KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi, 29(3), 2026
Araştırma Makalesi

KSU J Eng Sci, 29(3), 2026
Research Article

Kahramanmaras Sutcu Imam University
Journal of Engineering Sciences

Geliş Tarihi : 11.03.2026
Kabul Tarihi : 15.05.2026

Received Date : 11.03.2026
Accepted Date : 15.05.2026

NAPROKSEN GİDERİMİ İÇİN ETKİLİ BİR ADSORBENT OLARAK $NiCo_2O_4$ NANOÇUBUKLARI/KÜMES HAYVANI GÜBRESİNDEN TÜRETİLMİŞ BİYOKÖMÜR KOMPOZİTİNİN SENTEZİ

SYNTHESIS OF $NiCo_2O_4$ NANORODS/POULTRY DUNG-DERIVED BIOCHAR COMPOSITE AS EFFICIENT ADSORBENT FOR NAPROXEN REMOVAL

Şakir YILMAZ[1,2,*] (ORCID: 0000-0001-9797-0959)

[1]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Şakir YILMAZ, sakiryilmaz@yyu.edu.tr

ÖZET

Naproksen (NPX), ağrı, iltihap ve ateş tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir ilaçtır. Bununla birlikte, yüksek kullanımı ve standart atık su arıtma süreçlerindeki uzun süreli etkileri, su kaynaklarına karışmasına neden olmakta ve bu da etkili uzaklaştırma yöntemlerinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, kümes hayvanı gübresinden elde edilen biyokömür üzerinde büyütülmüş $NiCo_2O_4$ nanoçubukları ($NiCo_2O_4$/BC) kullanılarak sulu ortamlardan NPX adsorpsiyonu değerlendirilmektedir. Hazırlanan malzeme, FTIR, SEM-EDX, BET ve XRD dâhil olmak üzere analitik teknikler kullanılarak karakterize edildi. NPX adsorpsiyon parametreleri, cevap yüzey yöntemi (CYY) ile optimize edildi. pH, NPX konsantrasyonu (C_o), adsorpsiyon süresi ve adsorbent miktarının NPX adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileri, CYY'de merkezi bileşik tasarım (MKT) kullanılarak değerlendirilmiştir. ANOVA sonuçları, elde edilen ikinci dereceden modelin gerçek ve tahmini veriler arasında iyi bir uyum gösterdiğini doğruladı. Deneysel çalışmalar, pH = 3,95, C_o = 12,98 mg/L ve adsorbent miktarı = 1,85 g/L değerlerinde 117,32 dakika sonra %99,3 oranında NPX gideriminin sağlandığını gösterdi. Adsorpsiyon izoterminin ve kinetik çalışmaların uyumu, adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve sözde ikinci dereceden kinetik modeline uyduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, sentezlenen $NiCo_2O_4$/BC malzemesinin, farmasötik kirleticilerle kirlenmiş atık suların giderilmesi için etkili ve sürdürülebilir bir adsorbent olarak potansiyelini vurgulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, biyokömür, naproksen, $NiCo_2O_4$, cevap yüzey yöntemi.

ABSTRACT

Naproxen (NPX) is a common medicine for treating pain, inflammation, and fever. However, its high use and long-lasting effects during standard wastewater treatment processes mean that it ends up in bodies of water, which shows how important it is to have effective removal methods. The current work evaluates the naproxen (NPX) adsorption from aqueous environments using $NiCo_2O_4$ nanorods grown on poultry dung derived biochar ($NiCo_2O_4$/BC). The prepared material was characterized using analytical techniques, including FTIR, SEM-EDX, BET, and XRD. NPX adsorption parameters were optimized by the response surface methodology (RSM). The effects of pH, NPX concentration (C_o), and adsorption time, and adsorbent amount on NPX adsorption process were evaluated by using the central composite design (CCD) in RSM. ANOVA results confirmed that the obtained quadratic model showed good agreement between the actual and estimated data. The experimental experiments showed that NPX removal of 99.3% was achieved after 117.32 min with pH = 3.95, C_o = 12.98 mg/L, and adsorbent amount = 1.85 g/L. The fitting of the adsorption isotherm and kinetic studies revealed that the adsorption process followed to Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models. These findings highlight the potential of the synthesized $NiCo_2O_4$/BC material as an effective and sustainable adsorbent for the removal of wastewater contaminated with pharmaceutical pollutants.

Keywords: Adsorption, biochar, naproxen, $NiCo_2O_4$, response surface methodology.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0).

GİRİŞ

İlaç bileşikleri, günümüzde dünya çapında artmakta olan atık sulardaki toksik maddelerin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Çevreye salınan ilaç atıkları hem insanlar hem de su yaşamı için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. İlaçlar genellikle insan metabolizması yan ürünleri veya kullanılmamış ilaçların belediye atıksu arıtma tesislerinden, ilaç endüstrilerinden arıtılmamış atık suların deşarj edilmesiyle ortamı kirletmektedir (Huaccallo-Aguilar vd., 2019; Karami vd., 2020). Günümüzde, artan sentetik kimyasalların aşırı kullanımı ve bu tehlikeli kirleticilerin doğal su kaynaklarında yaygın olarak bulunması, en kritik küresel gündem maddesi olmaya devam etmektedir. Güçlü ağrı kesici, ateş düşürücü ve antiinflamatuar özellikleri nedeniyle, steroid olmayan antiinflamatuar ilaçlar son birkaç on yılda iltihaplı hastalıkların ve ateşli durumların tedavisinde küresel bir temel taşı haline gelmiştir. Naproksen (NPX), yaygın olarak kullanılan bir ilaçtır ve çeşitli su kütlelerinde sıklıkla tespit edilmiştir. Sudaki NPX kalıntıları µg/L ile ng/L arasında değişmektedir ve su ekosistemlerine sürekli deşarjı nedeniyle çeşitli olumsuz etkilere neden olabilir (Huang vd., 2026; Kurczewska vd., 2026). Dolayısıyla, sulu NPX kirliliğine karşı son derece etkili bir azaltma stratejisi geliştirmek zorunludur.

NPX gibi farmasötik ilaçları sulu ortamlardan gidermek için filtrasyon, membran ayırma, biyolojik arıtma ve adsorpsiyon gibi çeşitli arıtma teknolojileri araştırılmıştır. Bu teknolojiler arasında, adsorpsiyon, toksik yan ürünler üretmeden mikro kirleticileri giderebilen basit, düşük maliyetli ve etkili bir teknik olarak kabul edilir (Keramatzadeh vd., 2025). Kimyasal bileşim ve fiziksel form bakımından farklılık gösteren çok çeşitli malzemeler adsorbent olarak kullanılmaktadır. Diğer farmasötik kirleticilere benzer şekilde, NPX için kullanılan adsorbentler, hem geleneksel hem de geleneksel olmayan türleri kapsayan önemli bir çeşitlilik göstermektedir (Keramatzadeh vd., 2025; Kurczewska vd., 2026). Çeşitli adsorbentler arasında, biyokütlenin piroliziyle üretilen karbonlu bir malzeme olan biyokömür, yüksek özgül yüzey alanı, bol miktarda fonksiyonel grubu, düşük üretim maliyeti nedeniyle çevresel uygulamalarda kaynak geri dönüşümü için verimli ve uygun bir adsorbent olarak önemli ilgi görmüştür. Biyokömürler, hayvan gübresi, tarımsal atıklar, gıda atıkları vb. içeren biyokütlenin pirolizi yoluyla oluşan karbonca zengin malzemelerdir (Hafshejani & Saeidinia, 2025). Biyokömürler, ilaçlar, organik kirleticiler ve ağır metaller gibi kirleticilerin giderilmesi için atık su iyileştirme alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, saf biyokömür, sınırlı yüzey fonksiyonel grupları, düşük iyon değişim ve adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle genellikle nispeten düşük adsorpsiyon verimliliği sergiler. Bu nedenle, sulu ortamlardan kirleticilerin giderim performansını geliştirmek için modifiye edilmiş ve fonksiyonelleştirilmiş malzemelerin hazırlanması zorunlu hale gelmiştir (N. Gao vd., 2022; Hamid vd., 2026). Hidroksitler, oksitler, sülfitler, fosfitler, tellüritler ve selenitler gibi geçiş metali bazlı bileşikler, adsorpsiyon uygulamaları için umut vadeden malzemeler olarak geniş çapta kabul görmektedir. Bunlar arasında, spinel oksitler (AB_2O_4), bileşim mühendisliği, değerlik durumu modülasyonu, morfolojik kontrol ve kristal yapı düzenlemesi sayesinde umut vadeden adsorbentler olarak öne çıkmıştır (Liao vd., 2026). Co_3O_4, $FeCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $MgCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ ve Fe_3O_4 gibi çeşitli spinel yapılar mevcuttur. Bunlar arasında nikel kobaltit ($NiCo_2O_4$) hem Ni iyonlarının hem de Co iyonlarının +2 ve +3 değerlik durumlarının bir karışımını sergilediği bir spinel yapıya sahiptir. $NiCo_2O_4$, düşük toksisite, maliyet etkinliği, malzemenin çevre dostu doğası, sentez kolaylığı ve olağanüstü kapasitif performansı nedeniyle çeşitli ikili metal oksitler arasında en iyisi olarak kabul edilir. Bu özellikler, $NiCo_2O_4$'ü endüstriyel uygulamalar için yüksek performanslı malzemeler geliştirmek için güçlü bir aday haline getirir (H. Gao vd., 2025; Kaur vd., 2024).

Cevap yüzeyi yöntemi (CYY), özellikle değişkenler arasında karmaşık etkileşimler içeren sistemlerde, proses optimizasyonu ve model geliştirme için yaygın olarak kullanılan istatistiksel ve matematiksel bir araçtır. Gerekli deney sayısını azaltır, optimizasyonu hızlandırır, parametreler arasındaki etkileşim etkilerini ortaya çıkarır ve genel deney maliyetlerini düşürür (Akin vd., 2026). CYY, deneysel tasarım, matematiksel modelleme ve istatistiksel analizi entegre eden bir optimizasyon tekniğidir ve merkezi kompozit tasarım (MKT) yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. CYY, az sayıda deneyle doğru sonuçlar elde edebilme özelliğine sahiptir ve araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Jing vd., 2026; Masoumi vd., 2025). CYY'ye dayalı deneysel tasarımlar, istatistiksel analitik optimizasyon yaklaşımlarında yaygın olarak kullanılmasının nedeni gerekli deney sayısının azaltılması, laboratuvarda önemli ölçüde daha az iş yükü ve daha düşük reaktif tüketimi yer almasıdır. Ek olarak, CYY, geleneksel yönteme göre uygulanması daha kolay ve daha uygun maliyetlidir Araştırma yaparken, deneysel tasarımların kullanılması, çeşitli unsurların istatistiksel önemini ve etkileyen değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendiren matematiksel modellerin oluşturulmasında yardımcı olur (Alwi vd., 2026).

