



## KOLEMANİT DESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ

Mehtap ERŞAN<sup>1</sup> , Ülker Aşlı GÜLER<sup>2\*</sup> , Hatice DOĞAN<sup>3</sup> , Batoul SARRAJ<sup>4</sup> 

<sup>1,3</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

<sup>2,4</sup>Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

### ÖZET

Bu çalışmada, kolemanit destekli nZVI (K-nZVI) kullanılarak metilen mavisinin adsorpsiyon prosesiyle giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada öncelikle kolemanit destekli nZVI sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni materyal ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimini etkileyen çözelti pH değeri, K-nZV miktarı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi adsorpsiyon parametrelerinde çalışılmıştır. Metilen mavisinin K-nZVI ile adsorpsiyonunun, Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetiğe daha uygun olduğu belirlenmiştir. Minitab 18 (trial) deneysel regresyon analizinin sonuçlarına bakılarak verilerin optimizasyonu desteklenmiştir. Maksimum adsorpsiyon giderim verimi pH 4'te 5 g/L K-nZVI miktarı ile 120 dk temas süresi sonunda %90,78 olarak elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen optimum koşullarda gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu yapılan renk giderim çalışmasında da %94,48 oranında bir giderim verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak K-nZVI'nın metilen mavisi gibi katyonik boyaların gideriminde yeni ekonomik bir adsorbent olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, nZVI, Kolemanit, Metilen mavisi

## REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING COLEMANITE SUPPORTED NZVI

### ABSTRACT

In this study, removal of methylene blue by adsorption process was investigated by using colemanite supported nZVI (K-nZVI). Colemanite supported nZVI was synthesized in the study. Adsorption parameters such as solution pH, K-nZV content, contact time, temperature and initial dye concentration, which affect methylene blue removal from aqueous solutions, were studied with this synthesized new material. Adsorption of methylene blue with K-nZVI was found to be more suitable for Freundlich isotherm model and pseudo second order kinetics. Optimization of data was supported by looking at the results of Minitab 18 (trial) experimental regression analysis. Maximum adsorption removal efficiency was obtained as 90,78% at the end of 120 min contact time with K-nZVI amount of 5 g/L at pH 4. In addition, at the optimum conditions obtained, the color removal study of the real textile industry wastewater yielded a removal efficiency of 94.48%. As a result, it has been concluded that K-nZVI can be used as a new economic adsorbent for the removal of cationic dyes such as methylene blue.

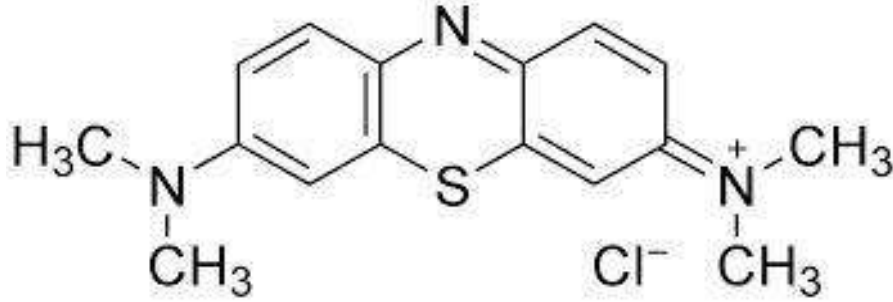
**Keywords:** Adsorption, nZVI, Colemanite, Methylene blue

## 1. GİRİŞ

Kimyasal maddeler günlük hayatımızda karşımıza çıkarak hayatımızı kolaylaştıran, birçok alanda kullanılması ile zararlı çevresel etkilere neden olan maddelerdir. Bu tür maddeler; deterjanlar, ilaçlar ve boyalar olmak üzere genel olarak üç grupta incelenirler. Boyalar; tekstil, gıda, kozmetik, kağıt ve boya imalatı yapan endüstrilerin çıkış sularında bulunan önemli kirlenicilerdir. Anyonik, katyonik ve iyonik olmayan boya olarak üç şekilde ele alınırlar. Organik yapının büyük bir kısmı atık su ve boya gruplarında aromatik halkalar içerdiğinden içerdiği kanserojen maddeler çevre ve ekosistemi olumsuz etkileyerek ciddi zarar vermektedir. Bu nedenle hasar derecesini ve risk seviyesini en aza indirmek için önlemler almaya devam edilmektedir [1]. Metilen mavisi, atıksuların kirlenmesinde karşımıza çıkan katyonik bir boya çeşididir. Kimyasal formülü;  $C_{16}H_{18}N_3SCL.3H_2O$  ve molekül ağırlığı 373.9 g mol<sup>-1</sup>'dir. Renk yoğunluğu fazla ve en küçük derişimde dahi yoğun renk içeriğine sahip bir boyadır. Şekil 1'de metilen mavisinin kimyasal yapısı verilmiştir.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ulkerasli@gmail.com

Geliş / Recieved: 14.05.2018 Kabul / Accepted: 12.04.2019 doi: 10.28948/ngumuh.681256



Şekil 1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

Atıksulardan renk gideriminde kullanılan konvansiyonel yöntemler; oksidasyon, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu, membran teknolojisi, koagülasyon ve flokülasyon olarak bilinir. Renk gideriminde en etkili proseslerden birinin adsorpsiyon olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Adsorpsiyon; bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir [2].

Renk gideriminde en etkili proseslerden biri olan adsorpsiyon prosesinde adsorbent olarak genellikle aktif karbon kullanılmaktadır [2,3]. Ancak aktif karbon maliyetinin yüksek olması farklı materyallerden adsorbent türetilmesi ve geliştirilmesi konusundaki çalışmaları hızlandırmıştır. Doğal adsorbent olarak kullanıldığı bilinen maddeler arasında aktif karbon, zeolit, silika ve gözenekli killer bulunmaktadır. Bu konu hakkında oldukça fazla çalışmaya rastlanmaktadır [4-7].

Son yıllarda ise manyetik adsorbentler üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Bunun yaygın örneğinin ZVI (sıfır değerlikli demir nano tanecikler) oluşturmaktadır [8,9]. nZVI'nin tercih edilmesinde; geniş yüzey alanı, nano ölçekli boyutları, yüksek yoğunluk ve yüzey alanlarının yüksek içsel reaktivitesi etkilidir [8-10].

Çalışmalar, nZVI'nin çeşitli ağır metal iyonları için iyi bir adsorplama kapasitesine sahip olduklarını açıklamıştır. Çalışmalarda; toz veya granül haldeki demir nano tanecikleri (nZVI), farklı kirletici maddelerin uzaklaştırılması için özellikle geçirgen reaktif bariyer olarak kullanılmıştır. Fakat nZVI kullanıldığında istenmeyen durumlarda ortaya çıkmıştır. Ortamda bulunan nZVI'nin manyetik etkisi, flok oluşumuna ve reaktivite kaybına yol açmaktadır [8,10]. Bu tür sorunları engellemek için nZVI için destek bir maddesi kullanılmaktadır. Literatürde bu sorunları çözmek için destek maddesi olarak zeolit [11], bentonit [12] gibi doğal malzemeler kullanılmıştır.

