



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN ETKİN ŞEKİLDE
UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN SENTETİK GRAFİT SENTEZİ**

HAKKI ERDOĞAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ PINAR SEVİM ELİBOL**

DÜZCE, 2022

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN ETKİN ŞEKİLDE
UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN SENTETİK GRAFİT SENTEZİ

Hakkı ERDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Pınar SEVİM ELİBOL

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Pınar SEVİM ELİBOL

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Emine MALKOÇ

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet Çelebi

Sakarya Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 30/06/2022

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

30 Haziran 2022

Hakkı ERDOGAN



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Pınar SEVİM ELİBOL'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen saygıdeğer Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO'ya şükranlarımı sunarım.

Tüm hayatım boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve değerli eşim Kübra GÖKMEN ERDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının laboratuvar analizleri aşamasında destekleri ve yardımlarını esirgemeyen Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2020.06.02.1087 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

30 Haziran 2022

Hakkı ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. Teorik kısım	4
2.1. KARBON ELEMENTİ	4
2.1.1. Karbon Elementinin Allotropları	4
2.2. GRAFİT	7
2.2.1. Grafitin Modifikasyonları	7
2.2.1.1. <i>Yüzeyi modifiye edilmiş grafit (GIC)</i>	8
2.2.1.2. <i>Termo Genişletilmiş Grafit</i>	8
2.2.1.3. <i>Grafit Oksit (GO)</i>	12
2.2.1.4. <i>Grafen</i>	12
2.2.1.5. <i>Sentetik Grafit</i>	13
2.3. ELEKTROOKSİDASYON.....	14
2.3.1. <i>Doğrudan Oksidasyon</i>	14
2.3.2. <i>Dolaylı Oksidasyon</i>	15
2.4. ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİKLER.....	15
2.5. YÜZEY AKTİF MADDELER.....	17
2.5.1. Yüzey Aktif Maddelerin Genel Kullanım Alanları.....	20
2.5.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	21
2.5.2.1. <i>Anyonik Yüzey Aktif Maddeler</i>	21
2.5.2.2. <i>Kasyonik Yüzey Aktif Maddeler</i>	22
2.5.2.3. <i>Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler</i>	23
2.5.2.4. <i>Non-iyonik Yüzey Aktif Maddeler</i>	23
2.6. ETOKSİLATLAR	24
2.6.1. <i>Nonilfenol Etoksilatlar</i>	24
2.7. ADSORPSİYON	27
2.7.1. Adsorpsiyon Tanımı.....	27
2.7.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	28
2.7.2.1. <i>Fiziksel Adsorpsiyon</i>	28
2.7.2.2. <i>Kimyasal Adsorpsiyon</i>	28
2.7.2.3. <i>İyonik Adsorpsiyon</i>	29
2.7.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	29
2.7.3.1. <i>Yüzey Alanı</i>	29
2.7.3.2. <i>Ortamın pH'ı</i>	30
2.7.3.3. <i>Sıcaklık</i>	30
2.7.3.4. <i>Temas Süresi</i>	30
2.7.3.5. <i>Konsantrasyon</i>	30
2.7.3.6. <i>Adsorban ve Adsorplanan Maddenin Özellikleri</i>	31
2.7.4. Adsorpsiyon kapasitesi	31

2.7.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	31
2.7.5.1. Langmuir İzotermi	32
2.7.5.2. Freunlich İzotermi	33
2.7.5.3. Temkin İzotermi	33
3. Metaryal VE YÖNTEM.....	34
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	34
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	34
3.3. SENTETİK GRAFİT SENTEZİ	35
3.4. NONİLFENOL ETOKSİLAT ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI	37
3.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	37
3.5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Optimum Konsantrasyonun Belirlenmesi	38
3.5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Optimum Ortam pH'ının Belirlenmesi... ..	38
3.5.3. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Optimum Ortam Sıcaklığının Belirlenmesi	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. SENTETİK GRAFİTİN KARAKTERİZASYONU	40
4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	43
4.2.1. Nonilfenol Etoksilat Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi	43
4.2.2. pH'ın Etkisi.....	44
4.2.3. Sıcaklığın Etkisi.....	46
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
6. KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Karbon elementinin allotropları.....	5
Şekil 2.2. Elmasın yapısı.....	5
Şekil 2.3. Grafitin örgü yapısı [29].....	6
Şekil 2.4. Buckminsterfullerene yapısı.....	6
Şekil 2.5. Lityum ile modifiye edilmiş grafit tabakaları.....	8
Şekil 2.6. Grafitin kristal yapısı.....	9
Şekil 2.7. Grafitin interkalyasyon kristal şeması.....	10
Şekil 2.8. TGG'nin uygulama basamaklarının farklı katmanlarının yerleşimi (Mavi-karbon katmanlarını gösterir; kırmızı-gömülü maddelerin katmanları).....	10
Şekil 2.9. Gömülü asit katmanının bir parçası.....	11
Şekil 2.10. Termo genişletilmiş grafit ürünün sentez şeması.....	11
Şekil 2.11. Grafitin grafit okside oksidasyonunun şematik gösterimi [44].....	12
Şekil 2.12. Grafiti oluşturan grafen katmanı.....	13
Şekil 2.13. Elektrooksidasyon sistemi [48].....	14
Şekil 2.14. İnsan vücudundaki ana endokrin sistem organları.....	17
Şekil 2.15. Sodyum hidroksit ile sabunlaşma reaksiyonu.....	18
Şekil 2.16. Yüzey aktif maddelerin çözücü ortamındaki davranışları.....	18
Şekil 2.17. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misel yapısı.....	19
Şekil 2.18. Su yüzeyindeki yüzey aktif maddelerin davranışları [53].....	20
Şekil 2.19. Yüzey aktif maddelerin 2000'li yıllarda kullanım miktarları [53].....	21
Şekil 2.20. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.21. Nonilfenol etoksilatların aerobik ve anaerobik koşullarda nonilfenole dönüşümü [70].....	25
Şekil 2.22. A) Adsorplanan madde adsorban yüzeyine ulaşır. B) Adsorplanan madde adsorban gözeneklerine ilerler. C) Adsorplanan madde adsorban gözeneklerine yerleşir.....	28
Şekil 2.23. Fiziksel adsorpsiyon.....	28
Şekil 2.24. Kimyasal adsorpsiyon.....	29
Şekil 3.1. Elektrolitsiz grafit süspansiyonların anodik oksidasyon için elektroliz reaktörü: 1) Çelik kasa-katot, 2) Su soğutma ceket, 3) Grafit-asit süspansiyonu, 4) Anot akımı kablosu, 5) Anot ve katot bölgeleri ayırma için membran, 6) Soğutma suyu çıkışı, 7) Soğutma suyu girişi.....	36
Şekil 3.2. Sentetik grafit sentez şeması.....	37
Şekil 4.1. Linyit ve sentetik grafitin X-ışını kırınım desenleri.....	41
Şekil 4.2. Linyit SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.3. Sentetik grafit SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.4. Nonilfenol etoksilatın konsantrasyonuna bağlı sentetik grafit ile tutulan madde miktarı.....	43
Şekil 4.5. Nonilfenol etoksilatın konsantrasyonuna bağlı sentetik grafit ile adsorpsiyon yüzdesi.....	44
Şekil 4.6. Nonilfenol etoksilat çözeltisinin pH değerine bağlı sentetik grafit ile tutulan madde miktarı.....	45
Şekil 4.7. Nonilfenol etoksilat çözeltisinin pH değerine bağlı sentetik grafit ile adsorpsiyon yüzdesi.....	45
Şekil 4.8. Nonilfenol etoksilat çözeltisi sıcaklığına bağlı sentetik grafit ile tutulan madde miktarı.....	47

Şekil 4.9. Nonilfenol etoksilat çözeltisi sıcaklığına bağlı sentetik grafit ile adsorpsiyon yüzdesi. 47



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Karbon allotroplarının özellikleri.	7
Çizelge 2.2. Yüzey aktif madde molekülünün grupları.	20
Çizelge 2.3. Nonilfenol ve nonilfenol etoksilatların üretim verileri [3].	26
Çizelge 2.4. NPE bileşenlerinin endüstriyel kullanımı.	26
Çizelge 2.5. Nonilfenol etoksilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.	27
Çizelge 3.1. Sentetik grafit sentezinde zamana bağlı akım değişimleri.	36
Çizelge 3.2. Optimum konsantrasyonun belirlenmesi için yapılan çalışma değerleri....	38
Çizelge 3.3. Optimum ortam pH'ının belirlenmesi için yapılan çalışma değerleri.....	38
Çizelge 3.4. Optimum ortam sıcaklığının belirlenmesi için yapılan çalışma değerleri.	39
Çizelge 4.1. Linyit ve sentetik grafitin fizikokimyasal özellikleri.	43



KISALTMALAR

AE	Alkol etoksilatlar
AES	Alkileter sülfatlar
AO	Alkilamin oksitler
AOS	α -Olefin sülfonatlar
APE	Alkilfenol etoksilatlar
APG	Alkil poliglikozitler
AS	Alkol sülfatlar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BG	Grafit bisülfat
DTDMAC	Dimetilamonyum klorürler
EG	Genişletilmiş grafit
EO	Alkol alkoksilatlar
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FAA	Yağ asidi alkonomidleri
GIC	Yüzeyi modifiye edilmiş grafit
GO	Grafit oksit
HPLS	Yüksek basınçlı sıvı spektroskopisi
İKG	İnterkalasyon katkılı grafit
KMK	Kritik misel konsantrasyonu
LAS	Linear alkilbenzen sülfonatlar
MES	Metilester sülfonatlar
NP	Nonilfenol
NPE	Nonilfenol etoksilat
PBB	Polibromlu bifeniller
PCB	Poliklorlu bifeniller
SAS	İkincil alkan sülfonatlar
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGG	Termo genişletilmiş grafit
YAM	Yüzey aktif madde

SİMGELER

A	Amper
c_i	Sınır tabakasının kalınlığı
C_0	Başlangıç konsantrasyonu
k_{fd}	Sıvı film difüzyonunun hız sabiti
k_i	Hız sabiti
k_J	Kilojoule
k_1	Adsorpsiyon hız sabiti
Pa	Paskal
pK_a	Asitlik kuvveti
r^2	Korelasyon katsayısı
u	Dalton
V	Voltaj
q_e	Denge adsorpsiyon kapasitesi
q_t	Zamandaki sorpsiyon miktarı
Å	Angstrom
°	Derece
θ	Teta
°C	Santigrat derece
°K	Kelvin