Bu çalışmada, kümes hayvanı gübresinden biyokömür elde edilmiş ve elde edilen biyokömür yüzeyi üzerinde $NiCo_2O_4$ nanoçubukları büyütülerek ($NiCo_2O_4$/BC) NPX giderimi için kompozit bir malzeme sentezlenmiştir. NPX

adsorpsiyonu CYY ile analiz edilmiş ve adsorpsiyon parametrelerinin NPX adsorpsiyonu üzerindeki etkileri MKT ile modellenmiş ve optimize edilmiştir. Hazırlanan kompozit malzeme FTIR, SEM-EDX, BET ve XRD analizleri kullanarak değerlendirilmiştir. Ayrıca izoterm ve kinetik veriler de sunularak NPX adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Malzemeler

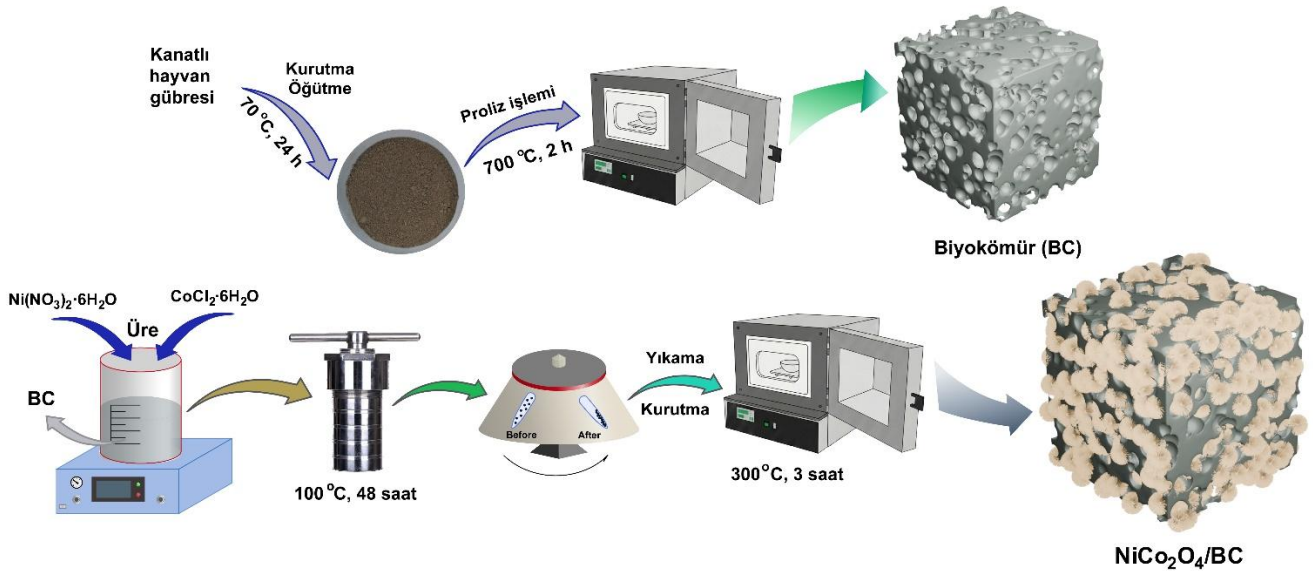
Bu çalışmada; Naproksen (NPX, Sigma), hidroklorik asit (HCl, Carlo Erba), sodyum hidroksit (NaOH, Sigma), nikel(II) nitrat heksahidrat ($Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Carlo Erba), kobalt(II) klorür heksahidrat ($CoCl_2{\cdot}6H_2O$, Sigma), üre (Sigma) ve etanol (Honeywell) malzemeleri kullanılmıştır.

Biyokömür (BC) Sentezi

Biyokömür (BC) üretiminde kullanılan kanatlı hayvan gübresi, Türkiye'nin Van ilindeki yerel bir hayvancılık tesisinden temin edilmiştir. Öncelikle, gübreler 70 °C'de 24 saat kurutulmuş, ardından havanla öğütülmüş ve elenmiştir. Daha sonra, malzeme sürekli argon akışı altında bir fırında 700 °C'de 2 saat süreyle piroliz edilmiştir.

$NiCo_2O_4$/BC Sentezi

İlk olarak, 0.2 g BC 15 dakika boyunca 35 mL'lik saf su içerisinde dispers edildi. Ardından, 1 mmol $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 2 mmol $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ ve 6 mmol üre (1:2:6) ilave edilerek 2 saat boyunca karışması sağlandı. Daha sonra, elde edilen karışım, 100 mL'lik Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı ve 100 °C'de 48 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğuduktan sonra, çökelti toplandı, santrifüjleme yoluyla birkaç kez deiyonize su ve etanol ile yıkandı ve daha sonra vakumlu fırında 80 °C'de 24 saat kurutuldu. Daha sonra, hazırlanan numuneler 300 °C'de 3 saat süreyle kalsine edildi. Hazırlanan malzemeler şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan Malzemelerin Şematik Gösterimi

NPX Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen malzemenin sulu çözeltilerinden NPX giderme yeteneğini değerlendirmek için, adsorpsiyon testleri yapıldı. Deneyler, 25 mL'lik şişelerde gerçekleştirildi. NPX stok çözeltisi, NPX'in ultra saf suda çözünmesiyle hazırlandı ve istenilen konsantrasyonlar bu stok çözeltisinin seyreltilmesiyle elde edildi. Tüm deneyler, sürekli dönme hareketi altında olan bir inkübatör içinde gerçekleştirildi. Daha sonra numuneler, 0,45 µm'lik bir şırınga filtresinden geçirildikten sonra, numunelerde kalan NPX konsantrasyonu, 230 nm maksimum dalga boyunda UV-Vis Spektrofotometre (Genesys 10S model) kullanılarak belirlendi. NPX'in giderilmesi için adsorpsiyon koşulları Tablo 1'de sunulmuştur. NPX adsorpsiyon kapasitesi (q_t) ve uzaklaştırma yüzdesi (%) aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_t \ mg/g = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$NPX\ giderimi\ \% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Burada C_o ve C_t (mg/L) sırasıyla başlangıç NPX ve kalan NPX konsantrasyonlarını ifade eder. m, $NiCo_2O_4$/BC'nin kütlesidir. q_t (mg/g), t anındaki adsorpsiyon kapasitesidir. V (mL) ise çözelti hacmidir.

Deneysel Tasarım

Adsorpsiyon deneyleri, CYY'deki MKT ile tasarlanmış ve optimize edilmiştir. MKT, tam karesel modelleri uyarlayabilmesi, faktör etkileşimini verimli bir şekilde inceleyebilmesi, doğrusal olmayan ilişkileri değerlendirebilmesi, sağlam tahmin gücüne sahip olması ve faktöriyel tasarımlar üzerine inşa edilebilmesi nedeniyle tercih edilmiştir. NPX adsorpsiyon verimliliği üzerindeki pH, başlangıç NPX konsantrasyonu (C_o, mg/L), adsorpsiyon süresi (dakika) ve adsorbent miktarının (g/L) etkilerini değerlendirmek dört bağımsız adsorpsiyon parametresi MKT ile incelenmiştir. Deneysel tasarım Tablo 1'de sunulmuştur. Deneysel tasarım MKT tarafından 30 rastgele denemeden oluşmuştur. Faktöriyel noktalar için *+1* (en yüksek) ve *-1* (en düşük), merkez noktalar için *0* (orta nokta) olarak kodlanmıştır. Optimizasyon deneylerinden elde edilen yanıtlar, MKT aşamasında matematiksel modellerle ilgili seçilen değişkenlerle ilgili olabilir. Aşağıda ampirik ikinci dereceden polinomlar için bir model verilmiştir:

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

Burada y tahmin edilen yanıt, x_i ve x_j kodlanmış bağımsız faktörlerdir. β_{ij}, β_{ii}, β_i ve β_0 sırasıyla etkileşim, ikinci dereceden, doğrusal ve sabit katsayılar olarak tanımlanır. Ek olarak, istatistiksel geçerliliği değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. CYY'de, daha yüksek dereceli terimlerin önemini doğrulamak, modelin yeterliliğini doğrulamak, açıklanan varyansı belirtmek ve modelin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek için *p*-değeri (<0,05) ve regresyon katsayısı (R^2) gibi ANOVA istatistiksel göstergeleri kullanılarak değerlendirildi.

