0,9060	0,7851
Kübik	4,41	0,9884	0,9383

Çizelge 7. Kübik modele göre ANOVA analizi.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	4973,38	13	382,57	19,71	0,0158
A-Boya konsantrasyon	753,11	1	753,11	38,80	0,0083
B-Adsorbent miktarı	197,41	1	197,41	10,17	0,0497
C-Katkı oranı	42,60	1	42,60	2,19	0,2351
AB	0,2813	1	0,2813	0,0145	0,9118
AC	87,78	1	87,78	4,52	0,1234
BC	56,60	1	56,60	2,92	0,1862
A <sup>2</sup>	66,21	1	66,21	3,41	0,1619
B <sup>2</sup>	38,30	1	38,30	1,97	0,2547
C <sup>2</sup>	1030,42	1	1030,42	53,09	0,0053
ABC	62,94	1	62,94	3,24	0,1695
Lack of Fit	58,23	1	58,23	5,82E+05	<0,0001
Hata	0,0002	2	0,0001		

Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki denklem elde edilmiştir:

$$R = + 41,52 - 19,40 A + 9,93 B - 4,61 C - 19,61 C^2$$

Modelin geçerliliğini ve anlamlılığını ifade eden korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) dikkate alınarak model kaynağı olarak "kübik" model seçilmiştir. Buna göre R<sup>2</sup> değeri %98,84 bulunmuştur. Fit istatistikleri Çizelge 6'da gösterilmiştir. Yeterli hassasiyet sinyal/gürültü oranını ölçer ve bu oranın 4'ten büyük olması istenmektedir. Bu oran 13.708 olup "kübik" modelin kullanılabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 6. Fit istatistikleri

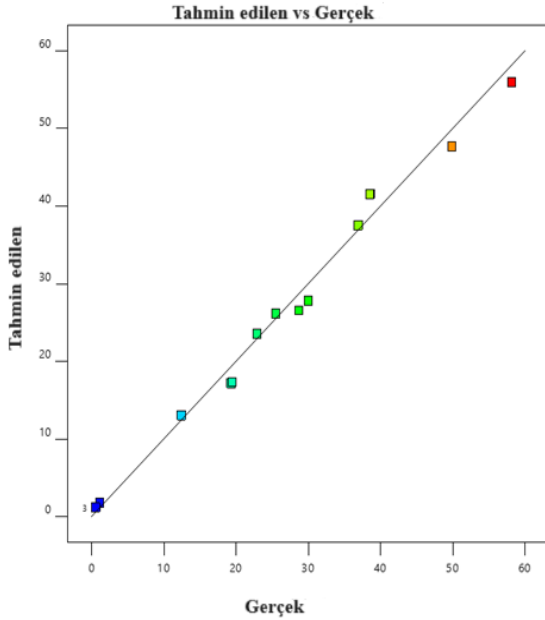
Standart Sapma	4,41	R <sup>2</sup>	0,9884
Ortalama	24,83	Ayarlanmış R <sup>2</sup>	0,9383
C.V. %	17,74	Yeterli Hassasiyet	13,7082

Kübik modele göre ANOVA analizi Çizelge 7'da gösterilmiştir. Buna göre, model F değerinin 19,71 olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu kadar büyük bir F değerinin gürültü nedeniyle oluşma ihtimali yalnızca %1,58'dir. 0,0500'den küçük P değerleri model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A, B, C<sup>2</sup> önemli model terimleridir. 0,1000'den büyük değerler model terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir. 582306,34'lük Uyum Eksikliği F değeri, Uyum Eksikliğinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir Uyum Eksikliği F değerinin gürültüden kaynaklanma ihtimali yalnızca %0,01'dir.

Bu denkleme göre boya konsantrasyonunun negatif etkisinin adsorpsiyon üzerine etkisinin oldukça büyük olduğu görülmektedir. Adsorbent miktarının ise pozitif yönde etkisinin dikkate değer olduğu görülmektedir. Katkı

oranının etkisinin ise oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Gerçek deneysel verilerin ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 11'de gösterilmiştir. Grafik, tahmin edilen verilerin gerçek deneysel verilerle birbirine oldukça yakın olduğundan dolayı gerçek ve tahmini değerlerin uyumlu olduğunu göstermektedir ve %98,84 olan R<sup>2</sup> değeri bunun kanıtıdır.