ÖZET

NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN ETKİN ŞEKİLDE UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN SENTETİK GRAFİT SENTEZİ

Hakkı ERDOĞAN

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Pınar SEVİM ELİBOL

Haziran 2022, 55 sayfa

Endüstrileşme ve nüfusun artmasıyla beraber mevcut su kaynakları kirlenmeye başlamıştır. Kirlilik seviyesi farklı kaynaklardan gelen kirleticiler nedeniyle canlı yaşamını tehdit edecek konsantrasyonlara ulaşmıştır. Bu kirletici kaynaklarının öncüleri, tekstil sanayi, ilaç sanayi, boya sanayi, tarım ilaçları ve kentsel atıklardır. Bu kaynaklardan çıkan kirleticiler nedeniyle sular dolaylı ya da doğrudan etkilenmektedir. Bu kirleticileri gidermek amacıyla çalışmalar yapılmış, farklı metotlar geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Günümüzde sulardaki kirleticiler arasında boyalar, yüzey aktif maddeler ve tarım ilaçları önemli bir yer kaplamaktadır. Bu kirleticilerin su içerisindeki konsantrasyonları az miktarda olmasına rağmen bunlar canlı organizmalar için toksik etkilere sahiptirler. Bu nedenle bu kirleticilerin giderilmesi önemli ve gerekli bir konudur. Tez konusu kapsamında atık sulardan bazı mikrokirleticilerden olan nonilfenol etoksilatın giderilmesi amacıyla elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sentetik grafit sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen sentetik grafitin, SEM-EDAX, FTIR, BET ve Elemental analiz kullanılarak karakterizasyonu belirlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları dikkate alınarak mikrokirleticilerin sentetik grafit üzerine tutunduğu bir adsorban elde edilmiştir. Sentetik grafitin adsorpsiyon kapasitesi 17,18 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Anahtar sözcükler: Adsorpsiyon, Nonilfenol etoksilat, Mikrokirletici, Sentetik grafit.

ABSTRACT

SYNTHETIC GRAPHITE SYNTHESIS FOR THE EFFECTIVE REMOVAL OF NONYLPHENOL ETHOXYLATES

Hakkı ERDOĞAN

Düzce University

Institute of Graduate Studies, Department of Composite Material Technologies

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Pınar SEVİM ELİBOL

June 2022, 55 pages

With the industrialization and the increase in population, existing water resources have started to be polluted. The pollution level has reached concentrations that threaten life due to pollutants from different sources. The precursors of these pollutant sources are textile industry, pharmaceutical industry, paint industry, pesticides and urban wastes. Due to the pollutants from these sources, the waters are directly or indirectly affected. Studies have been carried out to remove these pollutants, different methods have been developed and continue to be developed. Today, dyes, surfactants and pesticides occupy an important place among the pollutants in water. Although the concentrations of these pollutants in water are small, they have toxic effects for living organisms. Therefore, the removal of these pollutants is an important and necessary issue. In the scope of the thesis, it is aimed to synthesize synthetic graphite by using electrochemical methods in order to remove nonylphenol ethoxylate, which is one of the micro-pollutants, from wastewater. The characterization of the synthesized synthetic graphite was determined using SEM-EDAX, FTIR, BET and Elemental analysis. Considering the analysis results obtained, an adsorbent was obtained, in which micro-pollutants adhered to synthetic graphite. The adsorption capacity of synthetic graphite was calculated as 17.18 mg/g.

Keywords: Adsorption, Nonylphenol ethoxylate, Micropollutant, Synthetic graphite.

1. GİRİŞ

Su kaynakları ve su havzaları tarihin ilk çağlarından günümüze kadar canlı yaşamının en önemli temel gereksinimlerinden biridir. Bu temel gereksinim zamanla önemini kaybetmesinin aksine endüstrileşme ile beraber daha da önem kazanmıştır. Bunun en büyük sebebi endüstrileşmenin mevcut su kaynaklarının kirlenmesinde ve ulaşılabilir temiz su kaynaklarının azalmasında en büyük paya sahip olmasıdır. Endüstriyel kaynaklardan gelen kirleticiler nedeniyle kirlilik seviyesi canlı yaşamını tehdit edecek seviyelerde artmıştır. Tekstil sanayi, boya sanayi, tarım ilaçları ve kentsel atıklar endüstriyel kirletici kaynaklarının öncüleridir. Bu kaynaklardan gelen kirleticiler nedeniyle sular dolaylı ya da doğrudan kirlenmektedir [1].

Bu kirlilikleri gidermek amacıyla çalışmalar yapılmış, farklı metotlar geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam etmektedir. Günümüzde sulardaki kirliliklerin arasında boya, yüzey aktif madde ve tarım ilaçları önemli bir yer kaplamaktadır. Bahsedilen başlıca kirleticiler kağıt, tekstil, boya sanayilerinde kullanılır. Bunlara ek olarak yüzey aktif maddeler, deterjan, şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde de kullanılmaktadır. Sürfaktan olarak da adlandırılan yüzey aktif maddelerin en yaygın olarak kullanılanlardan biri nonilfenol etoksilatdır (NPE). Genellikle Nonilfenol etoksilatlar biyodegradasyon işlemi sonucunda toksik özelliği fazla olan nonilfenollere (NP) dönüşürler [2].

Nonilfenollerin yaygın olarak kullanılmasının nedenlerinden biri ise diğer surfaktanlara göre daha az maliyetli olmasıdır [3]. Nonilfenollerin üretim miktarına paralel olarak kullanım alanları da giderek artmaktadır. Ancak nonilfenoller, kullanım sonrası evsel ve endüstriyel atık sulara karışmakta; oradan da çeşitli proseslerle atık sudan uzaklaştırılmaktadır. Uzaklaştırılmayan nonilfenoller ise su kaynaklarına deşarj edilmektedir. Deşarj edilen NP bileşikleri aerobik veya anaerobik ortamlarda biyolojik olarak kısmen bozunabilir; ancak tamamen giderilemez. Bu nedenle, doğaya ve insan kullanımına doğrudan ya da dolaylı olarak tekrar geri dönmesi muhtemeldir [4]. Nonilfenol, zenösterojen (yapay östrojen) yapısı sebebi ile doğal yaşama ve insan sağlığına verdiği zararın yanı sıra birçok canlının üreme sisteminde de yan etkilere sebep olmaktadır. Aynı zamanda NP'ler insanlarda diyabet, obezite, kardiyovasküler

bozukluklar ve karaciğer gibi organlarda toksik etkilere neden olmaktadır [1], [2], [4], [5].

Nonilfenoller toksik özelliklerinden dolayı Türkiye’de dahil olmak üzere birçok ülkede tehlikeli madde sınıfına alınmış ve yönetmelikler düzenlenmiştir. 2005 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından bildirilen su kalitesi kriterlerine göre, limit NP konsantrasyonu tatlı suda <6,6 µg/L, tuzlu suda <1,7 µg/L olarak verilmektedir (USEPA, 2005). WHO (Dünya Sağlık Örgütü) değerleri ise; sınır değeri, 0,001 mg/L, izin verilebilecek max konsantrasyon; 0,002 mg/L olarak belirlemiştir. Ülkemizde tekstil ürünlerinde, kilogram başına en fazla 1 gram NPE’ye izin verilmiştir. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik NPE sınır değeri; 50 mg/kg’dır [6]. Bu atıkların su içerisindeki konsantrasyonları az olsa dahi bunlar canlı organizmalar için toksik etkiye sahiptirler. Bu nedenle bu kirliliklerin giderilmesi önemli ve gerekli bir konudur [5].

Bu kapsamda sulardaki kirleticilerin giderilmesini sağlamak amacıyla kullanılan geleneksel metotlar olarak kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyon, biyolojik iyileştirme ve adsorpsiyon sayılabilir. Fakat sayılan bu metotlar arasında adsorpsiyon, kirleticilerin giderilmesi için hızlı, maliyeti az olan ve geniş bir aralıkta uygulanabilirliği olan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [7].

Adsorpsiyon prosesinin diğer proseslere kıyasla daha avantajlı olması yapılan araştırmaları uygun absorban maddelerin geliştirilmesine yöneltmiştir. Adsorpsiyon prosesi gaz veya sıvı halde bulunan maddenin (adsorbat) katı halde bulunan bir maddenin (adsorban) yüzeyinde birikmesi işlemidir. Verimli bir adsorpsiyon prosesi için adsorban maddenin geniş yüzeyli ve gözenekli yapıda olması gerekir. Adsorpsiyon proseslerini etkileyen faktörler karıştırma hızı, sıcaklık, temas süresi, pH, adsorbat ve absorban maddenin özellikleri olarak sayılabilir [8], [9].

Karbon atomunun allotroplarından birisi olan grafit absorban malzemesi olarak kullanılmaktadır. Grafit düzlemsel yapılı tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakalar içerisinde birbirine kovalent bağlarla bağlanmış hegzagonal yapılar bulunmaktadır. Düzlemler arasındaki uzaklık genelde 0,335 nm ve hegzagonal yapılar arasındaki uzaklık 0,142 nm’dir [10]. Grafit katman yapısı grafitin karbon tabakaları arasına atom veya molekül eklemeyi kolaylaştırmaktadır.

Yüksek ve düşük değerlikli kömürler kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemlerle okside

edilerek sentetik grafitte dönüştürülebilirler. Oksidasyon işlemi genellikle sentez ortamında sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak gerçekleştirilir. Sentez sonucu ortaya çıkan sentetik grafit hidroliz işleminden geçirilerek yıkaması sağlanır. Oksitlenen kömür 600-3000 °C aralığında ısıtılarak sentetik grafit elde edilir. Sentetik grafit, geniş yüzey alanına sahiptir ve genellikle 0,002-0,01 g/cm³ yoğunlukları olan, oldukça gözenekli ve çok hafif bir malzemedir. Sentetik grafit hidrojen depolama, yakıt hücresi, sensör, katalizör, biyomedikal malzemeler olarak kullanıldığı çok sayıda gerçek ve potansiyel uygulama nedeniyle artan bir öneme sahiptir [11]–[13]. Bu uygulamaların yanı sıra su üzerinde yüzen ağır petrol ve sudaki DDT'ler için adsorban olarak da kullanılmıştır [14]. Ağ gözenek yapısı, zayıf polarite, hidrofobik ve lipofilik yapısı sayesinde iyi bir adsorban olduğu yapılan çalışmalar sonucu kanıtlanmıştır.