Karakterizasyon Teknikleri

Malzemelerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları, Nicolet S10 model (Thermo Scientific) spektrometresi kullanılarak elde edildi. Sentezlenen malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey analiz cihazı (TriStar II Micro-meritics) kullanılarak elde edildi. Zeiss GeminiSEM cihazı ve enerji dağılımlı X-ışını analizörü (EDX) kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri elde edildi. Numunelerin kristal yapısını karakterize etmek için Cu-Kα radyasyonlu X-ışını kırınımı (XRD, PANalytical) kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyon Sonuçları

Hazırlanan malzemelerin yüzey fonksiyonel grupları, FTIR analizi ile karakterize edilmiştir (Şekil 2a). BC'nin FTIR analizinden, 3221,45 cm^{-1}'deki geniş bant, -OH gerilme titreşimlerine veya adsorbe edilmiş su moleküllerine atfedilir (Baek vd., 2026). 2944,73 cm^{-1} ve 2887,12 cm^{-1} aralığındaki alifatik CH gerilme titreşimlerinin varlığı önemli derecede grafitizasyon gösteren gözenekli yapıların varlığını doğrulamaktadır (Chisté vd., 2024). 1800-1600 cm^{-1} civarındaki pikler, ketonlar, aldehitler veya karboksilik asitler gibi karbonil içeren bileşiklerin varlığını gösterir (Chisté vd., 2025). 1406,63 cm^{-1}, 872,37 cm^{-1} ve 714,88 cm^{-1}'deki tepe noktaları $CaCO_3$'e atfedilir (Jin vd., 2025). 1025,43 cm^{-1}'deki tepe noktası, C-O gerilme titreşimine, 600-675 cm^{-1} arasındaki tepe noktaları ise, karbon halkasındaki C-H bağlarına atfedilmiştir (Saqib Rashid vd., 2022). Diğer taraftan, $NiCo_2O_4$/BC'nin FTIR analizi incelendiğinde, 3266,26 cm^{-1}'de gözlemlenen tepe noktası, serbest OH^- iyonunun gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. Ayrıca, metalik oksijen bağının titreşim tepe noktaları, sırasıyla Ni-O ve Co-O'ya karşılık gelen yaklaşık 560 cm^{-1} ve 652,33 cm^{-1}'de görünür ve bu da metal oksitlerin başarılı bir şekilde hazırlandığını gösterir (Christopher & Karuppiah, 2026).

Sentezlenen malzemelerin kristal fazı ve yapısı XRD ile karakterize edildi (Şekil 2b). BC'nin XRD diyagramında, kümes hayvanı gübresinin inorganik bileşenlerinden kaynaklanan mineral fazlara ait birkaç kırınım piki gözlenmiştir. Nispeten geniş arka plan ayrıca BC'nin yapısının kısmen amorf doğasını da göstermektedir. 26.47°, 29,46°, 39,42°, 43.21°, 44,76° ve 67,42°'de BC'nin kristal fazından kaynaklanan çeşitli pikler göstermiştir. 26,47°, 53,88°, 55,85° ve 59,94°'deki sinyaller BC'nin sırasıyla (006), (012), (108) ve (109) karbon düzlemlerine karşılık gelmektedir. 22,98°, 29,42°, 37,34°, 39,42°, 47,5° ve 48,57°'deki tepe noktaları, BC'deki $CaCO_3$ kristal yapısının (012), (104),

(110), (113), (202), (018) ve (116) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Pan vd., 2024). BC'deki SiO_2'ye ait tepeler 20,79°, 27,85°, 44,96°, 50,13°, 64,14° ve 67,42°'de gözlemlenmiştir (Fang vd., 2022). 43,24°, 61,15° ve 74,40°'deki tepeler ise BC'deki MgO'in kırınım piklerini sergilemektedir (Hamdy vd., 2016). BC'nin üzerinde $NiCo_2O_4$ büyütüldükten sonra ise 18,78°, 31,16°, 36,62°, 38,52° ve 44,49°'de nikel kobalt oksit için karakteristik pikler gözlemlendi (Nukunudompanich vd., 2026). Ayrıca, $NiCo_2O_4$ için 55,55°, 59,16° ve 64,94°'de sırasıyla (422), (511) ve (440) düzlemlerine denk gelen kristal düzlemleri gözlemlenmiştir (Han vd., 2026). BC ve $NiCo_2O_4$'e karşılık gelen karakteristik piklerin çoğu $NiCo_2O_4$/BC malzemesinin XRD spektrumunda yer almaktadır. Bu pikler belirgin şekildedir ve bu da malzemenin başarılı bir şekilde hazırlandığını doğrulamaktadır.

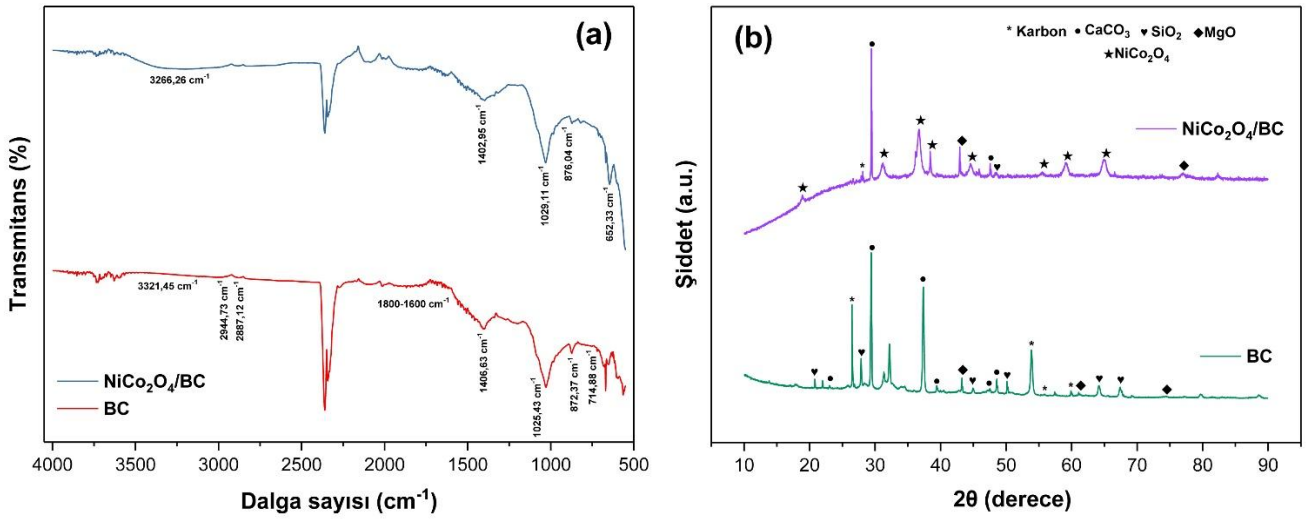
Tablo 1. NPX Adsorpsiyonuna İlişkin MKT-CYY Matrisi: Değişkenler, Seviyeler ve Yanıtlar

Parametreler	**Birim**	**Kod**	**Seviyeler**		
			-1	0	1
pH	-	A	2	5	8
C_o	mg/L	B	5	17,5	30
Adsorpsiyon süresi	dakika	C	30	90	150
Adsorbent miktarı	g/L	D	0,5	1,75	3

No	A	B	C	D	**NPX adsorpsiyon verimliliği (%)**
1	2	30	30	3	65,90
2	5	17,5	90	3	98,2
3	5	17,5	90	1,75	93,65
4	5	17,5	90	1,75	93,46
5	2	5	30	3	83,66
6	5	17,5	90	1,75	93,32
7	5	17,5	90	1,75	93,54
8	8	5	30	3	52,54
9	5	17,5	30	1,75	75,75
10	2	17,5	90	1,75	92,43
11	5	17,5	90	0,5	80,29
12	2	30	150	3	94,71
13	5	17,5	150	1,75	92,83
14	2	5	150	0,5	82,08
15	5	17,5	90	1,75	93,37
16	8	5	150	3	77,02
17	5	17,5	90	1,75	93,77
18	5	5	90	1,75	92,02
19	5	30	90	1,75	79,83
20	2	30	30	0,5	53,95
21	2	5	150	3	97,30
22	8	30	150	0,5	50,69
23	8	5	150	0,5	62,96
24	8	5	30	0,5	48,02
25	2	5	30	0,5	67,40
26	8	30	30	3	49,73
27	8	30	150	3	76,73
28	2	30	150	0,5	65,27
29	8	30	30	0,5	35,73
30	8	17,5	90	1,75	73,09

BC ve $NiCo_2O_4$/BC'nin yapısını ve morfolojisini anlamak için SEM analizleri yapılmıştır. Kümes hayvanı gübresinden elde edilen BC, farklı boyutlarda gözenekler içeren gözenekli bir yüzey yapısı sergilemiştir (Şekil 3a ve b). Bu gözenekli yapı, spesifik yüzey alanını artırarak adsorpsiyon için daha fazla aktif bölge sağlamaktadır. Diğer taraftan, $NiCo_2O_4$/BC malzemesinin, Şekil 3d ve e'de görüldüğü üzere düzgün çubuk benzeri yapılara sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çubuk benzeri morfoloji, aktif fazın homojen dağılımını destekleyerek kirletici moleküller ile temasın artmasına ve adsorpsiyon performansının iyileşmesine katkı sağlayabilir. Hazırlanan malzemelerin element bileşimini incelemek için numuneler EDX analizi ile gerçekleştirildi. Şekil 3c'den, BC'nin EDX analizinden, C, O,

N, Mg, Si, P, K, Cl ve Ca elementleri tespit edilmiştir. $NiCo_2O_4$/BC'nin EDX analizinde ise, bazı majör pikler kaybolmuş ve sentezden sonra Ni ve Co yeni elementler tespit edilmiştir (Şekil 3f). Bu durum $NiCo_2O_4$'ün BC üzerinde başarılı şekilde büyütüldüğünü göstermektedir. $NiCo_2O_4$/BC'nin haritalaması incelendiğinde (Şekil 3) ise, BC üzerinde $NiCo_2O_4$'ün homojen bir şekilde dağılmış olduğu görülmektedir. SEM, EDX ve element haritalama sonuçları, $NiCo_2O_4$/BC'de C, O, Co ve Ni elementlerinin bulunduğunu ve homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