Bu çalışmada sulu çözeltilerden metilen mavisinin renk gideriminde Türkiye'de büyük bir potansiyele sahip bor endüstrisine ait kolemanit kullanılarak kolemanit destekli nZVI manyetik adsorbenti (K-nZVI) sentezlenmiş ve adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, kesikli sistemde gerçekleştirilmiş olup kolemanit yukarıda anlatılan problemleri engellemek için kullanılmıştır. Kolemanit kimyasal formülü  $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ , bor içeriği %15,7, bor oksit içeriği %50,8'dir. Doğada rensiz ve saydam şekilde bulunmaktadır. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı  $2,42 \text{ g/cm}^3$  özelliğindedir. Suda yavaş, hidroklorik asitte (HCl) ise hızlı çözünmektedir [13]. Yapılan çalışmada, öncelikle K-nZVI materyali sentezlenmiş ve bu yeni malzeme ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi için çözelti pH'nın, başlangıç boya konsantrasyonunun, sıcaklık ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara izoterm, kinetik ve termodinamik modeller uygulanmıştır. Ayrıca, Minitab 18 (Trial) ile de sonuçların termodinamik etkisi karşılaştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kolemanit Destekli (nZVI) Sentezi

Çalışmada kullanılan kolemanit maden atığı Etimaden Emet Bor işletmesinden temin edilmiştir. K-nZVI hazırlanırken; birinci çözelti için 24 mL etanol alınarak 30 mL'ye distile su ile tamamlanmıştır. Üzerine 5,34 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  eklenmiş ve 1,5 g kolemanit konulmuştur. İkinci çözelti için 3,05g  $NaBH_4$  tartılarak 100 mL distile su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 5 dakika karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra birinci çözelti karıştırılırken ikinci çözelti damla damla birinci çözeltilere eklenmiş ve ekleme işlemi bittiğinde siyah renkli ve yoğun bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu çözelti 4000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen malzemeler etanol ile yıkanarak bu işlem 2-3 kez tekrar edilmiştir. Elde edilen K-nZVI 40°C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve kapalı ortamda saklanmıştır.

**KOLEMANİTDESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ****2.2. Kesikli Sistem Çalışmaları**

Metilen mavisi (SigmaAldrich) 1000 mL distile suda çözülmüş ve 1000 mg/L konsantrasyonda stok çözelti hazırlanmıştır. Bütün deneysel çalışmalar, 250 mL erlenlerde, 100mL boya çözeltileri ile yürütülmüştür. Numunelerin pH ölçümleri için ADE8000 marka pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,1M NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Deneyler sonunda numuneler 4000 rpm'de santrifüjlenmiş ve numunelerin absorbans değerleri CHEBIOS Model spektrofotometre ile 663 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

Başlangıç boya konsantrasyonu (10-100 mg/L), temas süresi (5-240 dk), K-nZVI miktarı (1-10 g/L), çözelti pH değeri (2-9) ve sıcaklık (20-40°C) çalışılarak giderim verimi değerlendirilmiştir. İzotermler, kinetikler ve termodinamik çalışmalar yürütülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesi (qe) ve metilen mavisinin giderimi (%) aşağıdaki Eşitlik 1 ve 2 ile hesaplanmıştır.

$$qe = \frac{V(Co - Ce)}{m} \quad (1)$$

$$GiderimVerimi(\%) = \frac{Co - Ce1}{Co} * 100 \quad (2)$$

Burada; qe; adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), Co; başlangıçtaki boya konsantrasyonu (mg/L), Ce; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L), V; çözelti hacmi (L), m; adsorpsiyon miktarı (g)'dir.

Ayrıca deneysel çalışma sonunda elde edilen optimum koşullarda gerçek tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi çalışması yürütülmüştür.

**2.3. Adsorpsiyon İzotermleri**

Adsorpsiyon işlemi daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmaktadır. Matematiksel olarak bu denge, adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. En genel izotermler Freundlich, Langmuir ve D-R izotermleridir (Eşitlik 3, 4, 5, 6 ve 7) [3].

Freundlich izotermi;

$$qe = k_F Ce^{1/n} \quad (3)$$

Burada; qe; birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), Ce; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boya konsantrasyonu (mg/L), KF; adsorpsiyon kapasitesini (L/mg) ve n adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

Langmuir izotermi:

$$qe = \frac{Q \max \alpha_L Ce}{1 + \alpha_L Ce} \quad (4)$$

Burada;  $\alpha_L$ ; adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit(L/mg), Qmax; tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/g).

D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi:

Karakteristik adsorpsiyon eğrisinin adsorbann gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (5)$$

M. Erşan, Ü.A. Güler, H. Doğan, B. Sarraj

$$qe = q_{D-R} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{Ce} \right) \quad (7)$$

Burada;  $q_{D-R}$ ; maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),  $\beta$ ; D-R modeli sabitini ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ),  $\varepsilon$ ; Polanyi potansiyelini (J/mol), E; ortalama adsorpsiyon enerjisini (kJ/mol) göstermektedir.

E değeri adsorpsiyonun türü hakkında fikir vermektedir.  $8 < E < 16$  arasında olduğunda iyon değişimi,  $8 < E$  olduğunda fiziksel değişim ve  $E > 16$  ise kimyasal değişim görülmektedir.

#### 2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbent temas süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [1]. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Eşitlik 8 ve 9) [8, 14, 15,16]:

Yalancı Birinci Derece Lagergen eşitliği:

$$\text{Log} \left[ \frac{qe - qt}{qe} \right] = \frac{-k_1 * t}{2.303} \quad (8)$$

Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon Hız eşitliği:

$$\frac{t}{qt} = \left[ \frac{1}{k_{2,ad} qe^2} \right] + \frac{1}{qe} t \quad (9)$$

Burada;  $k_1$ ; Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ ),  $k_2$ ;yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ ) ve  $qt$ ; herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g) olarak kullanılmaktadır.

#### 2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik ve denge sabiti Kc eşitlikleri aşağıda sunulmuştur (Eşitlik 10 ve 11) [17,18]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

$$Kc = \frac{C_a}{C_e} \quad (11)$$

Burada;  $\Delta G^0$ ; serbest enerji değişimi (kJ/mol),  $\Delta H^0$ ; entalpi değişimi (kJ/mol),  $\Delta S^0$ ; entropi değişimi (kJ/mol K), T; mutlak sıcaklık (Kelvin), R; gaz sabiti (8,314 J/mol.K),  $C_a$ ; adsorbent birim kütlede tutulan madde miktarı (mg/g) ve  $C_e$  çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)'dir.