Ancak, dünyada bol miktarda doğal grafit kaynağı olmasına rağmen, ham grafit cevherinin saflığı nispeten düşüktür; bu, grafitin ayrılması ve saflaştırılması sürecini karmaşık ve maliyetli hale getirir [15]. Bu nedenle, genişletilmiş grafit yerine yüksek adsorpsiyon özelliğine sahip grafit için daha ucuz bir hammadde ve daha basit bir hazırlama süreci gereklidir. Aslında, kömür bazlı grafit malzemeler birkaç araştırmacı tarafından başarılı bir şekilde hazırlanmış ve birçok alanda uygulanmıştır [16]. Bununla birlikte, çoğu araştırmacı, kömür bazlı grafit hazırlamak için hammadde olarak antrasit ve bitüm gibi yüksek dereceli kömürleri kullanmışlardır. Ayrıca, düşük dereceli kömürden grafit hazırlanması konusunda sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir. Bilindiği gibi düşük dereceli bir kömür olan linyit, yüksek su içeriği, yüksek oksijen içeriği ve kendiliğinden yanma özelliği nedeniyle kalitesiz bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir [17]. Linyiti yüksek metamorfik kömürden ayıran temel özelliklerden biri [18], gözenekli yapısından dolayı linyit, umut vaadedici bir adsorban malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Araştırmacıların linyitten aktif karbon materyallerini başarılı bir şekilde hazırlamalarından dolayı [19], [20], linyitten geniş spesifik yüzey alanına sahip gözenekli grafit materyallerin hazırlanması çok ekonomik bir yoldur. Bu çalışmada, hücresel mikro yapıya sahip sentetik grafit elde etmek elektro kimyasal yöntemler ve sülfürik asit kullanılarak genişletildikten sonra yüksek sıcaklıkta grafitleştirme ısıl işlemi için hammadde olarak linyit kullanılmıştır. Üretilen sentetik termo genişletilmiş grafitin adsorpsiyon özelliklerine göre özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı dağılımı elde edilmiştir. Daha sonra, mikrokirleticilerin ve güçlü bir yüzey aktif madde olan nonilfenol etoksilatların sulu çözeltisindeki adsorpsiyon performansı araştırıldı.

2. TEORİK KISIM

2.1. KARBON ELEMENTİ

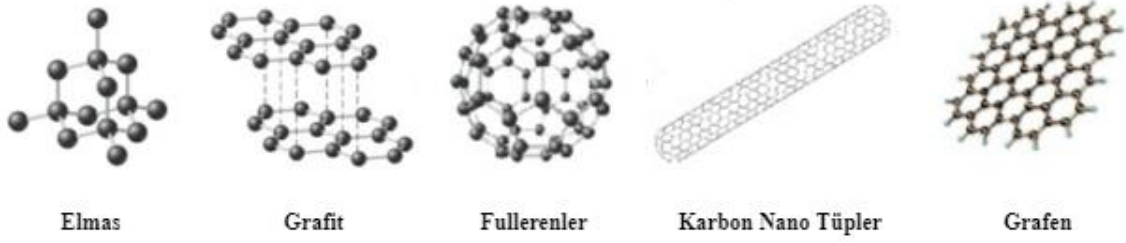
Grafit ve elmas olarak iki ana formda bulunan saf karbon, dünyada en çok bulunan elementlerden birisidir. Periyodik cetvelde 6A grubunda yer alan karbon elementi C sembolü ile gösterilmektedir [21]. Atom ağırlığı 12,011 u olan karbon atomu aynı zamanda ametaldir. Karbon atomunun 6 adet elektronu bulunmaktadır ve bunlardan 4'ü valens elektronudur. Elektron dizilimi $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ şeklindedir ve karbon atomunun ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C olmak üzere 3 adet izotopu bulunmaktadır. Bu izotoplardan sadece ^{14}C 5370 yıl yarılanma ömrü ile radyoaktiftir [22], [23].

Karbon atomunun birinci orbitali ile ikinci orbitalinde bulunan elektronların arasındaki enerji farkının fazla olması karbon atomunun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Karbon atomları en güçlü kimyasal bağ olan kovalent bağ ile bağ yapısı oluşturur. Karbon atomunun oluşturduğu 3 farklı bağlanma geometrisi vardır [24]. Bunlardan ilki doğrusal geometrik düzende bağlanmadır. Bu bağlanmada karbon atomları iki bağ oluşturur. Diğer bağlanma geometrisi ise üçgen geometrik düzende bağlanmadır. Bu bağlanmada karbon atomları arasında 3 bağlı bir geometrik düzen oluşur [25]. Sonuncu bağlanma geometrisi ise piramit geometrik düzende bağlanmadır. Bu bağlanmada elmas kristalinde olduğu gibi her atomda 4 bağ bulunur [26].

Karbon atomu üç farklı bağlanma geometrisi oluşturabilen istisnai bir elementtir. Bu bağlanma geometrilerine bağlı olarak karbon atomunun oluşturduğu yeni malzemeler fiziksel ve kimyasal olarak birbirlerinden farklı özellikler sergileyebilir. Farklı bağ yapabilme yeteneğinden dolayı karbon atomu birçok atomla bağ yapabilir. Bu durum doğada çok sayıda karbon yapıları bileşiklere rastlamamıza sebep olabilir [27].

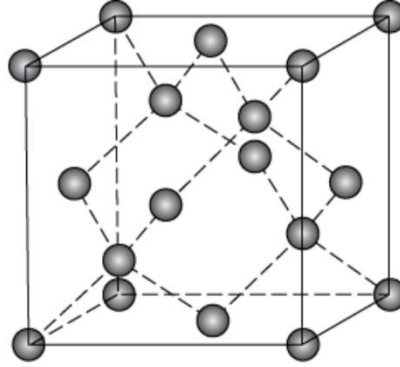
2.1.1. Karbon Elementinin Allotropları

Karbon elementinin uzaydaki farklı dizilimleri karbon elementinin allotroplarını oluşturur. Karbon atomunu içeren ve farklı fiziksel yapıya sahip bu allotroplar elmas, grafit, fullerenler, karbon nano tüpler ve grafen olarak gösterilebilir.



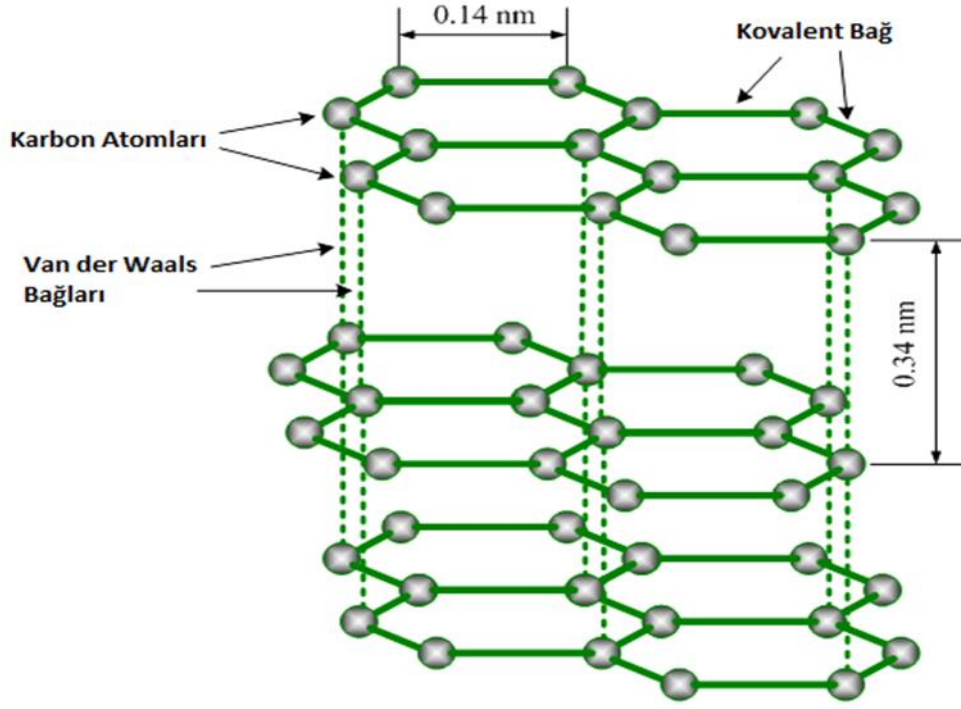
Şekil 2.1. Karbon elementinin allotropları.

Karbon atomlarının tetrahedral yapılar ile hibritleşerek oluşturduğu malzemeye doğal elmas denir. Bu yapıda karbon bağlarının boyu $1,54 \text{ \AA}$ ve yoğunluğu $3,51 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Elmas fiziksel olarak sert bir yapıya ve kristal görünümüne sahip malzemedir. Grafitin yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında metaller içinde çözünmesi daha sonra kristalize edilmesi ile sentetik elmas elde edilmektedir [28].



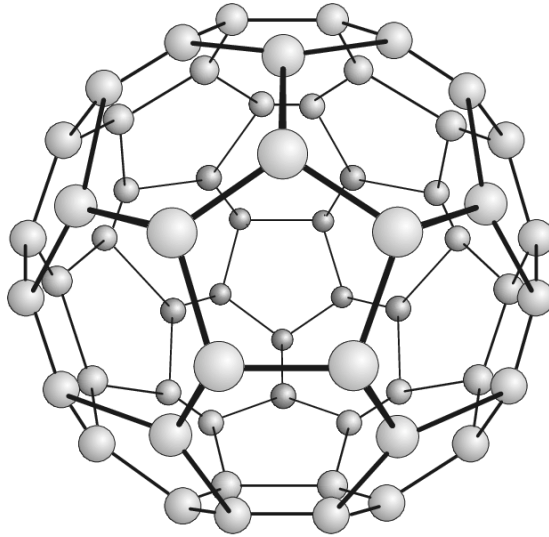
Şekil 2.2. Elmasın yapısı.