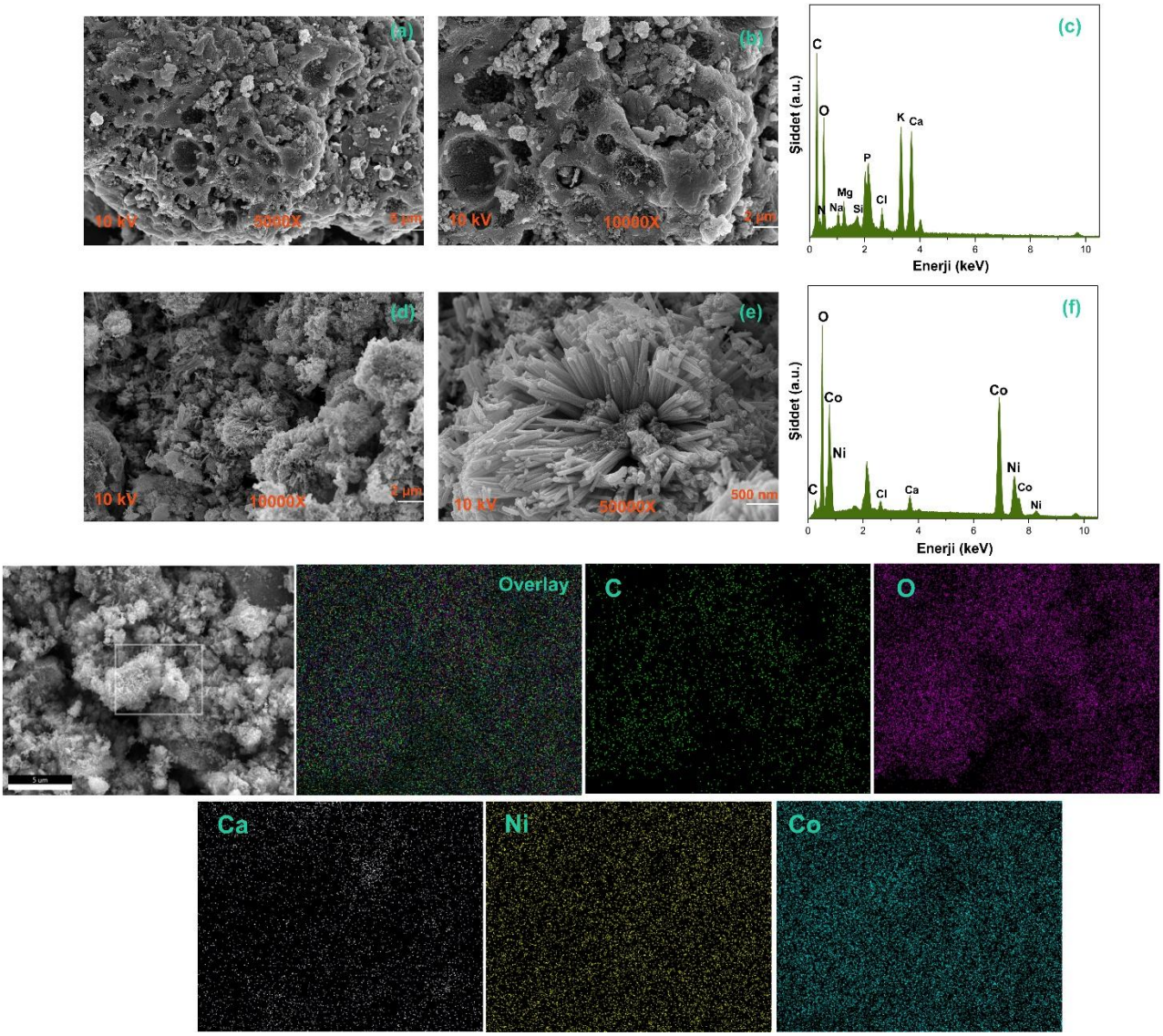
Şekil 2. Sentezlenen Malzemelerin (a) FTIR ve (b) XRD Analizleri

BC ve $NiCo_2O_4$/BC numuneleri için BET N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği Şekil 4'de verilmiştir. Tüm örnekler, mezogözenekli malzemelerin tipik özelliği olan tip IV izotermleri ve tip H3 histerezis eğrileri sergilemiştir (Qian vd., 2025). $NiCo_2O_4$/BC'nin BET yüzey alanı 75,96 m^2/g'ye kadar ulaşmaktadır, bu değer, BC'nin (16,61 m^2/g) yüzey alanından çok daha büyüktür. $NiCo_2O_4$/BC'nin yüksek alanı, NPX adsorpsiyonunu artırmaya elverişli yüksek bir yüzey kullanılabilirliğine işaret etmektedir. Hesaplanan ortalama gözenek boyutları BC ve $NiCo_2O_4$/BC için sırasıyla 16,41 nm ve 13,47 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler, sentezlenen numunenin mezogözenekli bir malzeme olarak oluştuğunu doğrulamıştır. BC ve $NiCo_2O_4$/BC numunelerinin BET ortalama gözenek hacmi sırasıyla 0,062 cm^3/g ve 0,371 cm^3/g olarak bulunmuştur (Tablo 2). BC üzerine $NiCo_2O_4$ ile büyütüldükten sonra, kompozit malzeme daha büyük bir yüzey alanı ve daha büyük bir gözenek hacmi sergilemiştir.

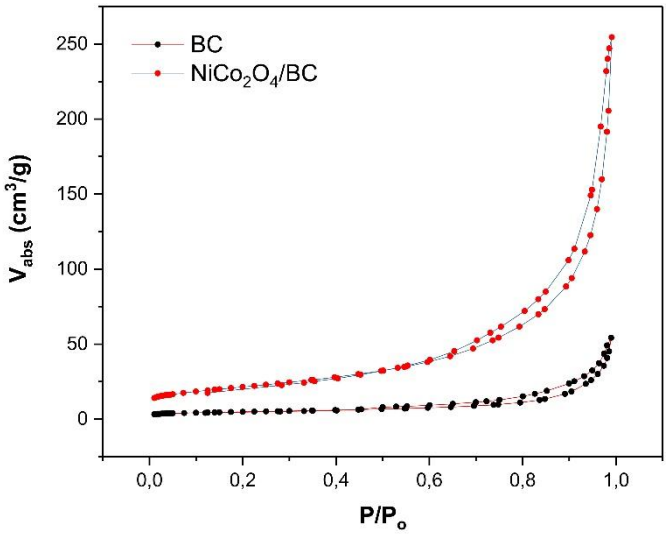
CYY Sonuçları ve Optimizasyon

MKT tarafından önerilen *30* deneyin amacı, dört parametrenin bireysel ve birleşik etkilerini ve maksimum NPX giderimini analiz etmektir. Tablo 1 eşleşen cevaplar ile birlikte MKT deneysel matrisini göstermektedir. Önerilen ikinci dereceden modelin istatistiksel anlamı ANOVA kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen ANOVA tablosu (Tablo 3), modelin sonuçlarını özetlemektedir. Model genel olarak istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$), bu da değişkenlerin yanıt üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, NPX giderimi için R^2 değeri (0,99) son derece yüksektir ve bu da oluşturulan modelin uygulanabilirliğini ve yeterliliğini göstermektedir. Aşağıdaki polinom model denklemi, bağımsız değişkenler ile NPX uzaklaştırılması arasındaki istatistiksel ilişkiyi temsil etmektedir:

$$\begin{aligned} NPX\ giderimi\ \% = {} & +42.86983+6.53160[\mathrm{pH}]+0.47720[C_o]+0.44940[\text{adsorpsiyon süresi}] \\ & +9.32060[\text{adsorbent miktarı}]+0.038106[\mathrm{pH}][C_o]+4.52431E\text{-}003[\mathrm{pH}][\text{adsorpsiyon süresi}] \\ & -0.23617[\mathrm{pH}][\text{adsorbent miktarı}]+1.20472E\text{-}003[C_o][\text{adsorpsiyon süresi}] \\ & +0.12593[C_o][\text{adsorbent miktarı}]+0.031608[\text{adsorpsiyon süresi}][\text{adsorbent miktarı}] \\ & -1.04532[\mathrm{pH}]^2-0.039944[C_o]^2-2.18869E-003[\text{adsorpsiyon süresi}]^2 \\ & -1.87200[\text{adsorbent miktarı}]^2 \end{aligned} \quad (4)$$



Şekil 3. Farklı Büyütme Oranlarında (a, b) BC'nin ve (d, e) $NiCo_2O_4$/BC'nin SEM Görüntüleri ile (c) BC ve (f) $NiCo_2O_4$/BC'nin EDX Analizi ve $NiCo_2O_4$/BC'nin Elementel Haritalaması



Şekil 4. Hazırlanan Malzemelerin N_2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri

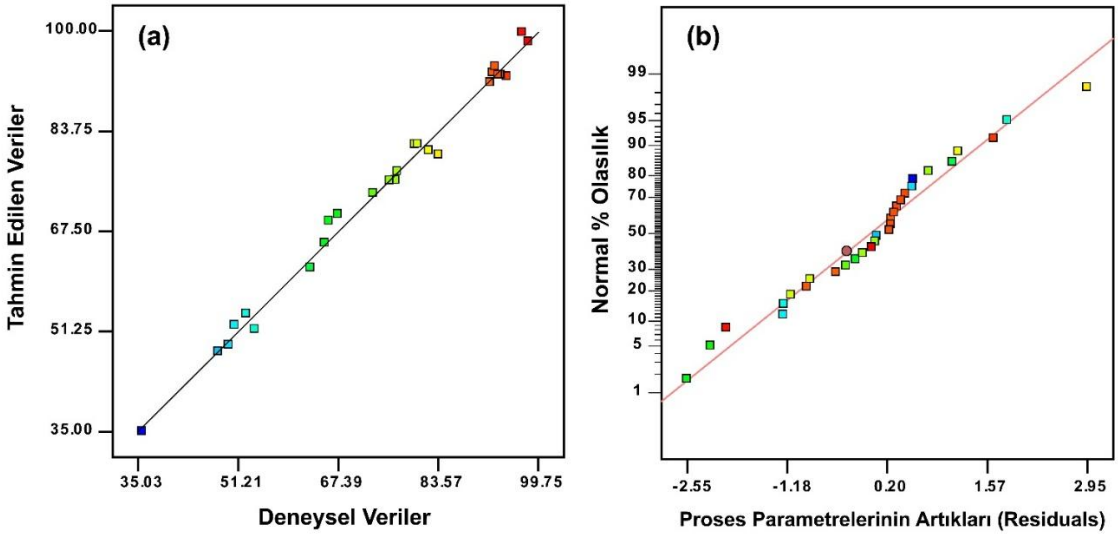
Tablo 2. BET Analiz Sonuçları

Malzeme	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm^3/g)
BC	16,61	16,41	0,062
$NiCo_2O_4$/BC	75,96	13,47	0,371