#### 2.6. Deneysel Veri Analizi

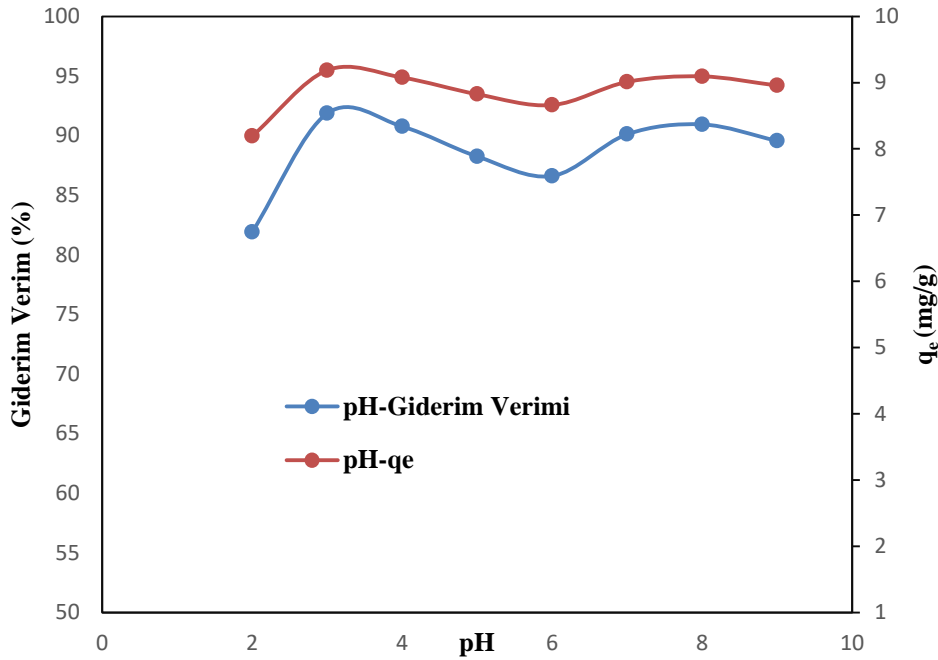
İstatistiksel bir deney tasarım yönteminin (Minitab gibi) kullanılması; sayısal modellerinin arasındaki uyumuna, değişkenlerin etkilerinin değerlendirilmesine ve değişkenlerin en uygun kombinasyonlarının belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Problem verilerinin analizinde ve gerekli grafiklerin çizdirilmesinde Minitab 18 (Trial) paket programı kullanılmıştır [19,20]. Tablo 1'de Minitab 18 (Trial) ANOVA için kullanılan veriler ve deneysel sonuçlar sunulmuştur.

**KOLEMANİTDESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ****Tablo 1.** ANOVA için kullanılan veriler ve deneysel sonuçlar

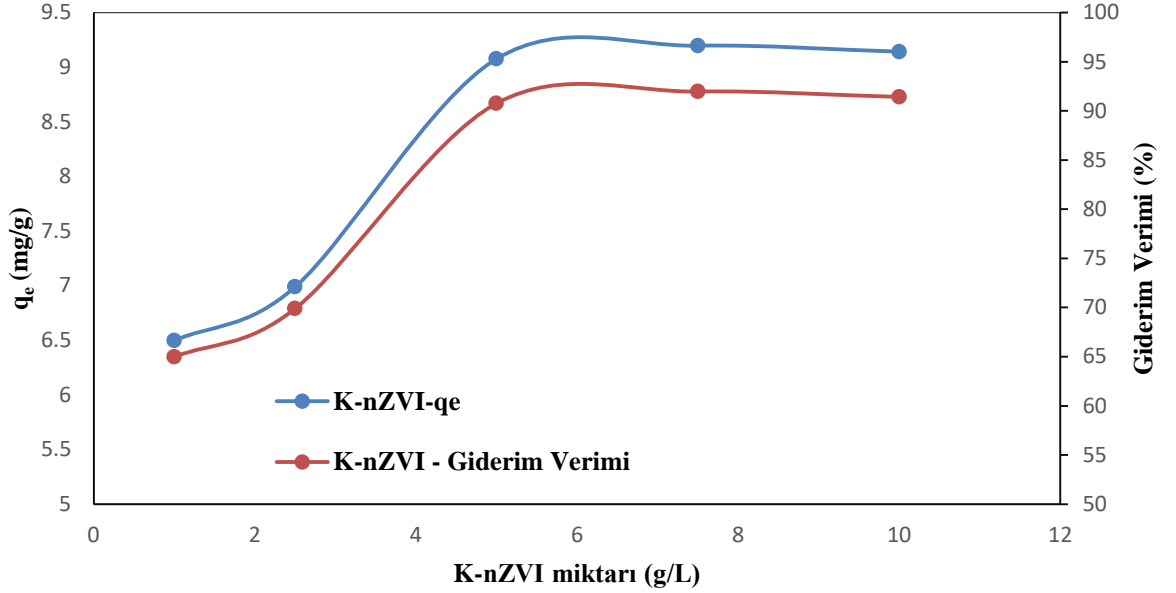
| Sıcaklık (°C) | Co (mg/L) | Ce (mg/L) | Giderim Verimi (%) |
|---------------|-----------|-----------|--------------------|
| 20            | 50        | 4,61      | 90,78              |
| 30            | 50        | 9,30      | 81,74              |
| 40            | 50        | 14,11     | 71,7               |

**3. BULGULAR VE TARTIŞMA****3.1. Çözelti pH'nın Etkisi**

Çözelti pH değeri, adsorpsiyon yüzeyindeki fonksiyonel grupların aktivitelerini etkilemesi nedeniyle adsorpsiyon prosesi için oldukça önemlidir [21,22]. pH hem adsorpsiyon kapasitesini hem de boya çözeltisinin rengini ve boyaların çözünürlüğünü etkileyen bir parametredir [23]. pH'nın adsorpsiyon prosesine etkisini belirlemek için pH 2-9 aralığında çalışılmıştır. pH arttıkça giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesinde bir dalgalanma Şekil 2'de gözlenmektedir. Ayrıca nötr pH'da bir azalma söz konusudur. En iyi giderim verimi pH 3 ve pH 4'de %90,78 olarak bulunmuştur. pH 3 ve pH 4 arasında verim açısından ciddi bir fark olmadığından ve malzemenin doğal pH'nın 4 olmasından dolayı pH 4'de çalışmaya devam edilmiştir. Renk gideriminde etkili olan pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesi dalgalanarak artmıştır. Bu artışın nedeni; eksi yüklü yüzeyler ile katyonik boyaların elektrostatik etkileşimi olarak açıklanmaktadır. K-nZVI yüzeyi ile metilen mavi bileşiklerinin elektrostatik çekim gücü pH değeri arttıkça muhtemelen artmaktadır [4].

**Şekil 2.** Çözelti pH'ının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi**3.2. K-nZVI Miktarının Etkisi**

Belirlenen pH 4 ve 50 ppm boya konsantrasyonuna sahip 100 mL boya çözeltilerinin içerisine katılan 1-2,5-5-7,5 ve 10 g/L K-nZVI miktarının adsorpsiyon prosesine etkisi belirlenmiştir. K-nZVI'nın miktarı arttıkça giderim verim artmıştır (Şekil 3). En iyi giderim verimi K-nZVI miktarının 7,5 g/L (% 91,9) olduğu koşullarda elde edilmiş ancak sonraki aşamalara 5 g/L (% 90,8) ile devam edilmiştir. 5 ve 7,5 g/L elde edilen verimler birbirine yakın olduğu için daha düşük olan değer seçilmiştir. Bu boyanın tutunması için yeterli sayıda bölgenin bulunduğu anlamına gelmektedir. K-nZVI'nın artan dış yüzey alanı daha çok adsorpsiyon bölgesi oluşturularak adsorpsiyon kapasitesini arttırmış olabilir [4,24].