Karbon atomunun allotroplarından birisi olan grafit kararlı hegzagonal bağlar ile kristal bir yapıdadır. Grafit düzlemsel yapılı tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakalar paralel grafen tüzeylerinin birbirlerine zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmasından oluşur. Bu zayıf bağların kolay kırılması nedeni ile grafenler birbirleri üzerinde kolayca hareket ederek, grafitin kaygan bir yüzeye sahip olmasını sağlamaktadırlar. Düzlemler arasındaki uzaklık genelde $0,335 \text{ nm}$ ve hegzagonal yapılar arasındaki uzaklık $0,142 \text{ nm}$ 'dir [10]. Grafit katman yapısı ve katmanları arasındaki uzun karbon tabakalarına sahip olması grafitin karbon tabakaları arasına atom veya molekül eklemeyi kolaylaştırmaktadır.



Şekil 2.3. Grafitin örgü yapısı [29].

Elmas ve grafitte göre daha yakın tarihlerde keşfedilmiş fullerenler de karbon atomunun allotroplarındandır [30]. Dairesel yapıda 60 adet karbon atomunun oluşturduğu Buckminsterfullerene ilk kez 1985 yılında keşfedilmiştir.



Şekil 2.4. Buckminsterfullerene yapısı.

Daha detaylı kıyaslama yapabilmek adına karbon allotroplarının farklı özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Karbon allotroplarının özellikleri.

Özellik	Elmas	Grafit	Fullerenler
C-C bağı uzunluğu (Å)	1,54	1,42	1,46
Yoğunluk (g/cm ³)	3,51	2,26	1,72
Young's modülü (GPa)	1063	1020	16
Termal iletkenlik (W/mK)	2200	45-470	0,4
Erime noktası (°K)	4500	4450	1180

2.2. GRAFİT

Grafit karbon atomunun allotroplarından birisidir. Grafitin yoğunluğu 2,1 ile 2,3 g/cm³ aralığındadır. Grafitin sertliği ise Mohs ölçeğine göre 1-2 arasındadır. Saf karbon bileşiminden oluşan grafit hegzagonal yapıda kristallenmektedir. Grafitin yapısında, kovalent bağlar ile birbirine bağlanmış karbon atomu düzlemleri birbirlerine zayıf van der Waals bağları ile bağlanmaktadır. Grafit ısıya karşı oldukça dayanıklıdır. Oksijen miktarının yüksek olduğu ortamlarda 620-670 °C aralığında yanmaktadır. Normal hava ortamlarında ise 3500 °C'de erimekte ve 4500 °C'de buharlaşmaktadır. Asidik veya bazik ortamlarda kimyasal bozunmaya karşı dirençlidir [31]. Nitrik asit harici kuvvetli asitlerde çözünmez. Grafitin sadece nitrik asit ile reaksiyonu sonucu çözünerek grafit asidi oluşmaktadır [32].

Yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe sahip grafit, karbon nano tüp ve karbon nano fibere göre daha düşük maliyetli olması sebebiyle tercih edilir. Grafitin farklı kimyasal ve fiziksel yöntemlerle geliştirilmesi ile farklı modifikasyonlar elde edilebilir. Bu modifikasyonlar grafitin daha üstün yapısal ve fiziksel özellikler göstermesini sağlamaktadır.

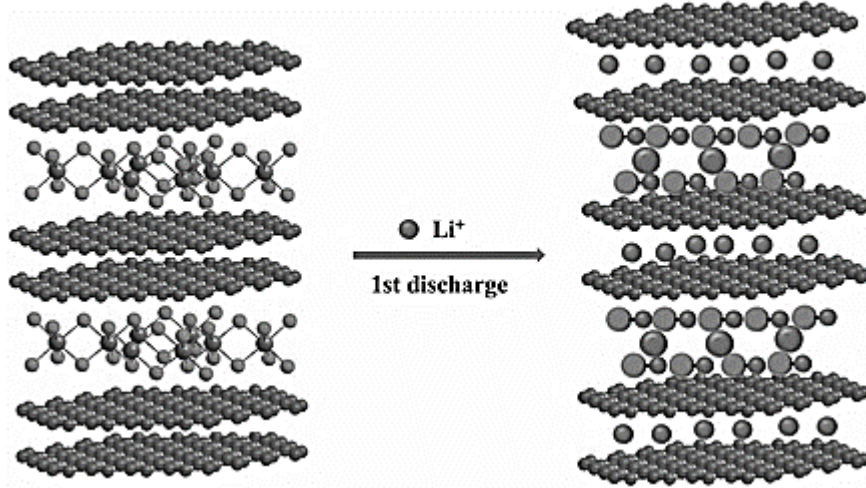
2.2.1. Grafitin Modifikasyonları

Grafit bazı kimyasal ve fiziksel yöntemlerden geçirilerek geliştirilebilir ve farklı modifikasyonları oluşturulabilir. Bu modifikasyonlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Yüzeyi modifiye edilmiş grafit (GIC)
2. Termo Genişletilmiş grafit (TGG)
3. Grafit oksit (GO)
4. Grafen
5. Sentetik grafit

2.2.1.1. Yüzeyi modifiye edilmiş grafit (GIC)

Yüzeyi modifiye edilmiş grafit, grafit tabakaları arasında kimyasal yöntemler ile farklı grupların yerleştirilmesi sonucu oluşmaktadır. Kullanılma amacına bağlı olarak grafit tabakaları arasında tutturulacak grup değişiklik gösterebilir. Lityum ile modifiye edilmiş grafit tabakaları Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

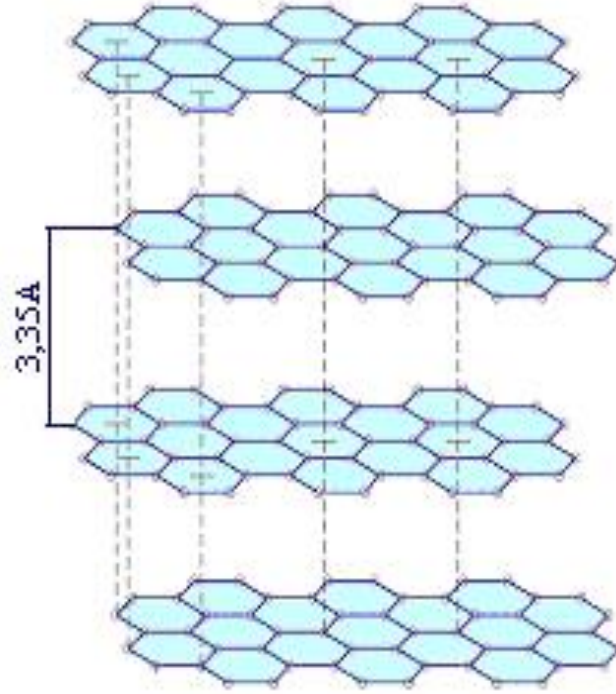


Şekil 2.5. Lityum ile modifiye edilmiş grafit tabakaları.

2.2.1.2. Termo Genişletilmiş Grafit

Karbon kimyasındaki gelişmeler, modern yüksek teknoloji geliştirilmesinde temel oluşturmuştur [33]. Bunlar, iyi adsorpsiyon özelliklerine sahip olan karbon nanomalzemelerin [34], termo-genişletilmiş grafit (TGG), interkalasyon katkılı grafit (İKG) [35] çeşitli bileşiklerini içerir. TGG'e dayalı malzemeler, yüzeyin durumuna bağlı olarak adsorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleri ile de karakterize edilir. Grafitin kristal yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir.

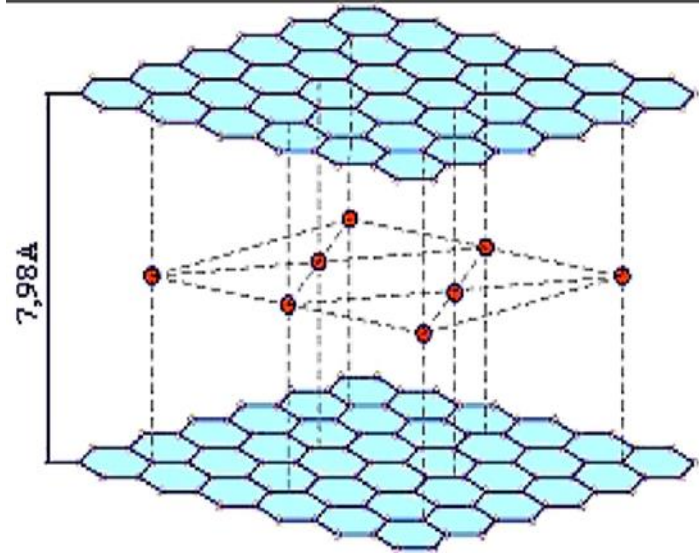
Halen, TGG üretim teknolojisi, grafitin ayrıca bir oksitleyici madde içeren konsantre sülfürik asit ile kimyasal oksidasyonuna dayanmaktadır. Sonuç olarak, grafit bisülfat (BG) elde edilir [36], [37]. TPF, hidrolize edilmiş ve kurutulmuş BG'nin hızlı ısıtılması ile oluşturulur. Bu teknoloji, elde edilen bileşiklerin gerekli kontrol özelliklerini ve yeterli sağlığını sağlamasını gerektirir. BG'nin elektrokimyasal sentezi olasılığı bilinmektedir [38]. Ön çalışmaları ile, farklı kompozisyonlardan BG elde etmek için bazı koşulları göz önüne alması gerekmektedir.



Şekil 2.6. Grafitin kristal yapısı.

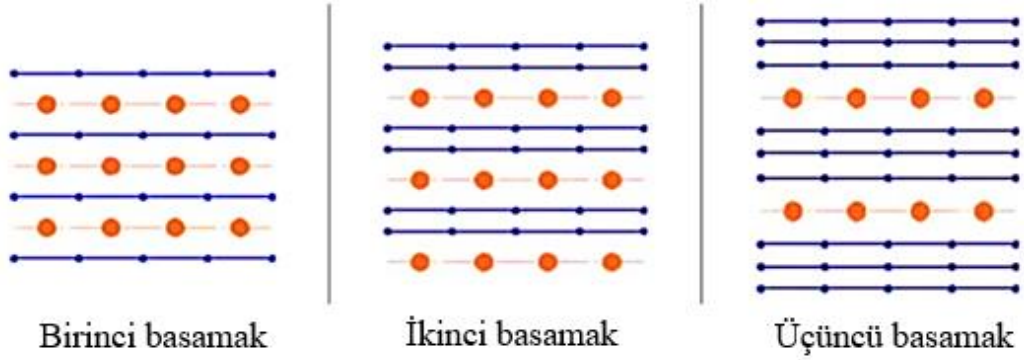
TGG'nin asitlerle elektrokimyasal olarak üretilme olasılığı ilk olarak Rydorf'un klasik çalışmasında sunuldu [39]. Bu yöntemin temeli, düzenli kristal yapıya olan grafitlerin anodik oksidasyonudur. Sonuç olarak, dağıtılmış bir pozitif yük (makro oluşumlar) karbon tabakalarında birikir. Sonuncunun grafit ara tabaka boşluklarına giren asit anyonları ile nötrale edilmesi, Katkılı Grafit bileşiklerinin oluşumuna yol açar.