Tablo 3. ANOVA Sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	*F*-değeri	*p*-değeri	
Model	9216,17	14	658,30	139,02	< 0,0001	Önemli
A	1722,56	1	1722,56	363,78	< 0,0001	
B	453,37	1	453,37	95,74	< 0,0001	
C	1545,78	1	1545,78	326,44	< 0,0001	
D	1238,65	1	1238,65	261,58	< 0,0001	
AB	32,67	1	32,67	6,90	0,0191	
AC	10,61	1	10,61	2,24	0,1551	
AD	12,55	1	12,55	2,65	0,1244	
BC	13,06	1	13,06	2,76	0,1175	
BD	61,95	1	61,95	13,08	0,0025	
CD	89,92	1	89,92	18,99	0,0006	
A^2	229,32	1	229,32	48,43	< 0,0001	
B^2	100,92	1	100,92	21,31	0,0003	
C^2	160,85	1	160,85	33,97	< 0,0001	
D^2	22,17	1	22,17	4,68	0,0470	
R^2=0.9924						

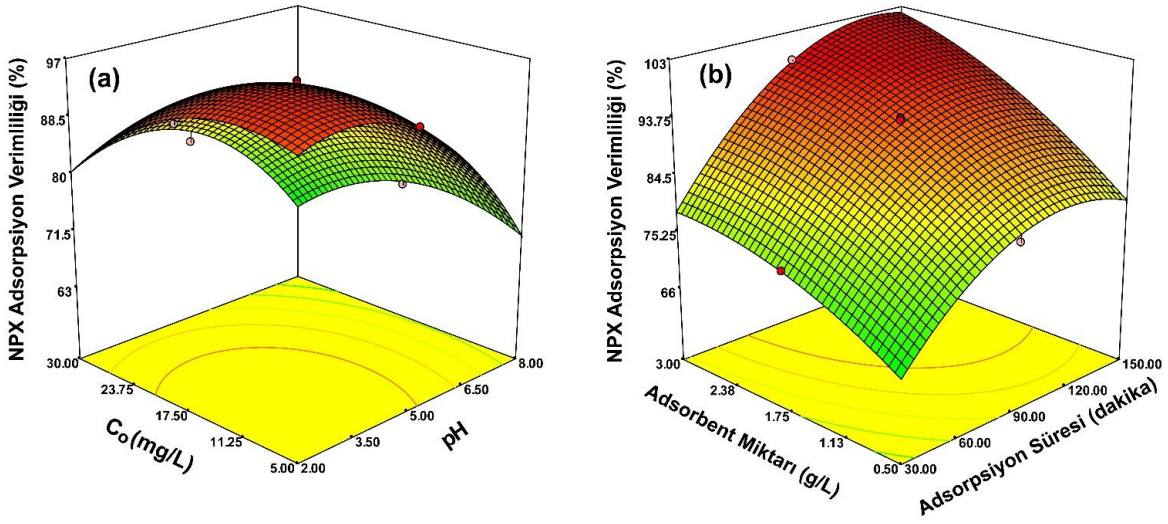
$NiCo_2O_4$/BC ile NPX adsorpsiyonu için tahmin edilen ve deneysel sonuçlar Şekil 5a'da gösterilmiştir. Bu bulgular, deneysel değerlerin tahmin edilen değerlerle yakından eşleşmesi nedeniyle modelin NPX adsorpsiyon sürecini tahmin etmek için kullanılabileceğini göstermiştir. Regresyon modelinin iyi bir uyum gösterdiği, tahmin edilen değerlerin gerçek veri setlerinden küçük sapmalarıyla gösterilmiştir. Kalıntıların normal olasılık grafiği ise Şekil 5b'de verilmiştir. Şekil 5b'den, kalıntıların düz bir çizgi etrafında dağıldığı görülmektedir. Bu istatistiksel analiz, modelin uygulanabilir olduğunu göstermektedir. ANOVA sonuçlarına ve Şekil 5'e göre, önerilen modelin sistem için geçerli olduğu söylenebilir.



Şekil 5. (a) NPX Adsorpsiyonu İçin Elde Edilen Tahmini ve Gerçek Değerlerin Grafiği ve (b) Normal Olasılık Grafiği

Başlangıç pH değerinin NPX adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 2-8 pH aralığında değerlendirilmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon verimliliğinin çözeltinin pH değerinden etkilendiğini açıkça göstermektedir (Şekil 6a). NPX, karboksil fonksiyonel grubunun varlığı nedeniyle zayıf bir asit (pKa 4,15) olarak sınıflandırılır. pH 4,15 değerinde, NPX'in nötr ve protonlanmış formları eşit oranlarda bulunur. pH arttıkça, deprotonlanmış anyonik form (COO^-) giderek daha baskın hale gelir (Njaramba vd., 2023). Diğer taraftan, malzemenin yüzey yükü, sıfır yük noktası (PZC) yöntemine göre belirlenmiştir (Mall vd., 2006). $NiCo_2O_4$/BC'in pH_{PZC} değeri 4,58 olarak bulunmuştur. Buna göre, çözeltinin pH değeri sıfır yük noktasından düşük olduğunda ($pH < pH_{PZC}$), sistemin yüzeyi net pozitif bir yük kazanır. Tersine, pH değerleri pH_{PZC}'nin üzerinde olduğunda ($pH > pH_{PZC}$), yüzey ağırlıklı olarak negatif yüklü hale gelir (Rangasamy vd., 2026). Test edilen pH değerleri altında, $NiCo_2O_4$/BC ile NPX'in en yüksek oranda giderimi yaklaşık pH değeri 3.9'da gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, deney çözeltisinin pH değeri pKa değerinden küçük veya eşit olduğunda NPX molekülleri nötr hale gelmesi ve $NiCo_2O_4$/BC'nin yüzeyinin pozitif yüklü olmasıdır. Bu durum van der Waals etkileşimi ve hidrojen bağı yoluyla $NiCo_2O_4$/BC ile NPX adsorpsiyonunun artması gerçekleşir (Zare & Mehrabani-Zeinabad, 2022). Bunun aksine, daha yüksek pH değerlerinde, yani çözeltinin pH'ı pKa'dan büyük olduğunda, NPX adsorpsiyonu desteklenmedi ve bu durum NPX'in deprotonasyonuna bağlanabilir. Şekil 6a'da gösterildiği gibi, NPX'in adsorpsiyon verimliliği 5-30 mg/L başlangıç NPX konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Başlangıç NPX konsantrasyonunun (C_o), NPX adsorpsiyonu üzerinde belirgin bir etkisi olduğu görülmektedir. NPX adsorpsiyon verimliliğindeki artış, 5 mg/L'den yaklaşık 13 mg/L'ye kadar artan C_o ile birlikte artmıştır. Daha sonra, NPX adsorpsiyon verimi yüksek C_o seviyelerinde kademeli olarak azalmıştır. Düşük NPX konsantrasyonlarında, NPX adsorpsiyon verimliliğindeki artış, aktif bölgelerin bolluğundan kaynaklanabilir (Mohammadi vd., 2018). Daha sonra, $NiCo_2O_4$/BC yüzeyindeki mevcut bölgeler, C_o arttıkça NPX molekülleriyle giderek daha fazla doygun hale gelmiş ve yaklaşık 13 mg/L'de dengeye ulaşmıştır.

Adsorbent olarak kullanılan $NiCo_2O_4$/BC'nin NPX adsorpsiyonu üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak amacıyla, adsorbent dozu 0,5 ile 3 g/L aralığında incelenmiştir (Şekil 6b). $NiCo_2O_4$/BC'in NPX giderme verimliliği, adsorbent dozunun artmasıyla belirgin şekilde arttı. $NiCo_2O_4$/BC konsantrasyonu 0,5 g/L'den yaklaşık 1,8 g/L'ye yükseltildiğinde, NPX adsorpsiyon verimliliği de keskin bir şekilde artmıştır. Bu davranış, artan adsorbent dozu daha fazla yüzey alanı ve aktif bağlanma bölgesi sağlayarak daha fazla NPX madde alımını artırır (Bhattacharya vd., 2021). NPX'in $NiCo_2O_4$/BC kompozitine adsorpsiyonu üzerindeki temas süresinin etkisini değerlendirmek için 30-150 dakika aralığında deneyler yapılmıştır. Şekil 6b'de gösterildiği gibi, adsorpsiyon 30 dakikadan yaklaşık 115 dakikaya kadar hızla gerçekleşti ve NPX'in %80'inden fazlası giderilmiştir. Denge yaklaşık 115 dakika içinde sağlandı ve C_o arttıkça adsorpsiyon verimliliği azaldı. Başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon verimliliği, adsorbent yüzeyindeki mevcut aktif bölgelerin bolluğuna bağlanırken, daha sonraki yavaşlama zamanla bölge doygunluğunu yansıtmaktadır (Kurczewska vd., 2026).



Şekil 6. NPX Adsorpsiyonu İçin 3 Boyutlu Cevap Yüzey Grafikleri: (a) C_o ve pH ile (b) Adsorbent Miktarı ve Adsorpsiyon Süresinin NPX Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri

Bu çalışmanın amaçlarından biri, NPX'in maksimum orandauzaklaştırılmasını sağlamak için C_o, pH, adsorpsiyon süresi ve adsorbent miktarı gibi bağımsız parametrelerin etkisini araştırmaktı. Bunu başarmak için, sayısal optimizasyon yönteminde tüm parametre değerlerinin "aralık içinde" ve cevabın "maksimum" olduğu optimizasyon

prosedürü seçildi. Gerçekleştirilen deneyler aracılığıyla MKT optimizasyonu tarafından mükemmel sonuçlar veren bir dizi parametre kombinasyonu önerildi. Optimizasyon aşamasında, *0* (olumsuz cevap) ile *1* (olumlu cevap) arasında değişen arzu edilebilirlik fonksiyonu, hem bağımsız parametreler hem de cevap için istenen hedefi belirlemek için kullanılan sayısal bir araçtır. Program tarafından en iyi arzu edilebilirlik fonksiyonunun seçilmesiyle, $NiCo_2O_4$/BC ile NPX'in adsorpsiyon verimliliği için en uygun koşullar belirlendi. Optimum noktalar şu şekilde belirlendi: pH 3,95, C_o 12,98 mg/L, adsorpsiyon süresi 117,32 dakika ve adsorbent dozu 1,85 g/L. Belirlenen optimum koşullarında, NPX'in maksimum adsorpsiyon verimliliği %99,302 olarak bulundu ve genel arzu edilebilirlik değeri 1 olarak belirlendi. Önerilen modelin doğrulanması, bağımsız parametreleri elde edilen optimum noktalarda tutularak gerçekleştirildi ve NPX'in adsorpsiyon verimliliği deneysel olarak %98,47 olarak belirlendi. Deneysel ve tahmin edilen sonuçlar arasındaki ihmal edilebilir fark, önerilen modelin kabul edilebilir olduğunu gösterdi. Tablo 4, bu çalışmada farklı malzemelerle NPX'in giderim performansına ilişkin sonuçların karşılaştırmasını göstermektedir. Bu sonuçlar, hazırlanan malzemenin sulu ortamlardan NPX adsorpsiyonunda önemli bir performansa sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 4. Farklı Malzemelerle NPX Giderim Performansının Karşılaştırılması