Şekil 3. K-nZVI miktarının giderim verimine etkisi

### 3.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Belirlenen pH 4 ve K-nZVI miktarı 5 g/L'de sabit tutularak, 20, 30, 40, 50, 75 ve 100 mg/L olarak farklı boya konsantrasyonlarında çalışılarak 180 rpm, 120 dk ve 20°C'de adsorpsiyon prosesine etkisi belirlenmiştir. En iyi giderim verimi 30 mg/L'de %67,12 olarak bulunmuştur. Bu konsantrasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesi artmaya devam etmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Bunun nedeni ise metilen mavi ile K-nZVI arasındaki işbirliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Ancak boyanın giderim veriminde azalma gözlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen veriler kullanılarak izoterm modellerinin değerlerine ulaşılmıştır (Tablo 2).

**Tablo 2.** Freundlich, Langmuir ve D-R izoterm modelleri değerleri

| Freundlich İzoterm Modeli             |       |
|---------------------------------------|-------|
| R <sup>2</sup>                        | 0,916 |
| 1/n                                   | 0,68  |
| k <sub>F</sub> (L/g)                  | 1,44  |
| Langmuir İzoterm Modeli               |       |
| R <sup>2</sup>                        | 0,803 |
| Q <sub>max</sub> (mg/g)               | 20    |
| α <sub>L</sub> (L/mg)                 | 0,21  |
| D-R İzoterm Modeli                    |       |
| R <sup>2</sup>                        | 0,908 |
| q <sub>D-R</sub> (mol/g)              | 0,014 |
| E (kJ/mol)                            | 0,22  |
| β (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | 10,28 |

**KOLEMANİTDESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ**

Yapılan çalışmada elde edilen verilere uygulanan Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen korelasyon sabitlerine göre ( $R^2$ ) adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine uyum sağladığı belirlenmiştir. Freundlich izoterminden elde edilen  $k_F$  ve  $1/n$  değerleri sırasıyla 1,44 ve 0,68 olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminden elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ( $Q_{max}$ ) değeri ise 20 mg/g olarak hesaplanmıştır. D-R izoterminden hesaplanan E değeri ise adsorpsiyon türü hakkında bilgi vermektedir. Tablo 3'de Langmuir izoterm modelinden elde edilen  $Q_{max}$  değerinin literatürle kıyaslanmasını içeren sonuçlar sunulmuştur.

**Tablo 3.**  $Q_{max}$  değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

| Adsorbentler                                     | $Q_{max}(mg/g)$ | Referanslar |
|--|-----------------|-------------|
| Bu çalışma                                       | 20              |             |
| Kaolin   | 53              | [25]        |
| Titanium silicalite-modified Diatomite composite | 20.23           | [26]        |
| Magneticcore-shell nanoparticles (Fe3O4/C)       | 44.38           | [27]        |
| Magnetic chitosan/clay beads                     | 82              | [28]        |
| Biochar  | 12.58           | [29]        |
| Lignin-chitosan                                  | 36.25           | [30]        |
| Fe-Mn nanopartikül                               | 72.32           | [31]        |

**3.4. Temas Süresinin Etkisi**

Belirlenen pH 4 ve K-nZVI miktarı 5g/L'de sabit tutularak, başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L ile farklı temas süreleri için 5, 10, 15, 30, 60, 120, 140, 180 ve 240 dk çalışılarak temas süresinin adsorpsiyon prosesine etkisi incelenmiştir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece model kullanılarak elde edilen değerler gösterilmektedir (Tablo 4).  $R^2$  değeri 1'e en yakın olan ve deneysel adsorpsiyon kapasitesine ( $q_e=8,1$ ) eşit olan yalancı ikinci eşitliği adsorpsiyon hızını belirlemede uygun görülmüştür.

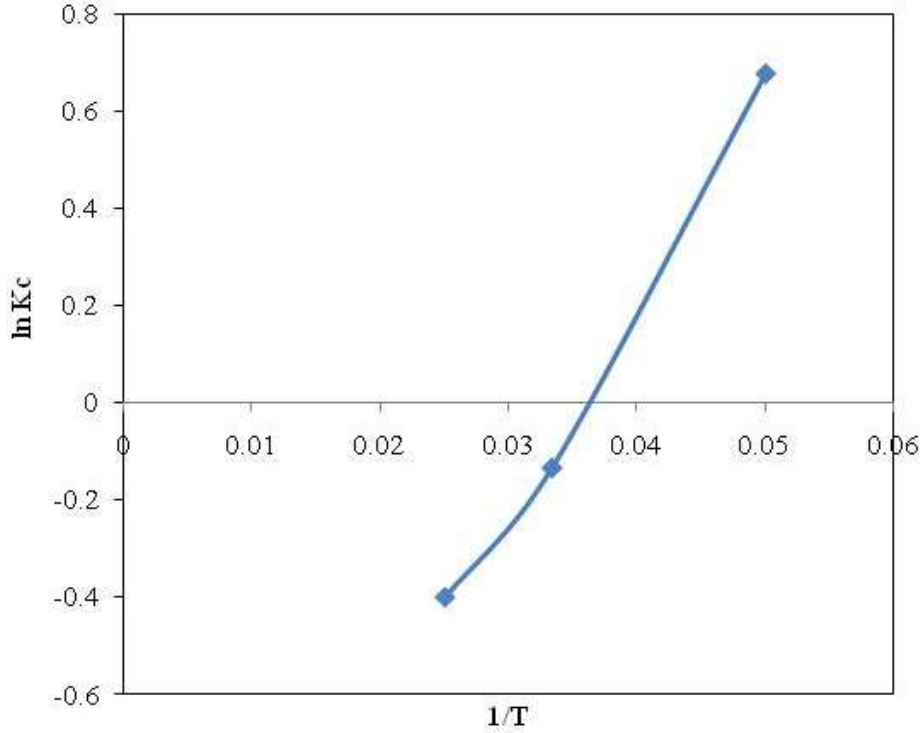
Ayrıca elde edilen optimum koşullarda gerçek tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi çalışması yürütülmüştür. pH4'de, 120dk temas süresinde, 180 rpm'de ve 5 g/L K-nZVI kullanılarak gerçek atıksu ile yapılan renk giderim çalışmasında renk giderim verimi %94,48 olarak elde edilmiştir.