İnterkalyasyon işlemi, grafit kafesin katmanları arasında bir oksitleyici madde (genellikle hidrojen peroksit, potasyum dikromat, potasyum permanganat, nitrik asit) varlığında moleküllerin ve sülfürik asit iyonlarının girişine indirgenir.



Şekil 2.7. Grafitin interkalyasyon kristal şeması.

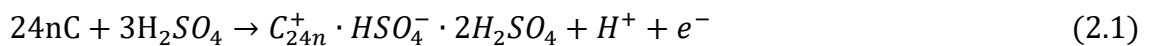
Bu durumda, karbon matrisinin katlar arası mesafesi artar. Karbonlu katmanlar arasında implante edilmiş madde katmanlarının (bu durumda-H₂SO₄) dağılımına genellikle basamak adımları denir.



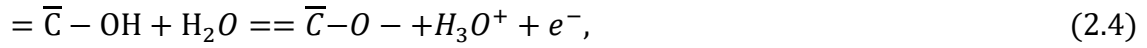
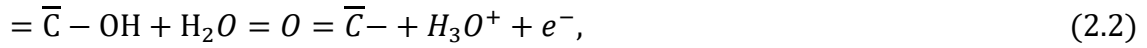
Şekil 2.8. TGG'nin uygulama basamaklarının farklı katmanlarının yerleşimi (Mavi-karbon katmanlarını gösterir; kırmızı-gömülü maddelerin katmanları).

Girişin ilk aşamasında, girilen maddenin maksimum konsantrasyonuna ulaşıldığında, karbon tabakaları girilen maddenin tabakaları ile değişmektedir. İkinci basamakta, implante edilmiş maddenin iki karbon tabakası, üçüncü basamakta-üç karbon tabakası ile değişmektedir. Toplam uygulama basamakları 10-11'e kadar olabilir [40], [41].

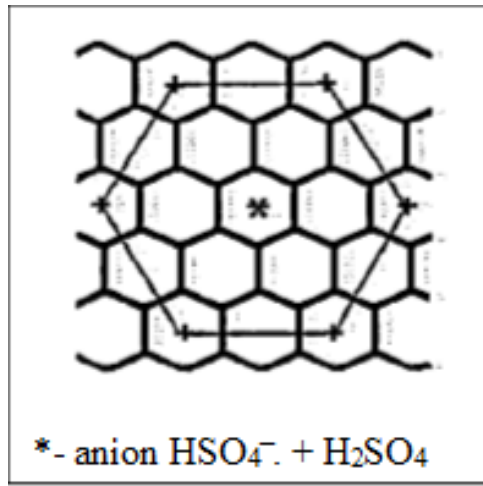
Reaksiyon sırasında grafit bisülfatın elde edildiği en çok çalışılan sistem grafit-sülfürik asit sistemidir. Kimyasal ve anodik oksidasyon yollarla elde edilen TGG oluşumu ve özellikleri aynıdır. Genel olarak, grafitin sülfürik asit içindeki elektrokimyasal birleşmesi denklem ile ifade edilebilir:



Elde edilen bileşik, grafit bisülfat (BG) genel bir formül ile temsil edilir, burada: TGG aşamasının n sayısıdır. Reaksiyonun BG tarafından elektrokimyasal oluşumu süreci, klasik kavramlara göre [42], aşağıdaki aşamalar halinde ilerler.

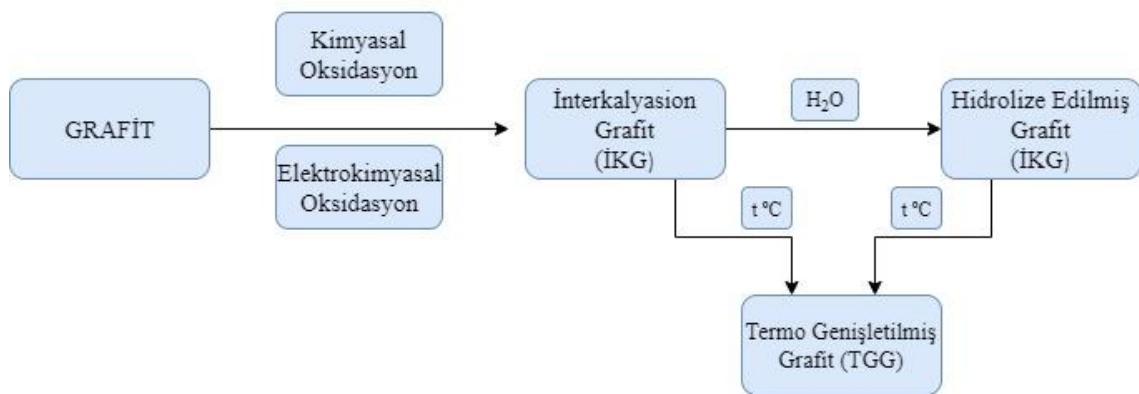


Sonra karbon tabakaları pozitif bir yük kazanır:



Şekil 2.9. Gömülü asit katmanının bir parçası.

Elde edilen TGG numuneleri, grafit oksidin karakteristiği olan yoğun siyah renktedir ve partikülleri birbirine bağlanır. BG'nin birinci basamağının oluşumu elektrokimyasal yöntemle mümkündür, oysa kimyasal işlem sırasında maksimum dolum derecesi ikincisidir. Şekil 2.8'de elde edilen TGG genel görünüşü vermektedir.

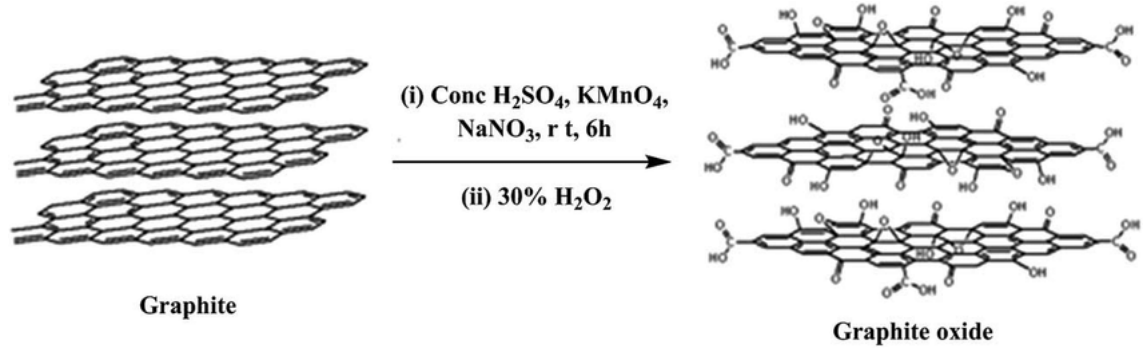


Şekil 2.10. Termo genişletilmiş grafit ürününün sentez şeması.

2.2.1.3. Grafit Oksit (GO)

Grafitin potasyum klorat ve nitrik asit ile reaksiyonu sonucu grafit oksit elde edilir. Grafit oksitin elde edilme yöntemi “Brodie metodu” olarak isimlendirilir. Bu metot 1859 yılında Benjamin Brodie tarafından geliştirilmiştir. İlerleyen tarihlerde potasyum kloratın güçlü bir yükseltgen olması sebebiyle insan sağlığı açısından daha güvenilir metot arayışlarına ihtiyaç duyulmuştur.

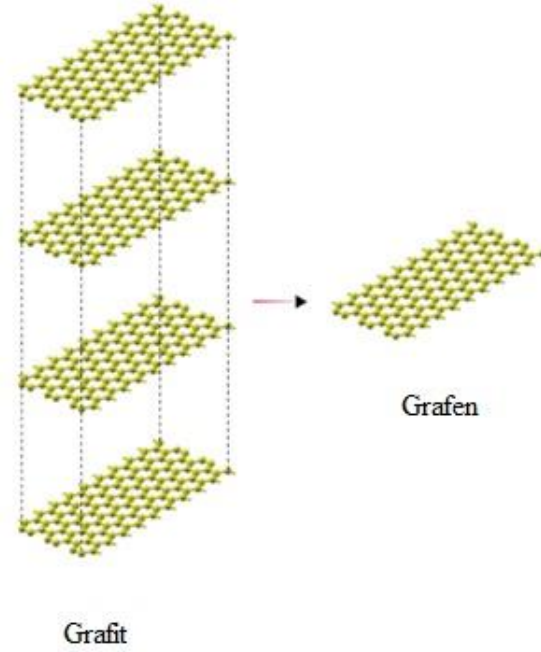
Sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat karışımı ile grafit oksit elde etme metodu 1957 yılında geliştirilmiştir. Bu metot “Hummer’s metodu” olarak adlandırılmıştır. Ancak “Hummer’s metodu” çeşitli değişiklikler ile iyileştirilerek “Modifiye Hummer’s Metodu” olarak değiştirilmiştir. Bu metot grafit oksit üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır [43].



Şekil 2.11. Grafitin grafit okside oksidasyonunun şematik gösterimi [44].

2.2.1.4. Grafen

Grafen grafitin iki boyutlu tek katmanıdır. Grafenin belirli düzenlerde boyutlandırılarak ve silindirik şekiller verilerek karbon nanotüpler elde edilebilir. Grafen yüzeyleri altıgen hücrelerden oluşur. Grafenin yapısında C-C bağ genişliği yaklaşık olarak 1,42 Å'dur. Grafen tabakalarının üst üste dizilimi ile oluşan grafitin iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Å'dur.



Şekil 2.12. Grafiti oluşturan grafen katmanı.