Malzeme	pH	C_o (mg/L)	Adsorbent Dozu (g/L)	NPX Giderimi (%)	q_{max} (mg/g)	Referans
Fe_3O_4-P4VP	5	15	1,75	92,42	92,7	(Tavani vd., 2026)
Gel-1.0MOF-Sep	5,8	20	1	89,7	8,515	(Njaramba vd., 2023)
Activated rice straw biochar	4	10	2,8	97,4	3,61	(Bhattacharya vd., 2021)
Ag-RGO film	4,5	98,7	20,2 mg	92,62	229,65	(Mondal vd., 2020)
Fe_3O_4/MWCNTs	5	10	1	82	-	(Huaccallo-Aguilar vd., 2019)
$NiCo_2O_4$/BC	3,95	12,98	1,85	99,302	6,967	Bu Çalışma

Adsorpsiyon Kinetiği ve İzotermi

$NiCo_2O_4$/BC kompozit malzemesi ile NPZ adsorpsiyonunun kinetiğini değerlendirmek için sözde birinci dereceden (PFO) (Eşitlik 5) ve sözde ikinci dereceden (PSO) (Eşitlik 6) kinetik modeller uygulandı.

$$q_t = (q_e - e^{-k_1 t}) \tag{5}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{6}$$

Burada q_t (mg/g) ve q_e (mg/g), sırasıyla herhangi bir t anında ve denge durumunda $NiCo_2O_4$/BC üzerine adsorbe edilen NPX miktarını ifade eder. k_1 (min^{-1}) ve k_2 (g/mg min) ise sırasıyla PFO ve PSO hız sabitleridir. Çeşitli zaman aralıklarında NPX'in adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğriler Şekil 7a'de gösterilmiştir. Her model için hesaplanan kinetik parametreler ise Tablo 5'te verilmiştir. Gözlemlenen verilerden, modellerin R^2 değerleri, PSO modelinin (R^2 0,99) $NiCo_2O_4$/BC ile NPX'in adsorpsiyonunu tanımlamak için daha uygun olduğunu göstermiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin kimyasal etkileşimler (kemisorpsiyon) tarafından kontrol edildiğini ve adsorpsiyon hızının aktif bölgeler ile NPX molekülleri arasındaki etkileşimlere bağlı olduğunu göstermektedir.

İzotermler, adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için önemli verilerdir. Bu çalışmada, $NiCo_2O_4$/BC ile NPX'in adsorpsiyon davranışını aydınlatmak için Langmuir (Eşitlik 7), Freundlich (Eşitlik 8) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) (Eşitlik 9) izotermleri kullanılmıştır. Doğrusal olmayan izoterm modeline ait uyumlar Şekil 7b'de gösterilmiştir. Elde edilen izoterm parametreleri ise Tablo 6'da verilmiştir.

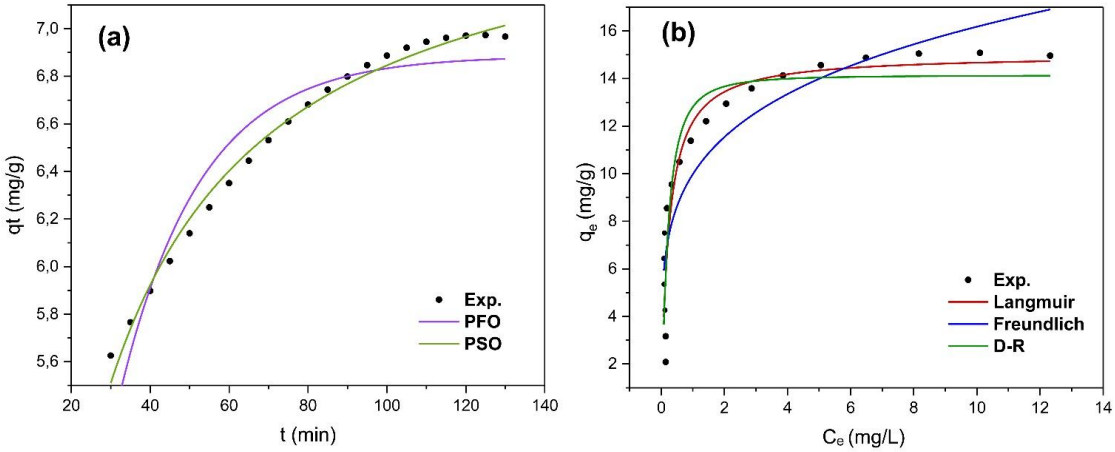
$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{8}$$

$$q_e = q_m e^{-B_D (RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2} \tag{9}$$

Burada q_e (mg/g) ve C_e (mg/L) sırasıyla NPX'in denge adsorpsiyon kapasitesi ve denge konsantrasyonudur. q_{max} (mg/g) ve K_L (L/mg) ise sırasıyla NPX'in maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve Langmuir denge sabitidir.

K_f (L/g) Freundlich adsorpsiyon denge sabitidir ve n adsorpsiyon yoğunluğunun değeridir. q_m (mg/g), D-R adsorpsiyon kapasitesidir; B_D (mol^2/j^2), ortalama adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabittir. T (K) ve R sırasıyla çözelti sıcaklığı ve gaz sabitidir (8,314 J/mol K). Langmuir modeli, Freundlich ve D-R izotermlerine göre daha yüksek bir R^2 değerine sahip olması nedeniyle, denge adsorpsiyon verilerine en iyi uyumu sağlar. Sonuçlar NPX adsorpsiyonunun tek katmanlı bir adsorpsiyon sistemi olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir. 1/n değeri 0 ile 1 aralığında olduğunda adsorpsiyon süreci elverişlidir. 1/n değeri 0,21 olup, $NiCo_2O_4$/BC ile NPX'in adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. $NiCo_2O_4$/BC ile NPX'in Adsorpsiyonu için (a) Kinetik ve (b) İzoterm Model Grafikleri

Tablo 5. NPX Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Parametreler

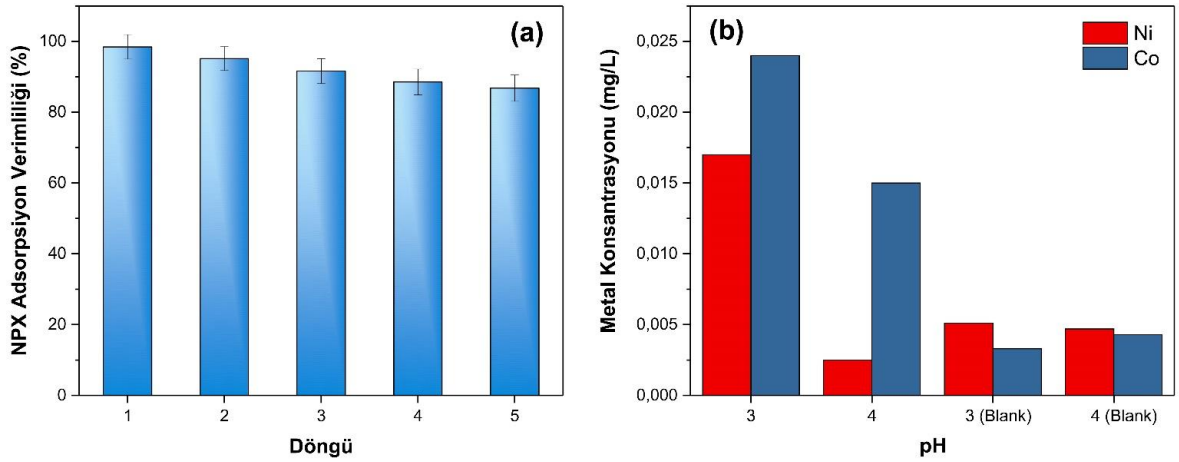
PFO	PSO
q_e 6,885	q_e 7,639
k_1 0,0488	k_2 0,0113
R^2 0,91	R^2 0,99

Tablo 6. İzoterm Modellerinin Sonuçları

Langmuir	Freundlich	D-R
q_{max} 15,01 mg/g	n 4,76	q_m 14,14 mg/g
K_L 4,28 L/mg	K_f 9,97 L/g	B_D 3,36E-08 mol^2/j^2
R^2 0,88	R^2 0,82	R^2 0,86

Rejenerasyon Çalışmaları

Rejenerasyon çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin verimliliği için çok önemlidir. Pratik uygulama açısından bakıldığında, adsorbentin yeniden kullanılabilirliği, bir malzemenin endüstriyel uygulanabilirliğini ve maliyet etkinliğini değerlendirmede kilit bir parametredir. Şekil 8a'da gösterildiği gibi, $NiCo_2O_4$/BC için elde edilen optimum koşullarda rejenerasyon verimliliğini incelemek için beş adsorpsiyon-desorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. Her döngü tamamlandıktan sonra, $NiCo_2O_4$/BC çözeltiden süzüldü, birkaç kez 0,1 NaOH + etanol ile durulandı ve bir sonraki döngü için kurutuldu. Daha sonra, $NiCo_2O_4$/BC, optimize edilmiş adsorpsiyon noktaları altında NPX giderme performansı için yeniden kullanıldı. $NiCo_2O_4$/BC'nin NPX için giderme performansı her döngüde biraz azaldı, ancak beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü boyunca mükemmel adsorpsiyon performansını korudu. Bu, $NiCo_2O_4$/BC'nin en az beş döngü boyunca NPX giderimi için iyi bir rejenerasyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, $NiCo_2O_4$/BC'nin rejenere edilebileceğini ve NPX adsorpsiyonu için yeniden kullanılabileceğini göstermiştir. Diğer taraftan NPX için elde edilen optimum adsorpsiyon koşullarında ve asidik koşullar (pH 3-4) altında $NiCo_2O_4$/BC kompozitinden Ni ve Co iyonlarının potansiyel geri salınması araştırıldı (Şekil 8b). Adsorpsiyon deneylerinden sonra, çözeltideki Ni ve Co iyonlarının kalıntı konsantrasyonları AAS kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, metal iyonu salınımının ihmal edilebilir (<0,05 mg/L) olduğunu göstererek kompozitin yapısal stabilitesini ve atık su arıtma uygulamaları için uygunluğunu doğrulamıştır. Ayrıca, adsorpsiyon ve olası metal çözünmesi arasında ayrım yapmak için kontrol deneyleri (NPX içermeyen) yapılmıştır. Sonuçlar, gözlemlenen uzaklaştırma verimliliğinin öncelikle metal sızıntısından ziyade adsorpsiyondan kaynaklandığını doğrulamıştır.