Şekil 11. Gerçek deneysel veriler vs tahmin edilen değerler grafiği.

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada boyar madde giderimi için PVDF temelli membran filtrelerin boyar madde adsorpsiyonu, deneysel tasarım metotlarından biri olan yanıt yüzey metodu ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbentlerin etkinliğini belirlemek için başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve adsorbent içindeki katkı maddesi olan doğal zeolitin (klinoptilolit) katkı oranı değiştirilerek deneysel tasarım kurularak kapsamlı bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, artan boyar madde konsantrasyonunun ayırımda negatif etki gösterirken, adsorbent miktarının pozitif etki gösterdiğini kanıtlamıştır. Klinoptilolit katkı oranı için ise en iyi sonuçlar %2 katkı oranına sahip adsorbentlerde gözlenmiştir. En fazla uzaklaştırılma litre başına 4,55 mg ile %2 katkı oranına sahip ve 0,02g adsorbentle 10mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltinde elde edilmiştir. En iyi ikinci koşul ise 10 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisinde, 0.015g ve %2 klinoptilolit katkılı adsorbent ile elde edilmiştir. Litre çözelti başına uzaklaştırılan boyar madde yaklaşık 4,07 mg'dır. Bu durumda optimum koşullar, 10 mg/L boya konsantrasyonu, 0,02 g adsorbent miktarı ve %2 katkı oranı olarak belirlenmiştir.

Boyar madde ve %2 klinoptilolit katkılı PVDF yüzeyi arasındaki etkileşimi tanımlamak ve analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışmalar Satkan (2023) ve Akdeniz (2022) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda olduğu gibi PVDF adsorbentlerin Langmuir izotermine uyumlu olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon, adsorbentlerin yüzey özellikleri ve adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Dolayısıyla Langmuir izotermine daha iyi uyum göstermesi PVDF adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını ve tek katmanlı adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileşime girmediğini göstermektedir. Dolayısıyla sonuçlar %2 klinoptilolit katkılı PVDF membranının metilen mavisinin adsorpsiyonunda etkili olduğunu göstermiştir.

#### Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

#### Yazar Katkı Beyanı

Yazar 1: Deneysel çalışma, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme  
Yazar 2: Deneysel çalışma, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme  
Yazar 3: Deneysel tasarım ve çalışma, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Denetleme/danışmanlık, Proje yönetimi

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

#### Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 123Y119 numaralı proje desteği ile gerçekleştirilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- Akdeniz, A., 2022. Boyarmadde adsorpsiyonunda polivinilden florür-grafen oksit kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 48.
- Babazadeh-Mamaqani, M., Roghani-Mamaqani, H., Alidaei-Sharif, H., & Salami-Kalajahi, M., 2023. Development of pH sensing colloidal nanoparticles and oil/water separating electrospun membranes containing oxazolidine from functional polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, **11(2)**, 685-697. <https://doi.org/10.1039/D2TC04546J>
- Badini Pourazar, M., Mohammadi, T., Jafari Nasr, M. R., Bakhtiari, O., & Javanbakht, M., 2020. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)-13X