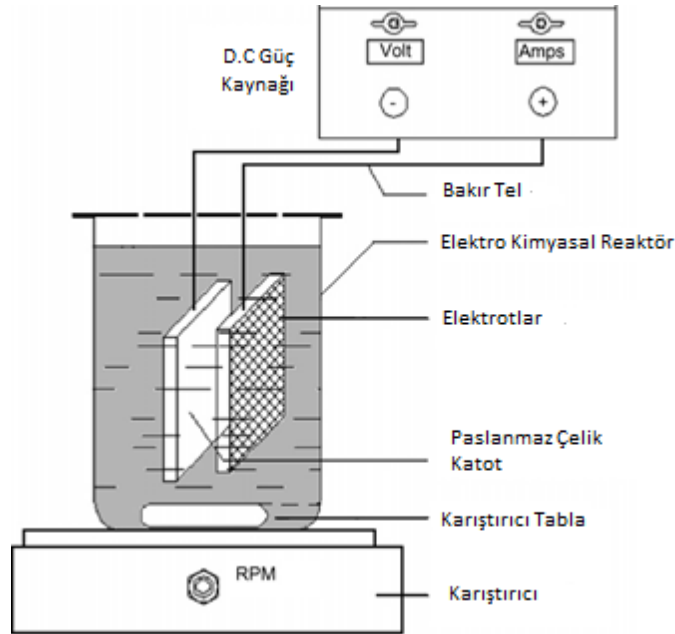
2.2.1.5. Sentetik Grafite

Sentetik grafit, amorf karbon malzemelerin yüksek sıcaklıklarda işlenmesiyle üretilen bir maddedir. Sentetik grafitin üretimi için kullanılan hammaddeler petrol, kömür ve sentetik organik malzemelerdir. Bazı durumlarda ise asetilen gibi karbonlu bir gazın pirolizinden karbonun doğrudan çökeltilmesi ile sentetik grafit üretilir. Tüm grafit hammaddelerinin ortak özelliği karbon içermeleridir. Sentetik grafitin en yaygın üretim prosesinde yüksek veya düşük değerlikli antrasit ve linyit gibi kömürler kullanılır. Bu kömürlerin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında bir oksitleyici (H_2SO_4) yardımıyla grafitte dönüştürülmesi sağlanır. Sentetik grafitin özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sayesinde yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahiptir [45].

Sentetik grafit, kaplamalar, korozyon ürünleri, iletken dolgu maddeleri, kauçuk ve plastik malzemeler ve adsorban olarak birçok uygulamada kullanılmaktadır. Yapılan bazı akademik çalışmalarda karbon kaynağı olarak linyit kömürünün sülfürik asit ve fosforik asit ile oksitleyerek 1200-2700 °C aralığında ısıtılarak sentetik grafit elde edilmiştir. Elde edilen sentetik grafit ile anyonik boya adsorpsiyonu çalışılmış ve %99,9 oranında adsorpsiyon verimi elde edilmiştir [45], [46].

2.3. ELEKTROOKSİDASYON

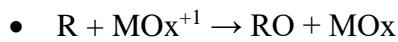
Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde, iletken bir çözelti ortamına iki elektrot yerleştirilerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir. Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak anot bölgesinde çıkan gazlar (O_2 ve Cl_2) ve oluşan H_2O_2 ve $OH\cdot$ ile istenilen oksidasyon işlemi sağlanmaktadır. Prosese etki eden ana faktörlerden biri anottur ve anot olarak çok çeşitli materyaller kullanılmaktadır. Bunlar arasında; Ti/ PbO_2 , Ti/ SnO_2 , Ti/ IrO_2 , nikel, grafit, demir, alüminyum, cam karbon elektrotlar ya da son zamanlarda dikkat çeken sentetik elmasla kaplanmış silikondan üretilen ve iletkenlik kazanması için boronla kaplanmış BDD (Boron-doped diamond) elektrot sayılabilir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesi, anot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan oksidasyon ya da anotta oluşan uygun yükseltgeyiciler ile çözeltide gerçekleşen dolaylı oksidasyon olmak üzere iki farklı şekilde incelenmektedir [47].

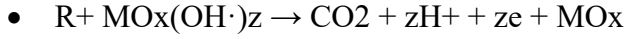


Şekil 2.13. Elektrooksidasyon sistemi [48].

2.3.1. Doğrudan Oksidasyon

Maddelerin direkt olarak elektrotlar ile teması sonucunda oluşan oksidasyon işlemidir. Bu yöntem sırasında oluşan reaksiyonlar;





Yukarıdaki eşitlikte yer alan;

MO_x: Oksitlenmiş anot,

MO_x⁺¹: Aktif oksijen,

R: Organik bileşik

Z: Anotta adsorplanmış hidroksil radikali sayısıdır.

Aktif yüzey (M=RuO₂, Pt, IrO₂) M/MO redoks çiftinin olduğu düşük potansiyelde kullanışlı olurken, inert yüzey, H₂O/H₂O₂ redoks çiftinin potansiyelini gerektirmektedir. Elmas ve metal oksitler (PbO₂, SbO₂) sadece inert yüzey sergilemektedirler.

2.3.2. Dolaylı Oksidasyon

Dolaylı oksidasyon da oksidasyon işlemi anot elektrot yüzeyinden çözünen iyonlar sayesinde gerçekleşir. Bu oksidasyon türünde anodik ve katodik reaksiyonlar gerçekleşir.

Anodik reaksiyonlar:

- $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
- $6HOCl + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl^- + 1,5O_2 + 12H^+ + 6e^-$
- $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Katodik Reaksiyonlar:

- $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH\cdot + H_2$
- $OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH\cdot$

Toplu Reaksiyonlar:

- $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+$
- $HOCl \rightarrow H^+ + OCl^-$

2.4. ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİKLER

Endokrin bozucu bileşikler, vücudun normal bir şekilde işleyen hormonal sistemine ve biyolojik süreçlere etki eden kimyasallar veya kimyasal karışımlardır. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından endokrin bozucu kimyasallar “Homeostaz, üreme,

gelişme ve/veya davranışın korunmasından sorumlu olan vücuttaki doğal hormonların sentezine, salgılanmasına, taşınmasına, bağlanmasına veya ortadan kaldırılmasına müdahale eden bir ajandır.” şeklinde tanımlanmaktadır [49].

Endokrin bozucu bileşiklerin çoğu gelişmekte olan ülkelerde insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri önlenememektedir. Bu durum endokrin bozucu kimyasalların endüstride çok geniş yelpazeye sahip olmasıdır. Bu kimyasallar hormonal sistem ve sinir sistemi başta olmak üzere diğer birçok sistemde komplikasyonlara neden olmaktadır [50].

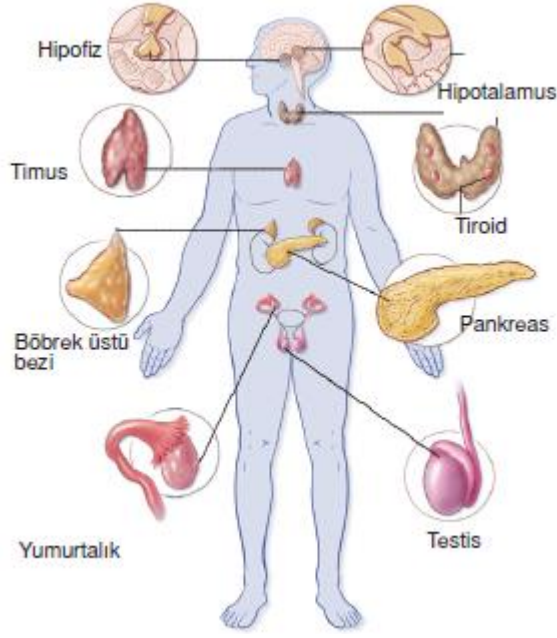
Endokrin bozucu bileşikler iki ana gruba ayrılır;

- Doğal Endokrin Bozucular
- Sentetik Endokrin Bozucular

Doğal endokrin bozucular soya fasulyesi gibi yapısında fitoöstrojen bulunduran bitkilerden kaynaklanmaktadır. Bu bitkiler doğal yapıdaki östrojen maddesini yapılarında bulundurur. Ancak doğal hormon yapısına sahip oldukları için vücutta depolanmazlar.

Endüstri, sanayi ve tarım gibi alanlarda çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere yapay olarak tasarlanan ve üretilen endokrin bozuculara ise sentetik endokrin bozucu ismi verilmektedir. Poliklorlu bifeniller (PCB), polibromlu bifeniller (PBB), dioksinler, plastikler (Bisfenol A), fitalatlar, pestisitler, fungusitler sentetik endokrin bozuculara örnek olarak verilebilir [49].

Endüstrilerden, tarım alanlarından, hayvancılıktan ve evsel kullanımlardan kaynaklanan mikrokirleticiler su ortamlarına aktarılırlar. Bu mikro kirleticilerin içerisinde ilaçlar, pestisitler, nonilfenoller, bisfenol-A ve sülfonoik asitler gibi endokrin bozucu bileşikler bulunmaktadır. Bu bileşikler kanalizasyon sistemleri ile nehirler, göller vb. su kütlelerine veya atık su arıtma tesislerine ulaşır. Bu nedenle, kanalizasyon atıkları temel bir mikrokirletici ve/veya endokrin bozucu bileşen kaynağı olarak kabul edilir. Nonilfenol etoksilatların nehirler, göller ve yeraltı su kaynaklarında bulunması, bu kaynaklardaki canlılar ve suda yaşayan organizmalar üzerinde toksik ve östrojenik bir etki yaratır [49].



Şekil 2.14. İnsan vücudundaki ana endokrin sistem organları.

Endokrin bozucu bileşikler kimyasal özelliklerine göre, farklı doku ve organlarda olumsuz etkiler oluşturur. En büyük etkiyi üreme sistemlerinde göstermekle beraber immün, gastrointestinal ve sinir sistemlerinde de patolojik değişimlere yol açabilirler. Vücutta yüksek oranda birikimi sonucu kanser riskini de arttırabilirler [51].