Şekil 8. (a) $NiCo_2O_4$/BC'nin Rejenerasyonu ve (b) $NiCo_2O_4$/BC Kompozitinden Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Salınımı

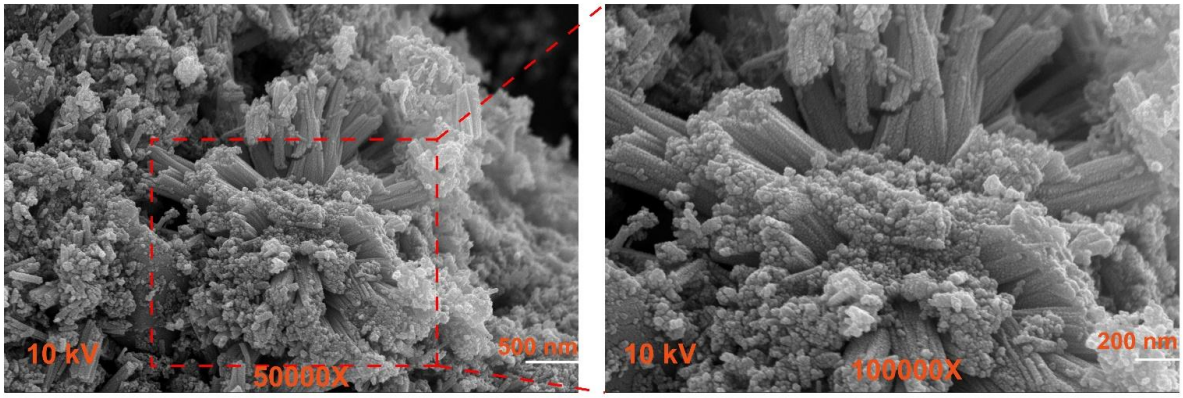
Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon mekanizması, adsorbent ile NPX arasındaki etkileşimlerin aydınlatılmasında önemli bir faktördür. Adsorpsiyon süreci birçok faktörden etkilenir ve çeşitli olası yollar tahmin edilebilir. Hidrojen bağı, elektrostatik etkileşim, gözenek difüzyonu ve yüzey kompleksleşmesi, $NiCo_2O_4$/BC kullanılarak sulu ortamlardan NPX'in adsorpsiyonu için olası yollar olabilir. NPX $NiCo_2O_4$/BC kompoziti üzerine adsorpsiyon davranışı, çözelti pH'ı, adsorbatın pKa değeri ve adsorban yüzeyinin pH_{PZC} değerinden büyük ölçüde etkilenmiştir. NPX'in pKa değeri 4,15 olup, bu değerin altındaki pH değerlerinde molekülün ağırlıklı olarak nötr formda bulunduğunu ve daha yüksek pH seviyelerinde negatif yüklü (NPX^-) hale geldiğini göstermektedir. Optimum adsorpsiyon pH'ı 3,95 olarak belirlenmiştir; bu değer pKa değerinden biraz daha düşüktür. Bu koşullar altında, NPX molekülleri esas olarak moleküler formda bulunur ve elektrostatik olmayan etkileşimler yoluyla adsorpsiyonu destekler. Ayrıca, $NiCo_2O_4$/BC kompozitinin pH_{PZC} değeri 4,58 olarak bulunmuştur; bu da adsorbent yüzeyinin bu değerin altındaki pH değerlerinde pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, optimum pH'da, adsorbentin pozitif yüklü yüzeyi, elektrostatik çekim ve yüzey kompleksleşmesi yoluyla NPX molekülleriyle etkili bir şekilde etkileşime girebilir. $NiCo_2O_4$/BC genellikle -OH olarak sınıflandırılır. NPX'in karbonil oksijeni ile yüzey hidroksilleri arasında hidrojen bağı oluşabilir (Yu vd., 2019). Ayrıca NPX'in karboksilat grubu ile adsorbentin yüzeyinde bulunan metal merkezine koordinasyon yaparak da bağlanabilir (Nazir vd., 2020). Ayrıca, $NiCo_2O_4$/BC kompozitinin geliştirilmiş gözenekli yapısı, NPX moleküllerinin gözeneklerine yayılmasına olanak tanıyarak gözenek difüzyon mekanizması yoluyla adsorpsiyonu teşvik eder. Şekil 9'da NPX adsorpsiyonundan sonra $NiCo_2O_4$/BC'nin SEM görüntüsü verilmektedir. Görüntü incelendiğinde NPX'in gözeneklere dolduğu açıkça görülmektedir. SEM görüntüsünden (Şekil 9), malzemenin NPX adsorpsiyonundan sonra homojen dağılımını koruduğu görülmektedir; ancak adsorbent üzerindeki hafif değişiklikler, NPX'in adsorbentin yüzeyine adsorbe edildiğini göstermektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir öncü madde olarak kümes hayvanı gübresinden elde edilen biyokömür kullanılarak $NiCo_2O_4$/BC'nin sulu ortamlardan NPX'in adsorpsiyon performansı araştırılmıştır. Ayrıca, NPX'in adsorpsiyon verimliliğinin pH, C_o, adsorpsiyon süresi ve adosrbent dozu gibi adsorpsiyon parametrelerinden nasıl etkilendiğini optimize etmek ve modellemek için CYY'ye dayalı bir MKT yaklaşımı uygulandı. MKT sonuçlarından, önerilen ikinci dereceden modelin NPX adsorpsiyon sistemi üzerinde istatistiksel olarak yeterli olduğu bulunmuştur ($p < 0,0001$). MKT'nin sonuçlarına göre, NPX'in maksimum düzeyde (%99,302) giderilmesi açısından optimum koşullar olarak 3,95 pH, 12,95 mg/L C_o, 117,32 dakika adsorpsiyon süresi ve 1,85 g/L adsorbent dozu tahmin edilmiştir. Kinetik sonuçlar, NPX'in adsorpsiyon verimliliği için adsorpsiyon verilerine PSO kinetik modelinin yüksek R^2 değerleriyle ($R^2 = 0,99$) tatmin edici şekilde uyduğunu göstermiştir. İzoterm çalışmaları, NPX adsorpsiyon verilerinin en yüksek R^2 değerleriyle Langmuir izoterm modeliyle iyi bir şekilde tanımlanabileceğini göstermiştir. Rejenerasyon testleri, $NiCo_2O_4$/BC'nin beş döngüden sonra yüksek bir uzaklaştırma verimliliğini koruduğunu göstererek yapısal stabilitesini ve pratik uygulanabilirliğini doğrulamıştır. Elde edilen bulgular, deneysel tasarım aracı olarak CYY'nin, optimum koşulları belirlemek ve adsorpsiyon sistemini modellemek için faydalı bir

teknik olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, $NiCo_2O_4$/BC'nin sulu ortamlardan NPX adsorpsiyon performansı için etkili bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Kümes hayvanı gübresinin öncü madde olarak kullanılması, adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra atık değerlendirmesine katkıda bulunur ve geleneksel adsorbentlere çevre dostu bir alternatif sunar. Ticari aktif karbonlarla karşılaştırıldığında, önerilen malzeme tarımsal atıkları işlevsel bir adsorbente dönüştürerek sürdürülebilir bir yol sağlar. Gelecekteki çalışmalar, geliştirilen adsorbentin karmaşık matrislere sahip gerçek atık su sistemlerindeki performansını değerlendirmeye ve pratik uygulanabilirliğini daha da doğrulamaya odaklanmalıdır.



Şekil 9. NPX Adsorpsiyonundan Sonra $NiCo_2O_4$/BC'nin Farklı Büyütmelerdeki SEM Görüntüsü

Yapay Zekâ Katkı Beyanı

Bu makale tamamen herhangi bir yapay zeka aracının yardımı olmadan yazılmış, düzenlenmiş, analiz edilmiş ve hazırlanmıştır. Metin, veri analizi ve şekiller dahil tüm içeriğin yalnızca yazarlar tarafından oluşturulduğunu beyan ederim.

KAYNAKLAR

Akin, E., Gharibzahedi, S. M. T., & Altintas, Z. (2026). Chitosan-conjugated polyethersulfone membranes with epitope-imprinted polymers for hepatitis A virus adsorption: Filtration optimization, kinetic modeling, and structural characterization. *Separation and Purification Technology, 389*, 136590. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.136590

Alwi, M. A. M., Ahmad, M. N., Kayed, S. F., Dzulkifli, N. N., Samah, M. A. A., Pauzi, H., & Normaya, E. (2026). Structural elucidation of a novel dual-substituted thiosemicarbazone scaffold as an efficient copper corrosion inhibitor: Insights from RSM, XPS, and DFT–Fukui analyses. *Journal of Molecular Structure, 1356*, 145021. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.145021

Baek, G.-I., Hong, S.-H., Lee, C.-G., & Park, S.-J. (2026). Simultaneous removal of phosphate and chromate using Fe-impregnated cattle manure biochar. *Water, Air, & Soil Pollution, 237*(8), 454. doi:10.1007/s11270-026-09179-9

Bhattacharya, S., Das, P., Bhowal, A., & Saha, A. (2021). Thermal, Chemical and ultrasonic assisted synthesis of carbonized Biochar and its application for reducing Naproxen: Batch and Fixed bed study and subsequent optimization with response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). *Surfaces and Interfaces, 26*, 101378. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101378

Chisté, L., Melo, L. C. A., Jindo, K., & Silva, C. A. (2024). Biochar-boron composites: synthesis, properties and agronomic effectiveness for eucalyptus seedlings. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 11*(1), 154. doi:10.1186/s40538-024-00645-2

Chisté, L., Silva, C. A., Rabêlo, F. H. S., Jindo, K., & Melo, L. C. A. (2025). Evaluating copper-doped biochar composites for improving wheat nutrition and growth in oxisols. *Agronomy, 15*(1), 144.