- zeolite mixed matrix membranes for lithium ion batteries' separator with enhanced performance. *Journal of Applied Polymer Science*, **137(44)**, 49367. <https://doi.org/10.1002/app.49367>
- Chan, M. K., Tan, S. J., Yeow, A. T., Ng, S. C., & Lau, W. J., 2024. Zeolite-Based Poly (vinylidene fluoride) Ultrafiltration Membrane: Characterization and Molecular Weight Cut-Off Estimation with Support Vector Regression Modelling. *Membranes*, **14(4)**, 91. <https://doi.org/10.3390/membranes14040091>
- Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C. 2020. Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Separation and Purification Technology*, **250**, 117116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117116>
- Çatioğlu, F. N., 2019. Ultrasonik ortamda manyetik nanopartiküller kullanarak sulu çözeltiden boya giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, 72.
- Hassan, F., Mushtaq, R., Saghar, S., Younas, U., Pervaiz, M., Muteb Aljuwayid, A., ... & Sillanpaa, M., 2022. Fabrication of graphene-oxide and zeolite loaded polyvinylidene fluoride reverse osmosis membrane for saltwater remediation. *Chemosphere*, **307**, 136012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136012>
- Hosseini, S. A., Vossoughi, M., Mahmoodi, N. M., & Sadrzadeh, M., 2019. Clay-based electrospun nanofibrous membranes for colored wastewater treatment. *Applied Clay Science*, **168**, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.003>
- Kumar S, Mostafazadeh AK, Kumar LR, Tyagi RD, Drogui P, Brien E., 2022. Advancements in laundry wastewater treatment for reuse: a review. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, **57(11)**, 927-946. <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2132076>
- Li, L., Li, Y., & Yang, C., 2016. Chemical filtration of Cr (VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes. *Carbohydrate polymers*, **140**, 299-307. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.067>
- Liang, S., Qi, G., Xiao, K., Sun, J., Giannelis, E. P., Huang, X., & Elimelech, M., 2014. Organic fouling behavior of superhydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles: Implications for organic fouling in membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, **463**, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.037>
- Lopes, A. C., Ribeiro, C., Sencadas, V., Botelho, G., & Lanceros-Méndez, S., 2014. Effect of filler content on morphology and physical-chemical characteristics of poly (vinylidene fluoride)/NaY zeolite-filled membranes. *Journal of Materials Science*, **49**, 3361-3370. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8043-4>
- Manouchehri, M., Kargari, A., 2017. Water recovery from laundry wastewater by the cross flow microfiltration process: A strategy for water recycling in residential buildings. *Journal of Cleaner Production*, **168**, 227-238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.211>
- Ngulube T., Gumbo J. R., Masindi V. & Maity A., 2017. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. *Journal of Environmental Management* **191**, 35-57. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>
- Nikooe, N., & Saljoughi, E., 2017. Preparation and characterization of novel PVDF nanofiltration membranes with hydrophilic property for filtration of dye aqueous solution. *Applied Surface Science*, **413**, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.029>
- Patel, R. V., Raj, G. B., Chaubey, S., & Yadav, A., 2022. Investigation on the feasibility of recycled polyvinylidene difluoride polymer from used membranes for removal of methylene blue: experimental and DFT studies. *Water Science and Technology*, **86(1)**, 194-210. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.193>
- Puszka, A., Kneć, M., Franus, W., Podkościelna, B., 2023. Preparation and Thermo-Mechanical Characteristics of Composites Based on Epoxy Resin with Kaolinite and Clinoptilolite. *Polymers* **15(8)**, 1898. <https://doi.org/10.3390/polym15081898>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, **177(1-3)**, 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Satkan, M., 2023. Döplanmış polibenzoksazol (PBO) ve grafen katkılı pvdf nanofiberin sulu çözeltilerde boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 69.
- Türkyılmaz, A., 2018. Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **20(2)**, 413-424.
- Vecino X., Devesa-Rey R., Cruz J. M. & Moldes A. B., 2015. Study of the physical properties of calcium alginate hydrogel beads containing vineyard pruning waste for dye removal. *Carbohydrate Polymers*, **115**, 129-138. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.088>
- Xu, C., Huang, W., Lu, X., Yan, D., Chen, S., & Huang, H., 2012. Preparation of PVDF porous membranes by using PVDF-g-PVP powder as an additive and their antifouling property. *Radiation Physics and Chemistry*, **81(11)**, 1763-1769. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.07.001>
- Zhang D., Dai F., Zhang P., An Z., Zhao Y. & Chen L., 2019. The photodegradation of methylene blue in water

with PVDF/GO/ZnO composite membrane. *Materials Science and Engineering*, **96**, 684–692.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.049>