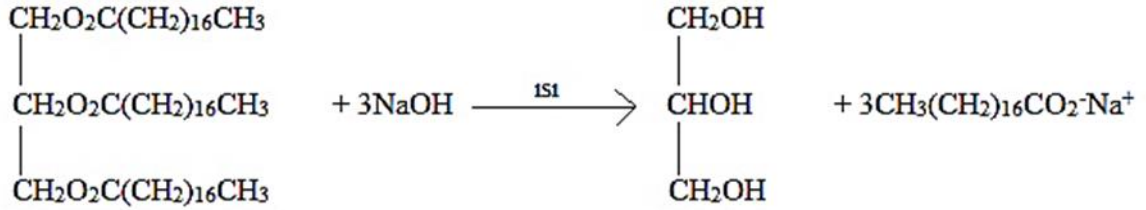
2.5. YÜZEY AKTİF MADDELER

Bir sıvının yüzeyindeki gerilimi azaltan maddelere yüzey aktif maddeler (YAM) denir. Yüzey aktif maddeler endüstrinin hemen her alanında ve günlük yaşam alanlarında çok sık kullanılmaktadır. Bu maddeler alanlarına göre tekstil, eczacılık, tıp, boyama, deri sanayi ve kişisel bakım gibi birçok sektörde kullanılmaktadır [52], [53]. Bu alanlarda temizleyiciler, farmasotikler, ıslatıcılar, dolgu yardımcıları, ağartma maddeleri, köpükleştiriciler ve dağıtıcılar olarak işlev görür [53], [54]. Yüzey aktif maddelerin diğer bir ismi olan surfaktan kelimesi sıklıkla kullanılmaktadır.

Sabun, bilinen ilk insan yapımı yüzey aktif maddedir. Bitki küllerinin, su ve bitkisel yağlar içerisinde kaynatılması sonrası sabun elde edilmiştir. Bu işlemde su buharlaşana kadar eklemesi yapılarak kül ile bitkisel yağlar kimyasal reaksiyona girmesi sağlanır ve sabun oluşturulur.

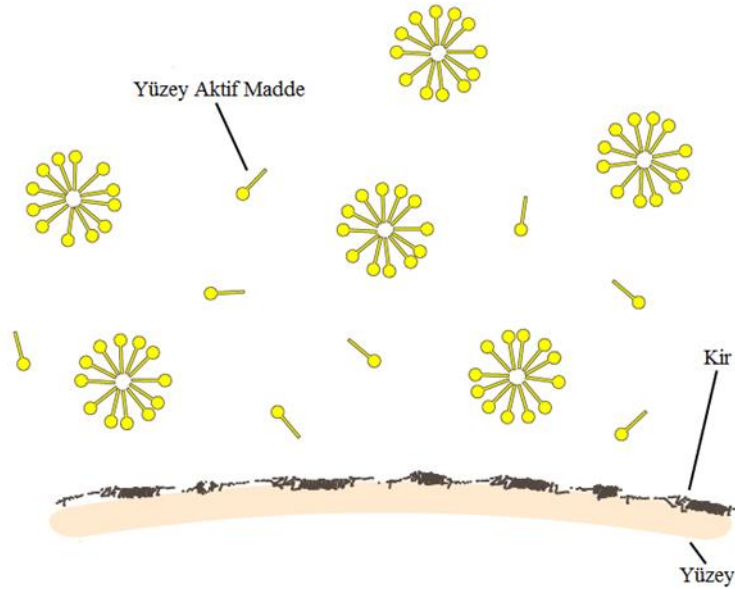
Yağ asitleri ve alkali metallerin ısıtılarak tepkimeye girmesi sonucu oluşan tuzlar sabun

olarak adlandırılır. Yağ asitlerinin sodyum hidroksit ile tepkimesinden oluşan sabunlaşma reaksiyonu Şekil 2.15’de verilmiştir. Reaksiyon sonucunda gliserin ve yağ asitleri tuzu oluşmaktadır.



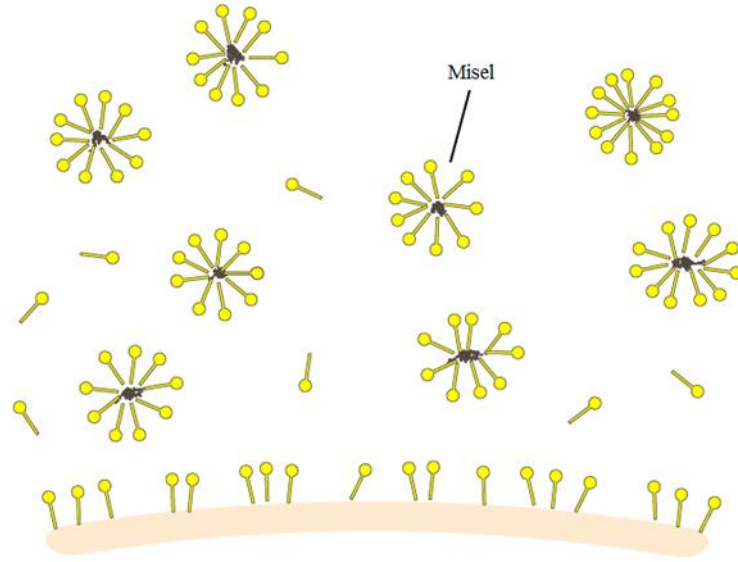
Şekil 2.15. Sodyum hidroksit ile sabunlaşma reaksiyonu.

Tüm yüzey aktif maddeler, sulu çözeltilerde koloidal elektrolit özellikleri gösterir. Çözeltide misel olarak bilinen, genellikle elektrik yüklü molekül kümeleri oluşturur. Çözeltiye belirli miktarda yüzey aktif madde ilave edildiğinde, çözeltinin yüzey gerilimi hızla düşmeye başlar. Ancak yüzey aktif madde suda belirli bir konsantrasyona ulaştıktan sonra yüzey aktif madde ilavesi devam etmesine rağmen yüzey gerilim değeri daha fazla azalmaz ve sabit kalır. Yüzey geriliminin sabit kaldığı bu değere ulaştığı konsantrasyona, o yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir [55].



Şekil 2.16. Yüzey aktif maddelerin çözücü ortamındaki davranışları.

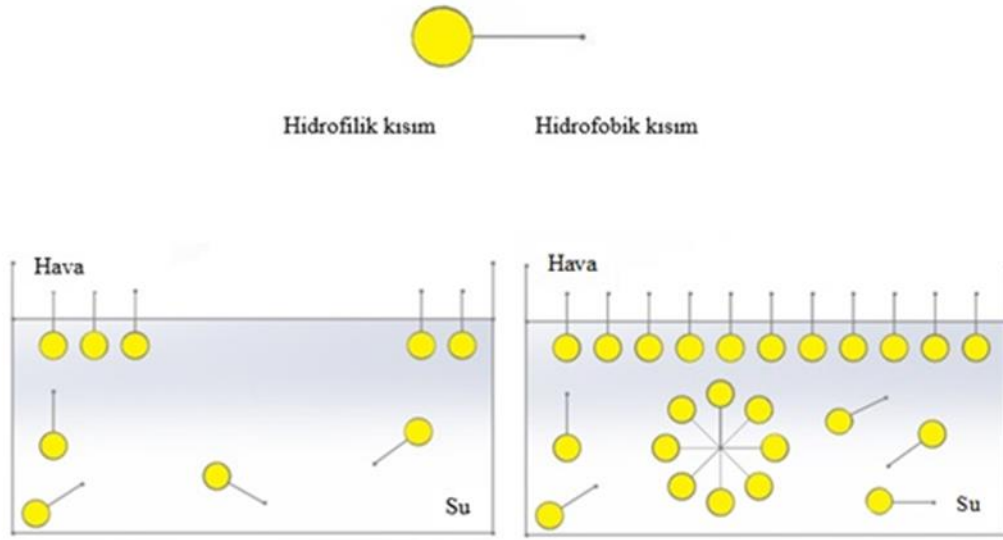
Yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini azaltıcı etki göstermektedir. Bu maddelerin belirli konsantrasyonlarda bir araya gelerek oluşturduğu yapılara misel denir.



Şekil 2.17. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misel yapısı.

Yüzey aktif maddeler hidrofobik (su tarafından itilen) ve hidrofilik (su tarafından çekilen) gruplardan oluşmaktadır [56]. Hidrofilik grup yüzey aktif maddelerin yapısında bulunan polar kısımdır ve su gibi polar çözücüler içerisinde güçlü bir çekim gücü gösterir. Hidrofobik grup ise apolar kısım olarak adlandırılır [57]. Su molekülleri arasındaki hidrojen bağı nedeniyle suyun yüzey gerilimi yüksektir. Yüzey aktif maddelerin suyun yüzey geriliminde azaltıcı etki göstermesi sudaki hidrojen bağlarının kırılması ile oluşur. Bu bağların kırılması ile yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofilik kısımları suyun yüzeyine yönelirken hidrofobik kısımları ise hava-su ara yüzünde yönelir.

Suyun yüzey gerilimini azaltmak için eklenen yüzey aktif maddelerin konsantrasyonlarının artması sonucu yüzeyde miseller oluşturmaya başlar. Suyun yüzey geriliminin azalması ile kirliliklerin koparılması kolaylaştırır. Su / hava ara yüzünde yönelen yüzey aktif maddeler, yüzey gerilimini azaltıcı etki göstererek misel oluşturduğu yapı şekil 2.18’de gösterilmektedir.



Şekil 2.18. Su yüzeyindeki yüzey aktif maddelerin davranışları [53].

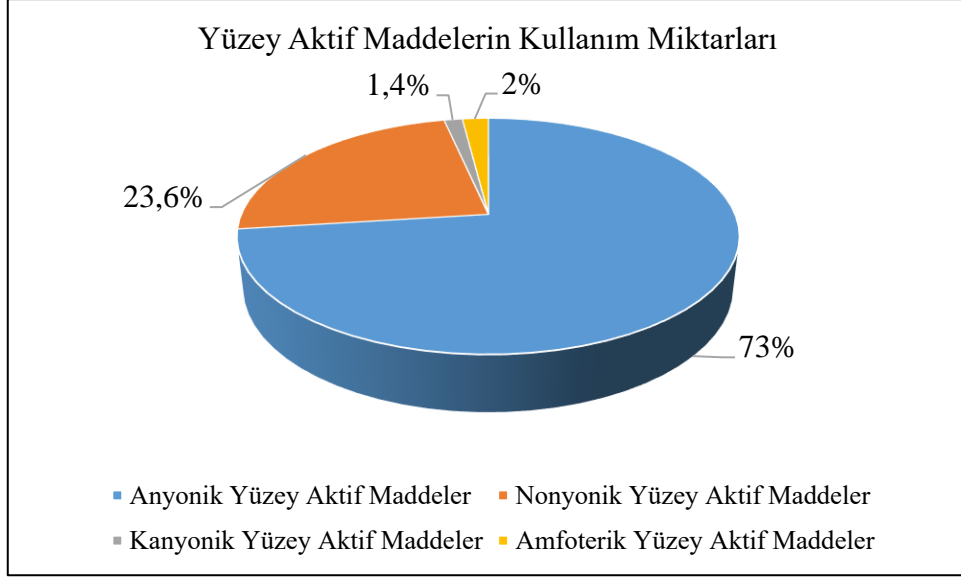
Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısmı suda daha fazla çözünürken, hidrofobik kısmı yağda daha fazla çözünür. Sudaki çözünürlük hidrofilik kısımdaki hidroksil, karboksil, sülfat ve sülfonat gruplarının iyonlaşmasından kaynaklanırken yağdaki çözünürlük ise hidrofobik kısımdaki organik gruplara bağlıdır [53].