**Tablo 4.** Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerden elde edilen değerler

| Deneysel<br>$q_e(mg/g)=8,1$ | Yalancı Birinci Dereceden Kinetik |       |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------|
|                             | $R^2$                             | 0,748 |
|                             | $k_1(dk^{-1})$                    | 0,012 |
|                             | $q_e(mg/g)$                       | 1,03  |
|                             | Yalancı İkinci Dereceden Kinetik  |       |
|                             | $R^2$                             | 0,999 |
|                             | $k_2(g/mg.dk)$                    | 0,079 |
|                             | $q_e(mg/g)$                       | 8,00  |
|                             | $h(mg/g.dk)$                      | 1,92  |

### 3.5.Sıcaklığın Etkisi

Belirlenen pH 4ve K-nZVI miktarı 5g/L'de sabit tutularak, başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L ve temas süresi 120dk alınarak farklı sıcaklık değerleriyle (20-30-40 °C) çalışılarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisi araştırılmıştır ve sıcaklık arttıkça giderim veriminin azaldığı, en iyi giderim veriminin 20 °C'de %90,76 olduğu bulunmuştur (Şekil 4). K-nZVI'nın sıcaklığa etkisinden yararlanarak hesaplanan termodinamik değerler Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Van'tHoff Grafığı

**Tablo 5.** Termodinamik parametreler

|                |                  |
|----------------|------------------|
| $\Delta H^0$   | -0,364 kJ/mol.K  |
| $\Delta S^0$   | -0,012 kJ/mol.K  |
| $\Delta G_1^0$ | -18478kJ/mol.K   |
| $\Delta G_2^0$ | -17066kJ/mol.K   |
| $\Delta G_3^0$ | -16217,1kJ/mol.K |

Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmesi  $\Delta H^0$  ve  $\Delta G^0$  değerlerinin negatif olmasını, prosesin ekzotermik ve spontane gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta S^0$  negatif değerleri ise çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğinin azaldığını göstermektedir [3].

### 3.6. ANOVA Analizi

Minitab 18 (Trial) programı kullanılarak iki faktörlü (girdi değişkenleri) ANOVA analizi yapılmıştır. Girdi parametrelerini, sıcaklık (Temperature: 20-30-40°C) ve çözeltide kalan adsorbent konsantrasyonu (Ce:4,61-9,30-14,11) alarak cevap parametresini ise % Giderim Verimi (% Removal Efficiency:90,78-81,74-71,7) seçilerek adsorpsiyon işleminde metilen



**KOLEMANİTDESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ**

mavisinin K-nZVI ile giderimi değerlendirilmiştir. Her bir parametrenin diğer faktörler arasında F oranını ve yüzde katkısını belirlemek için ANOVA analizi yapılmıştır.

Toplam serbestlik derecesi (DF) verilerdeki bilgi miktarıdır. Analiz, bilinmeyen parametrelerin değerlerini tahmin etmek için bu bilgi kullanılmaktadır. Toplam DF, numunedeki gözlem sayısına göre belirlenir. Bir terim için DF, bu terimin ne kadar bilgi kullandığını göstermektedir. Modeldeki terimlerin sayısını artırmak, daha fazla bilgiyi kullanmak ve bu işlemle parametre tahminlerinin değişkenliğini tahmin etmek için mevcut DF'yi azaltılmaktadır. Düzeltilmiş ortalama kareler (MS), bir terimin veya bir modelin, girilen sıraya bakılmaksızın, tüm diğer terimlerin modelde olduğunu varsayarak, bir varyasyon veya modelin olduğunu açıklamaktadır. Ayarlanmış kareler kümesinin aksine, düzeltilmiş ortalama kareler, serbestlik derecelerini dikkate alır ve kare toplamı (SS), verilerdeki toplam varyasyonu nicelleştirmektedir. S; standart hata değeri ve MS değerinin kareköküdür. F değeri; varyans tablosunun analizinde her bir terim için görülmektedir. F değeri, terimin yanıtla ilişkili olup olmadığını belirlemek için kullanılan test istatistidir.

P değeri, sıfır hipotezine karşı kanıtları ölçen bir olasılıktır. Düşük olasılıklar sıfır hipotezine karşı daha güçlü kanıtlar sağlamaktadır. Cevap değişkeni ve modeldeki her terim arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını belirlemek için 0,05 değerinde bir anlam seviyesi ( $\alpha$  veya alfa) olarak belirtilmektedir. 0,05'lik bir anlamlılık düzeyi, gerçek bir ilişki olmadığında bir ilişkinin varlığı sonucuna ilişkin %5'lik bir risk olduğunu gösterir. P değeri  $\leq \alpha$  ise ilişki istatistiksel olarak anlamlı anlamına gelir. Eğer P değeri anlamlılık seviyesine eşit veya ondan küçükse, cevap değişkeni ile terim arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olduğu sonucuna varılabilir [32].

ANOVA analizi gözlemlenen sonuçların anlamlı olup olmadığına ve deneylerin kontrollü gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğine dair daha iyi bir bilgiye sahip olunması için önemli bir şekilde katkı sağladığı için Minitab 18 ile elde edilen ANOVA sonuçları Tablo 5 ve 6'da verilmiştir. Tablolara göre P (Olasılık/Hata) değerleri 0,05'den daha az katkıya sahip olup  $P \geq 0.25$  değerine hiç ulaşmamıştır. F (Hata Oranının Olasılığı)  $P > F$  için modelde P değerimiz çok küçük, F ise oldukça büyüktür. Ayrıca deney tasarımının uyumuna korelasyon katsayısı olan  $R^2$ 'nin 1'e yakınlığına bakılarak karar verilmektedir. Tablo 6 ve 7'de R-sq(adj) düzeltilmiş  $R^2$  ve R-square tahmini  $R^2$  değeri demektir. R-sq(adj); R-square'den daha önemlidir. Anlamsız bağımsız değişkenleri saf dışı bırakır, onun değerine bakılarak denkleme yeni bir değişken eklediğimizde değerde artış varsa o değişkeni denkleme eklememiz gerektiğine karar vermeye yardımcı olmaktadır [20,33-35].

Tablo 6'da % Giderim Verimi (% Removal Efficiency)-Sıcaklık (Temperature) grafiğinde  $R^2$ -sq (tahmini  $R^2$ ) 0,9992- $R^2$ -sq (adj) (düzeltilmiş  $R^2$ )=0,9984 değerleri deneysel verilerle modelin uyumunu ifade ederken; (% Removal Efficiency = 109,9-0,9500\*Temperature) lineer bir eşitlik elde edilmesi ise incelenen parametrelerin birbirini etkilemediğini göstermektedir.

Tabloda 7'de regresyon analizinde %Giderim Verimi (% Removal Efficiency)-Ce grafiğinde ( $R^2$ -sq= 0,9996- $R^2$ -sq(adj)=0,9981) değerleri deneysel verilerle modelin uyumunu ifade ederken; (%Giderim Verimi=100,1- 2,000\*Ce) lineer bir eşitlik elde edilmesi ise incelenen parametreler olan sıcaklık ve çözeltide kalan adsorbent konsantrasyonunun birbirini etkilemediğini göstermektedir.