Christopher, I. F. F., & Karuppiah, A. (2026). Enhanced electrochemical energy storage performance of SiO_2-$NiCo_2O_4$ nanocomposites and their potential use as effective adsorbents for methylene blue. *Brazilian Journal of Physics, 56*(2), 89. doi:10.1007/s13538-026-02032-8

Fang, S., Huang, X., Xie, S., Du, J., Zhu, J., Wang, K., Zhuang, Q., & Huang, X. (2022). Removal of chromium (VI) by a magnetic nanoscale zerovalent iron–assisted chicken manure-derived biochar: Adsorption behavior and synergetic mechanism. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, *10*. doi:10.3389/fbioe.2022.935525

Gao, H., Li, X., & Ma, Y. (2025). Nickel cobaltate/nickel cobalt layered double hydroxide composites as electrodes for asymmetric flexible supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, *695*, 137802. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137802

Gao, N., Du, W., Zhang, M., Ling, G., & Zhang, P. (2022). Chitosan-modified biochar: Preparation, modifications, mechanisms and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *209*, 31-49. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.006

Hafshejani, L. D., & Saeidinia, M. (2025). Integrating chemical modification pathways and machine learning for optimization of nitrate removal by rapeseed (Brassica napus L.) biochar. *Scientific Reports*, *16*(1), 447. doi:10.1038/s41598-025-29743-3

Hamdy, M. S., Awwad, N. S., & Alshahrani, A. M. (2016). Mesoporous magnesia: Synthesis, characterization, adsorption behavior and cytotoxic activity. *Materials & Design*, *110*, 503-509. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.027

Hamid, Y., Lin, Q., Rashid, M. S., Usman, M., Chen, Y., Ali, E. F., Abdelrahman, H., Ahmed, T., Shaheen, S. M., Lee, S. S., & Yang, X. (2026). Fe-and Mg-functionalized chicken manure biochar immobilized Cd, Cr, and Pb in aged soil and decreased their leaching into groundwater. *Groundwater for Sustainable Development*, *32*, 101568. doi:https://doi.org/10.1016/j.gsd.2025.101568

Han, X., Shan, Y., Zhao, H., Guo, J., Fu, Y., Zhao, Y., & Wang, H. (2026). Oxygen vacancy-engineered $NiCo_2O_4$ nanorods/coconut shell biochar hybrids for highly sensitive and selective Pb2 + electrochemical detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *446*, 138656. doi:https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.138656

Huaccallo-Aguilar, Y., Álvarez-Torrellas, S., Larriba, M., Águeda, V. I., Delgado, J. A., Ovejero, G., & García, J. (2019). Optimization parameters, kinetics, and mechanism of naproxen removal by catalytic wet peroxide oxidation with a hybrid iron-based magnetic catalyst. *Catalysts*, *9*(3), 287. doi:https://doi.org/10.3390/catal9030287

Huang, J., Zhong, J., Yao, R., Zhong, X., Xue, Q., Yu, X., Liang, Q., Zhong, K., Tu, N., & Sun, J. (2026). Enhanced peroxymonosulfate activation through visible-light-responsive ultrathin phosphorus–iron-codoped g-C_3N_4 nanosheets for efficient naproxen degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *701*, 138667. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.138667

Jin, J., Li, H., Liu, C., & Liang, X. (2025). Investigations on the nano manure-originated biochar in reducing phosphorus leaching potential from vegetable soils: An evidence of colloidal phosphorus variation. *Environmental Research*, *286*, 122806. doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.122806

Jing, Q., Wang, X., Wang, B., Xie, W., Feng, X., & Ren, Z. (2026). In-Depth Analysis of Humic Acid Involvement and Impact in the ElimiNation of Cr(VI) from Groundwater by SA/NZVI-rGO Gel Beads and Its Optimization via Response Surface Methodology. *Water, Air, & Soil Pollution*, *237*(10), 563. doi:10.1007/s11270-026-09116-w

Karami, A., Sabouni, R., & Ghommem, M. (2020). Experimental investigation of competitive co-adsorption of naproxen and diclofenac from water by an aluminum-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Liquids*, *305*, 112808. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112808

Kaur, M., Chand, P., Anand, H., & Aarti. (2024). Fabrication of asymmetric supercapacitor device with $NiCo_2O_4$@reduced graphene oxide nanocomposites. *Electrochimica Acta*, *507*, 145118. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145118

Keramatzadeh, M., Ehteshami, M., & Takdastan, A. (2025). Efficient removal of 2,4-D using NaOH-activated date seed Biochar with adsorption behavior, kinetic and isotherm modeling, and process optimization. *Scientific Reports*, *16*(1), 581. doi:10.1038/s41598-025-30144-9

Kurczewska, J., Buła, W., & Cegłowski, M. (2026). Alginate/PEI-based molecularly imprinted polymer composite beads dually crosslinked with CaSO4 and FeCl3 for selective naproxen adsorption. *Separation and Purification Technology*, *390*, 137011. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2026.137011

Liao, Y., Xie, J., Sun, L., Huang, Z., Li, J., Liu, F., & Li, Y. (2026). Lanthanide-tuned electronic modulation in rare earth-doped $NiCo_2O_4$/CP (RE=La, Ce, Pr, Gd) nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta, 551*, 148151. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2026.148151

Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A., & Mishra, I. M. (2006). Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 278*(1), 175-187. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.017

Masoumi, H., Ghaemi, A., Zareei, P., & Hemmati, A. (2025). Study of CO2 capture by synthesized composite and modelling with machine learning and response surface methodology. *Scientific Reports, 16*(1), 981. doi:10.1038/s41598-025-30592-3

Mohammadi, H., Bina, B., & Ebrahimi, A. (2018). A novel three-dimensional electro-Fenton system and its application for degradation of anti-inflammatory pharmaceuticals: Modeling and degradation pathways. *Process Safety and Environmental Protection, 117*, 200-213. doi:https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.001

Mondal, S., Patel, S., & Majumder, S. K. (2020). Bio-extract assisted in-situ green synthesis of Ag-RGO nanocomposite film for enhanced naproxen removal. *Korean Journal of Chemical Engineering, 37*(2), 274-289. doi:10.1007/s11814-019-0435-3

Nazir, M. A., Khan, N. A., Cheng, C., Shah, S. S. A., Najam, T., Arshad, M., Sharif, A., Akhtar, S., & Rehman, A. u. (2020). Surface induced growth of ZIF-67 at Co-layered double hydroxide: Removal of methylene blue and methyl orange from water. *Applied Clay Science, 190*, 105564. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105564

Njaramba, L. K., Kim, M., Yea, Y., Yoon, Y., & Park, C. M. (2023). Efficient adsorption of naproxen and ibuprofen by gelatin/zirconium-based metal–organic framework/sepiolite aerogels via synergistic mechanisms. *Chemical Engineering Journal, 452*, 139426. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139426

Nukunudompanich, M., Nachaithong, T., Phumuen, P., Wannabut, W., Kunbuala, N., Nijpanich, S., Pattarith, K., & Areerob, Y. (2026). Remodelling hierarchical $NiCo_2O_4$@ZnS nanorods with multi-walled carbon nanotubes as a counter electrode for dye-sensitized solar cell applications. *Scientific Reports, 16*(1), 6869. doi:10.1038/s41598-026-38255-7

Pan, T., Jiang, J., Li, Y., Zhong, T., Wang, H., Pu, C., & Jin, P. (2024). Preparation and characterization of calcite/biochar composites fabricated by co-pyrolysis technique. *International Journal of Electrochemical Science, 19*(5), 100554. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100554

Qian, H., Zhang, k., He, Y., Hou, Q., Xie, C., Lai, R., Yu, G., Xia, T., Bai, X., Xie, H., & Ju, M. (2025). Engineering crystal plane of $NiCo_2O_4$ to regulate oxygen vacancies and acid sites for alkali-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Green Energy & Environment, 10*(4), 756-765. doi:https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.05.002

Rangasamy, G., Rathi, B. S., Kumar, K. S., Murugeshwari, S., Lalitha, S. M., & Kumar, P. S. (2026). Hydrothermal carbonization derived hydrochar from industrial waste as an efficient adsorbent for toxic dye removal and process optimization. *Scientific Reports, 16*(1), 3280. doi:10.1038/s41598-025-29923-1

Saqib Rashid, M., Liu, G., Yousaf, B., Song, Y., Ahmed, R., Rehman, A., Arif, M., Irshad, S., & Cheema, A. I. (2022). Efficacy of rice husk biochar and compost amendments on the translocation, bioavailability, and heavy metals speciation in contaminated soil: Role of free radical production in maize (*Zea mays* L.). *Journal of Cleaner Production, 330*, 129805. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129805

Tavani, S. M., Rafiee, M., Rezaei, S. J. T., & Dehghanifard, E. (2026). Paramagnetic polymer-based nanoadsorbent for efficient removal of ibuprofen and naproxen: Modeling through RSM and Taguchi methods. *Desalination and Water Treatment, 326*, 101717. doi:https://doi.org/10.1016/j.dwt.2026.101717

Yu, C., Bahashi, J., & Bi, E. (2019). Mechanisms and quantification of adsorption of three anti-inflammatory pharmaceuticals onto goethite with/without surface-bound organic acids. *Chemosphere, 222*, 593-602. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.155

Zare, M. H., & Mehrabani-Zeinabad, A. (2022). Photocatalytic activity of ZrO_2/TiO_2/Fe_3O_4 ternary nanocomposite for the degradation of naproxen: characterization and optimization using response surface methodology. *Scientific Reports, 12*(1), 10388. doi:10.1038/s41598-022-14676-y