**Tablo 6.** ANOVA için kullanılan veriler ile Giderim Verimi-Sıcaklık veri analizi

| Analysis of Variance |        |           |         |         |       |
|----------------------|--------|-----------|---------|---------|-------|
| Source               | DF     | SS        | MS      | F       | P     |
| Regression           | 1      | 180,500   | 180,500 | 1279,54 | 0,018 |
| Error                | 1      | 0,141     | 0,141   |         |       |
| Total                | 2      | 180,641   |         |         |       |
| S                    | R-sq   | R-sq(adj) |         |         |       |
| 0,375588             | 99,92% | 99,84%    |         |         |       |

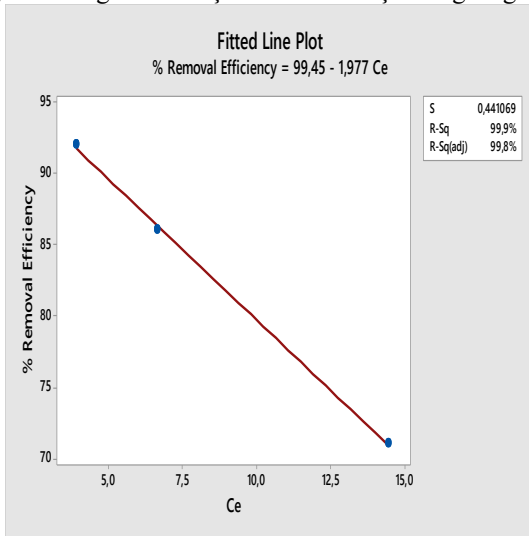
(% Removal Efficiency = 109,9-0,9500\*Temperature)

**Tablo 7.** ANOVA için kullanılan veriler ile Giderim Verimi-Ce analizi

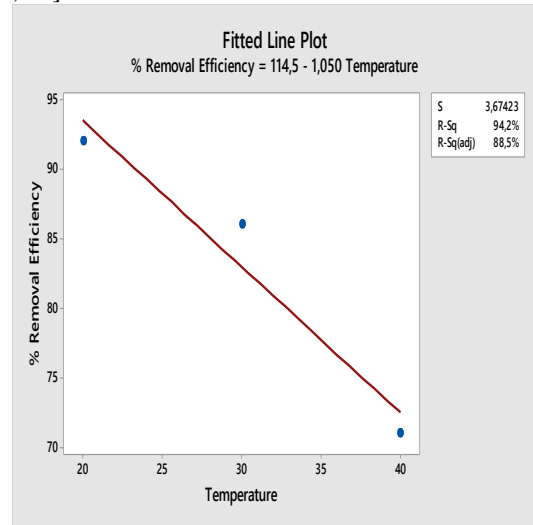
| Analysis of Variance |        |           |         |         |       |
|----------------------|--------|-----------|---------|---------|-------|
| Source               | DF     | SS        | MS      | F       | P     |
| Regression           | 1      | 180,564   | 180,564 | 2343,08 | 0,013 |
| Error                | 1      | 0,077     | 0,077   |         |       |
| Total                | 2      | 180,641   |         |         |       |
| S                    | R-sq   | R-sq(adj) |         |         |       |
| 0,277601             | 99,96% | 99,91%    |         |         |       |

(% RemovalEfficiency= 100,1- 2,000\* Ce)

Şekil 5a,b ve Şekil 6'da ANOVA ile elde edilen hata grafikleri gösterilmektedir. Basit doğrusal regresyon analizi (fitted line plot); S değerini, R -squared değerini ve R-sq (adj) (düzeltilmiş R<sup>2</sup>değeri) değerini rapor etmiştir. Tahmin edilen regresyon denklemi  $y = ax+b$  şeklinde verilir. Denklem herhangi bir x (Temperature, Ce) değeri yazılarak ortalama y (% Giderim Verimi (% Removal Efficiency)) değeri olduğunu tahmin etmek için kullanılır. Doğrusal olarak basit bir regresyon eğrisinde çözümlene kalan adsorbent konsantrasyonu (Ce) arttıkça % Giderim Verimi (% Removal Efficiency) azaldığı ve R-sq ile S değerleri de optimum Ce değerinde en yüksek verime ulaşıldığını göstermektedir (Şekil 5a). Aynı şekilde sıcaklık (T) değeri arttıkça % Giderim Verimi (% Removal Efficiency) değerinin azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 5b). Basit doğrusal grafik optimum sıcaklık değerinde en yüksek giderim verimine karar verilebilmesi için R-sq ile S değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğunu S (hata) değerinin oldukça düşük olmasıyla ortaya koymuştur. %Giderim Verimi (% RemovalEfficiency) için sıcaklık (Temperature) ve Ce değerleriyle elde edilen (residual plots) hata grafiklerinde ise istatistiksel varsayımları doğrulamak için birçok istatistiksel komutla kullanılabilen artık/hata grafikleri (Residual plots for) kullanılmaktadır (Şekil 6). Normal olasılıklı grafik (normal probability plot) artıkların normal bir grafiğini ve standartlaştırılmış artıkların arsaya uyumunu (versus fits) vermektedir. Doğruluğu saptamak için yaklaşık düz bir çizgiyi takip eden kalıntı değerlerini göstermektedir. Histogram; birden çok zirve, aykırı ve belirsizliği tespit etmek için ve verilerin eğri olup olmadığını veya verilerde aykırı değerlerin olup olmadığını belirlemek için kullanılmaktadır. Kalanlar ile veri sırası grafiği (versus order); kalıntıların birbiriyle ilişkisiz olduğu varsayımını doğrulamak için artıklara karşı veri grafiği vermektedir [34, 35].



(a)

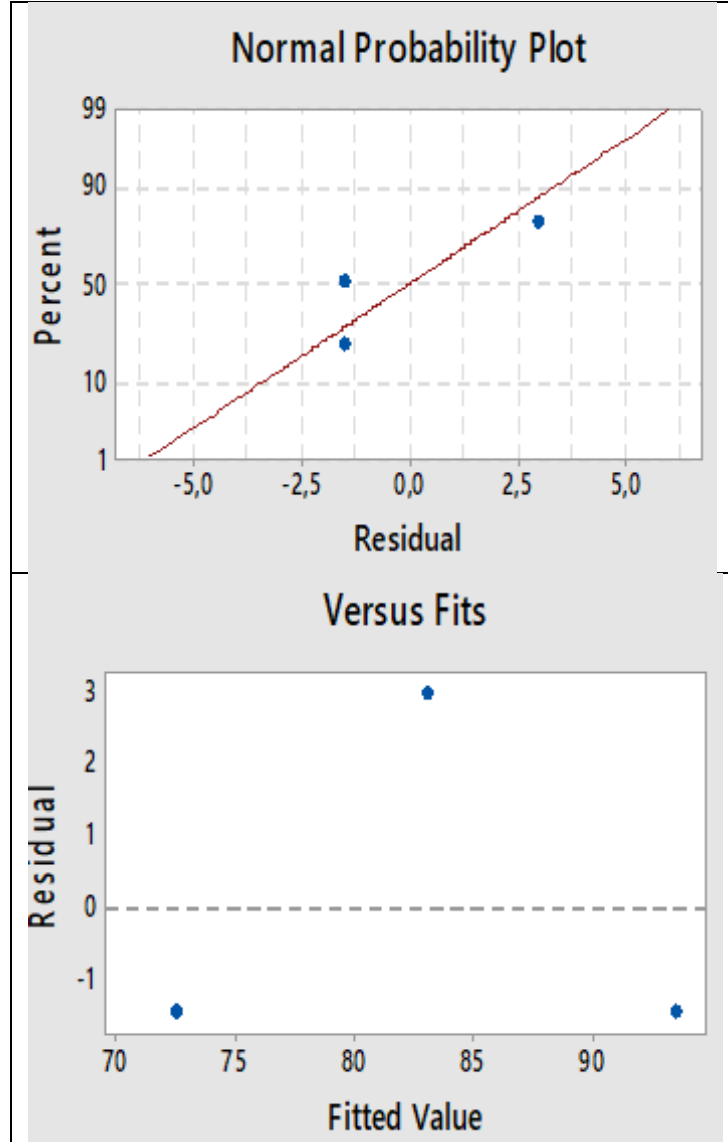


(b)

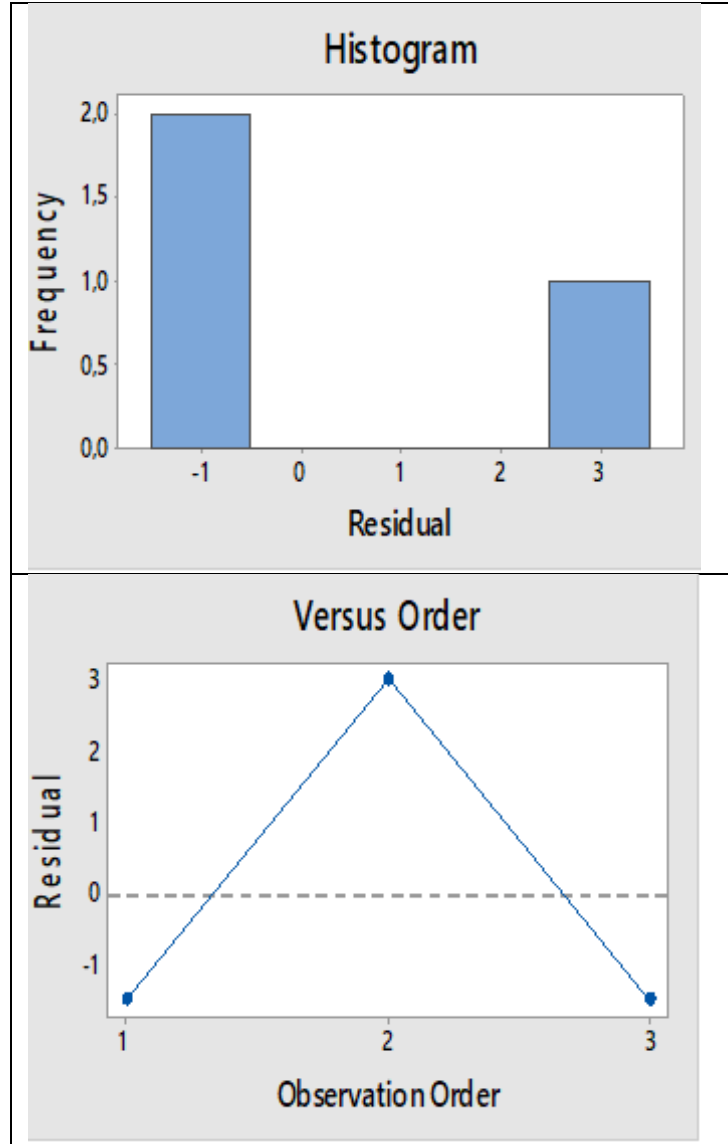
**Şekil 5. a)** % Giderim Verimi-Ce (fitted line plot) basit doğrusal regresyon analizi **b)** % Giderim Verimi - Sıcaklık (fitted line plot) basit doğrusal regresyon analizi

*KOLEMANİTDESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ*

Normal olasılıklı hata grafiği; hata terimlerinin normal olarak dağıtıldığını ve kalıntılara karşı arsa grafiği ise kalıntı = 0 çizgisi etrafında güzel bir yatay bant üzerinde gösterdiği için modelin verilere iyi uyduğunu göstermektedir. Histogram ve kalanlar ile veri sırası (versus order) grafiklerine bakıldığında aykırı değerler bulunmadığını, kalıntıların birbirleriyle ilişkisiz olduğu sonucuna ulaşılarak değerlerin uyumlu olduğu anlaşılmıştır. (Şekil 6).



**Şekil 6.** % Giderim Verimi, Sıcaklık ve Ce değerlerinin birbirleriyle olan (residual plots) hata/artık grafikleri



Şekil 6.(Devamı) % Giderim Verimi, Sıcaklık ve Ce değerlerinin birbirleriyle olan (residual plots) hata/artık grafikleri

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada manyetik adsorbent olarak Kolemanit destekli nZVI kullanılarak katyonik bir boya olan metilen mavinin giderimi sağlanmıştır. K- nZVI'den 5 g/L kullanıldığında 100ml hacminde 50 mg/L konsantrasyondaki Metilen Mavisi 120dk temas süresinde optimum koşullarda %90,78 oranında sulu çözeltilerden uzaklaştırılabilmektedir. Renk gideriminde etkili olan pH arttıkça ve başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Aynı şekilde temas süresi ve K-nZVI miktarının etkisi incelendiğinde ise temas süresi ve K-nZVI miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. K- nZVI'nin adsorbent olarak kullanıldığı bu çalışmada sıcaklık değişimi adsorpsiyon verimini oldukça etkilemiştir. Sıcaklık arttıkça giderim verimi azalmıştır (20°C'de Giderim Verimi % 90.76). Yani ekzotermik olay gerçekleşmiştir. Yapılan çalışma sonunda denge verilerini Freundlich izoterminin diğer izotermelerden daha iyi ifade ettiği anlaşılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetiğine uyum sağladığı belirlenmiştir. Tüm parametreler için deneysel qe ile yalancı ikinci derece kinetik model sonucu elde edilen qe değerinin birbirine eşitliği bu modelin uygunluğunu göstermektedir.

Aynı şekilde Minitab 18 (Trial) ile elde edilen ANOVA sonuçları P (Olasılık / Hata) değerleri 0,05'den daha az katkıya sahip olup  $P \geq 0,25$  değerine hiç ulaşmamıştır. F (Hata Oranının Olasılığı)  $P > F$  için modelde P değeri çok küçük, F ise oldukça

**KOLEMANİTDESTEKLİ nZVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN METİLEN MAVİSİNİN GİDERİMİ**

büyükür. Ayrıca deney tasarımının uyumunu korelasyon katsayısı olan  $R^2$ 'nin 1'e yakınlığına bakılarak da karar verilebilmektedir. Yapılan çalışmaların yeteri kadar uyumlu olduğunu kanıtlamıştır. Sonuçları değerlendirdiğimizde metilen mavinin K-nZVI sulu çözeltilerinden giderilebileceği gözlenmiştir.

Ayrıca elde edilen optimum koşullarda (pH4'de, 120dk temas süresinde, 180 rpm'de ve 5 g/L K-nZVI) gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu ile yapılan renk giderim çalışmasında da %94,48 oranında oldukça iyi bir giderim verimi elde edilmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışma sonucunda K- nZVI; metilen mavi boyasının gideriminde kullanımı için uygun bir adsorbent olarak elde edilmiştir. Ekonomik olması, iyi bir giderim verimine sahip olması katyonik boyaların giderimi için alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

**KAYNAKLAR**

- [1] Z. Huang, Y. Li, W. Chen, J. Shi, X. Wang, Z. Li, L. Gao, and Y. Zhang, "Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 202, no. 11, Dec., pp. 266-276, 2017.
- [2] N. Kannan, M. M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study," *Dyes and Pigments*, vol. 51, no.1, Oct., pp. 25-40, 2001.
- [3] M. E. Cakmak, Basic blue 41 boyar maddesinin anaerobik ve aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2004.
- [4] M. Sarıoğlu Cebeci, Ü. A. Güler, "Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobik çamur kullanılarak metilen mavi boyasının biyosorpsiyonu: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar," *DEÜ Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 13 no. 41, May., pp. 13-28, 2012.
- [5] S. Syamsiah, I. Santosohadi, "Adsorption cycle sand effect of microbial population on phenol removal using natural zeolit," *Separation and Purification Technology*, vol. 34, pp. 125-133, 2004.
- [6] S. Koonaphapdeelert, J. Moran, P. Aggarangsi, and A. Bunkham, "Low pressure biomethane gas adsorption by activated carbon," *Energy for Sustainable Development*, vol. 43, no. 1, pp.196-202, 2018.
- [7] Z. Rogala, P. Kolasinski, and Z. Gnutek, "Modelling and experimental analyzes on air-fluidised silica gel-water adsorption and desorption", *Applied Thermal Engineering*, vol. 127, no. 25, Dec., pp.950-962, 2017.
- [8] Z. Aksu, "Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling," *Biochemical Eng.*, vol. 7, no. 1, Jan., pp. 79-84, 2001.
- [9] Z. Fang, J. Chen, X. Qiu, W. Cheng, and L., Zhu, "Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles," *Desalination*, vol. 268, no. 1-3, pp. 60-67, 2011.
- [10] W. Li, F. Fu, Z. Ding, and B. Tang, "Zero valent iron as an electron transfer agent in a reaction system based on zerovalent iron/magnetite nano composites for adsorption and oxidation of Sb(III)," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 85, April, 155-164, 2018.
- [11] Z. Li, L. Wang, J. Meng, X. and Liu., X., "Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: new findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 15, no. 344, Feb., pp. 1-11, 2018.
- [12] Z. Li, H. Dong, Y. Zhang, J. L. Yimin, "Enhanced removal of Ni(II) by nano scale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 497, Feb., pp. 34-49, 2017.
- [13] Borun Kullanım Alanları. [Online]. Available: <http://www.etimaden.gov.tr> (Accessed Feb. 03, 2018).
- [14] M. Başbüyük, C. F. Forster, "An examination of adsorption characteristics of a basic dye (MaxilonRed BL-N) and live activated sludge system," *Process Biochemistry*, vol. 38, no. 9, April, pp. 1311-1316, 2003.
- [15] A. Kapoor, T. Viraraghavan, D. R. Cullimore, "Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*," *BioresourceTechno.*, vol. 70, pp. 95-104, 1999.
- [16] O. Keskinan, M. Z. L. Göksu, A. Yüceer, M. Başbüyük, and C. F. Forster, "Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllumspicatum*)," *Process Biochemistry*, vol. 39, no. 2, Oct., pp. 179-183, 2003.
- [17] O. Tünay, I. Kabdaşı, *Fiziksel Kimya*, 1. baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 1996.
- [18] H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van Der Meeren, and W. Verstraete, "Removal of PCBs from wastewater using fly ash," *Chemosphere*, vol. 53, pp. 655-665, 2003.
- [19] A. M. Pınar, A. Güllü, "Sayısal Denetimli Hidrolik Pozisyonlama Sisteminin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu," *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Vol. 25, no 1, pp. 93-100, 2010.*
- [20] E. Canıyılmaz, F. Kutay, "Kalite Geliştirmede Taguchi Metodu ve Bir Uygulama," *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 2001.*
- [21] B. Xu, H. Zheng, H. Zhou, Y. Wang, K. Luo, C. Zhao, Y. Peng, and X. Zheng, "Adsorptive removal of anionic dyes by chitosan-based magnetic microspheres with pH-responsive properties," vol. 256, pp. 424-432, 2018.
- [22] S. Sadaf, H. N. Bhatti, "Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 2, pp. 541-553, 2014.

- [23] Y. Fu, T. Viraraghavan, "Fungal decolorization of dye wastewaters: a review," *Bioresource Technology*, vol. 79, no. 9, Sept., pp. 251-262, 2001.
- [24] E. Moral, "Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, 2006.
- [25] L. Mouni, L. Belkhir, J. C. Bollinger, A. Bouzza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, and H. Remini, "Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies," *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, no. 1, March, pp. 38-45, 2018.
- [26] Y. Liu, S. Huang, X. Zhao, and Y. Zhang, "Fabrication of three-dimensional porous  $\beta$ -cyclo dextrin/chitosan functionalized graphene oxide hydro gel for methylene blue," *Colloids Surf.*, vol. 539, pp. 1-10, 2018.
- [27] Z. Zhang, J. Kong, "Novel magnetic  $Fe_3O_4/C$  nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution," vol. 15, no. 193, Oct., pp. 325-329, 2011.
- [28] A. Bee, L. Obeid, R. Mbolantenaina, M. Welschbillig, D. Talbot, "Magnetic chitosan/clay beads: a magsorbent for the removal of cationic dye from water," *J. Magn. Mater.*, vol. 421, pp. 59-64, 2017.
- [29] S. Fan, J. Tang, Y. Wang, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, and X. Li, "Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism," vol. 15, no. 7, pp. 432-441, 2016.
- [30] M. Rezakazemi, S. Shirazian, "Lignin-chitosan blend for metylene blue removal: adsorption modeling," *J. of Molecular Liquids*, vol. 274, pp. 778-791, 2019.
- [31] K. LU, T. Wang, L. Zihai, W. Wu, S. Dong, S. Gao, and L. Mao, "Adsorption behavior and mechanism of Fe-Mn binary oxide nanoparticles: Adsorption of methylene blue," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 539, pp. 553-562, 2019.
- [32] Minitab support. [Online]. Available: <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18> (Accessed April 15, 2018).
- [33] F. Özyonar, Z. Yılmaz, and B. Karagözoğlu, "Taguchi Metodu Kullanılarak Gerçek Tekstil Atıksuyunun Arıtımında Elektrokoagülasyon," *Uluslararası Katılımlı Çevre Sempozyumu, Gümüşhane, 24-26 Oct 2013*.
- [34] Gage Studies for Continuous Data. [online]. Available: <http://www.GageStudiesforContinuousData-Minitab.pdf> (Accessed April 03, 2018).
- [35] M. Altan, "Reducing shrink age in injection moldings via the Taguchi, ANOVA and neural network methods," *Materials& Design*, vol. 31, no. 1, Jan.pp. 599-604, 2010.