Çizelge 2.2. Yüzey aktif madde molekülünün grupları.

Suda Çözünen Gruplar	Yağda Çözünen Gruplar
OH ⁻ , COO ⁻ Na ⁺ , SO ₃ ⁻ Na ⁺ , SO ₄ ⁻ Na ⁺	Organik gruplar

2.5.1. Yüzey Aktif Maddelerin Genel Kullanım Alanları

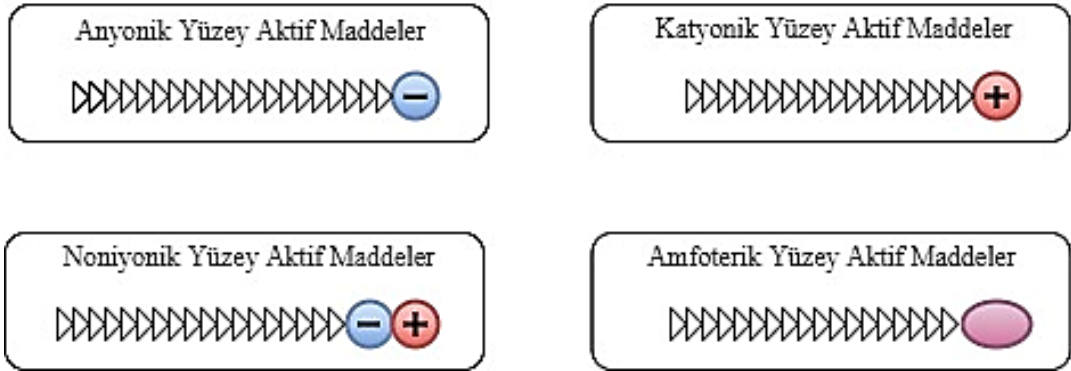
Yüzey aktif maddeler kişisel ve endüstriyel kullanım olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sabunlar, deterjanlar, yumuşatıcılar, diş macunu ve temizlik ürünleri “kişisel veya evsel kullanımlar” arasındadır. Yüzey aktif maddelerin "endüstriyel kullanım alanları" ise çok geniş bir yere sahiptir. Genellikle kimya endüstrilerinde birçok amaç için kullanılmaktadır. Tekstil, tarım, gıda, kağıt, petrol, plastik, boya ve inşaat sektöründe yüzey aktif maddelere rastlanır.



Şekil 2.19. Yüzey aktif maddelerin 2000’li yıllarda kullanım miktarları [53].

2.5.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler suda çözüldüklerinde hidrofilik uçlarından açığa çıkan iyonların yüküne göre anyonik, katyonik, iyonik olmayan ve amfoterik olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Hidrofobik kısım yüzey aktif maddelerde genellikle benzer olduğu için sınıflandırmayı etkilemez. Hidrofobik kısım sadece dallanmalara göre temizleme özelliğini etkiler. Birçok yüzey aktif maddenin farklı kullanımları olduğundan, ticari yüzey aktif maddeler genellikle kullanımına göre adlandırılmaktadır [58].



Şekil 2.20. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.

2.5.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Temizlik malzemelerinde sıklıkla kullanılan ve en önemli yüzey aktif madde çeşidi anyonik yüzey aktif maddelerdir. Sabun dünyadaki bilinen en eski anyonik yüzey aktif maddedir [59]. Yağı ve kiri kolayca temizleyen bu yüzey aktif maddeler çamaşır

deterjanlarının bileşenlerinden birisidir. Yüksek temizlik performanslarıyla anyonik yüzey aktif maddeler temizlik malzemelerinde sıklıkla tercih edilmektedir [60]. Bu yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımlarında anyonik gruplar bulunur ve madde üzerinde çok az etkisi olan küçük karşı yüklere (sodyum veya potasyum gibi) sahiptir. Anyonik yüzey aktif maddeler çözelti içinde iyonlaşarak bir negatif ve bir pozitif iyon verir. Negatif kısım yüzey aktiflik gösterirken pozitif kısım ise genelde bir alkali metal (Na^+ , K^+) iyonudur [61]. Anyonik yüzey aktif maddelere örnekler aşağıda sıralanmıştır.

- α - Olefin sülfonatlar (AOS)
- Alkol sülfatlar (FAS veya AS)
- Alkileter sülfatlar (AES)
- İkincil alkan sülfonatlar (SAS)
- Linear alkilbenzen sülfonatlar (LAS)
- Metilester sülfonatlar (MES)

Anyonik yüzey aktif maddelerin yüksek çözünürlüğünden dolayı en çok kullanılanları sırasıyla LAS, AES, SAS ve AS'dır. Yüksek köpürme ve temizleme özelliği sayesinde LAS deterjanlar gibi temizlik ürünlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. LAS su sertliğine duyarlıdır ve temizleme özelliği artan su sertliği ile azalmaktadır [62].

2.5.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler, çamaşır deterjanlarında ve ayrıca korozyon önleyicilerde ıslatıcı, yumuşatıcı ve dezenfektan olarak sıklıkla kullanılır. Ticari katyonik yüzey aktif maddeler, nitrojen atomunun dört alkil grubuna bağlı olduğu ve pozitif bir yük taşıyarak oluşturulduğu kuaterner amonyum tuzlarıdır. Pozitif yüklü katyonik kısım yüzey aktiftir. Katıların yüzey özellikleri katyonik yüzey aktif maddelerle değiştirilebilir. Katı, hidrofilik olduğunda hidrofobik veya hidrofobik olduğunda hidrofilik davranmak üzere yapılabilir [63].

En yaygın kullanılan katyonik yüzey aktif maddeler [64];

- Dimetilamonyum klorürler (DTDMAC)
- Esterkuatlar

Evsel kullanım için yumuşatıcılarda katyonik yüzey aktif maddeler tercih edilir. Başlangıçta, DTDMAC uzun yıllar yumuşatıcılarda kullanıldı daha sonra yerini

esterkuatlar aldı. Yüzey aktif maddelerin en toksik grubudur [65]. Katyonik yüzey aktif maddeler genellikle anyonik yüzey aktif maddelerden daha pahalıdır. Ayrıca zayıf deterjan ve zayıf dispersiyon özelliklerine sahiptir. Katyonik yüzey aktif maddeler tekstil endüstrisinde, yumuşatıcılarda, gübrelere, yağ ürünlerinde, korozyon önleyicilerde ve pigmentlerde kullanılmaktadır.

2.5.2.3. *Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler*

Amfoterik yüzey aktif maddeler sulu çözeltilerinde aynı molekülde anyonik ve katyonik gruplara sahiptir. Bu yüzey aktif maddeler iyonize edildiğinde, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin tanımlayıcı özelliklerini gösterir. Başka bir deyişle, yüzey aktif madde kısmı hem pozitif hem de negatif yükler içerir [61]. Temizleyici ürünlerin formülasyonlarında uygun koşullar seçildiğinde anyonik veya katyonik yüzey aktif maddelerle uyum içinde çalışabilir. Bu yüzey aktif maddeler ıslatıcı, yumuşatıcı ve köpürtücü ajanlar olarak kullanılmaktadır [63]. Bu gruptaki ürünlerin en önemlisi betainin türevleridir [66].

- Alkil betain
- Alkil amido propil betain
- İmidazolinlerden türevlendirilmiş betainler

İyi deterjan özelliklerine rağmen, bu yüzey aktif maddeler, yüksek maliyetleri nedeniyle temizlik ürünlerinde nadiren kullanılır. Yalnızca özel durumlarda ve geniş bir uyumluluğun gerekli olduğu durumlarda kullanılırlar [67]. Betainler su sertliğine karşı duyarsızdır, sadece hafif toksiktir ve cilt ile uyumludur. Ağırlıklı olarak bulaşık ve vücut bakım ürünlerinde kullanılırlar.

2.5.2.4. *Non-iyonik Yüzey Aktif Maddeler*

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, temizlik ürünlerinde en çok kullanılan ikinci yüzey aktif madde grubudur. Bu yüzey aktif maddeler, suyla güçlü bir şekilde ilişkili bir fonksiyonel grubun olmaması nedeniyle sulu çözeltilerinde iyonlaşamazlar. Diğer yüzey aktif maddeler gibi, suyun yüzey gerilimini azaltırlar [66]. Bu gruptaki yüzey aktif maddeler;

- Alkol etoksilatlar (AE)
- Alkol alkoksilatlar (EO/PO)

- Alkilamin oksitler (AO)
- Alkil poliglukozitler (APG)
- Alkilfenol etoksilatlar (APE)
- Yağ asidi alkonomidleri (FAA)
- Yağ asidi etoksilatlar.

En önemli temsilcileri, AE iken, EO / PO, FAA, AO ve APG gibi diğer gruplar daha az kullanılmaktadır [60].

Diğer tüm yüzey aktif maddelerle uyumludurlar. Sert suya ve yüksek konsantrasyondaki elektrolitlere karşı dayanıklıdır. Organik çözücülerde ve suda çözünürler. Hidrokarbon içerirler. Bu yüzey aktif maddeler ıslatıcı, temizleme maddesi ve zayıf köpürmelerinden dolayı köpük kesici olarak kullanılmaktadır. Polimer üretiminde antioksidan, iyon değiştirici üretiminde ısı ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır [68]. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin deterjanlarda kullanımı oldukça fazladır çünkü düşük sıcaklıklarda çok etkilidirler.

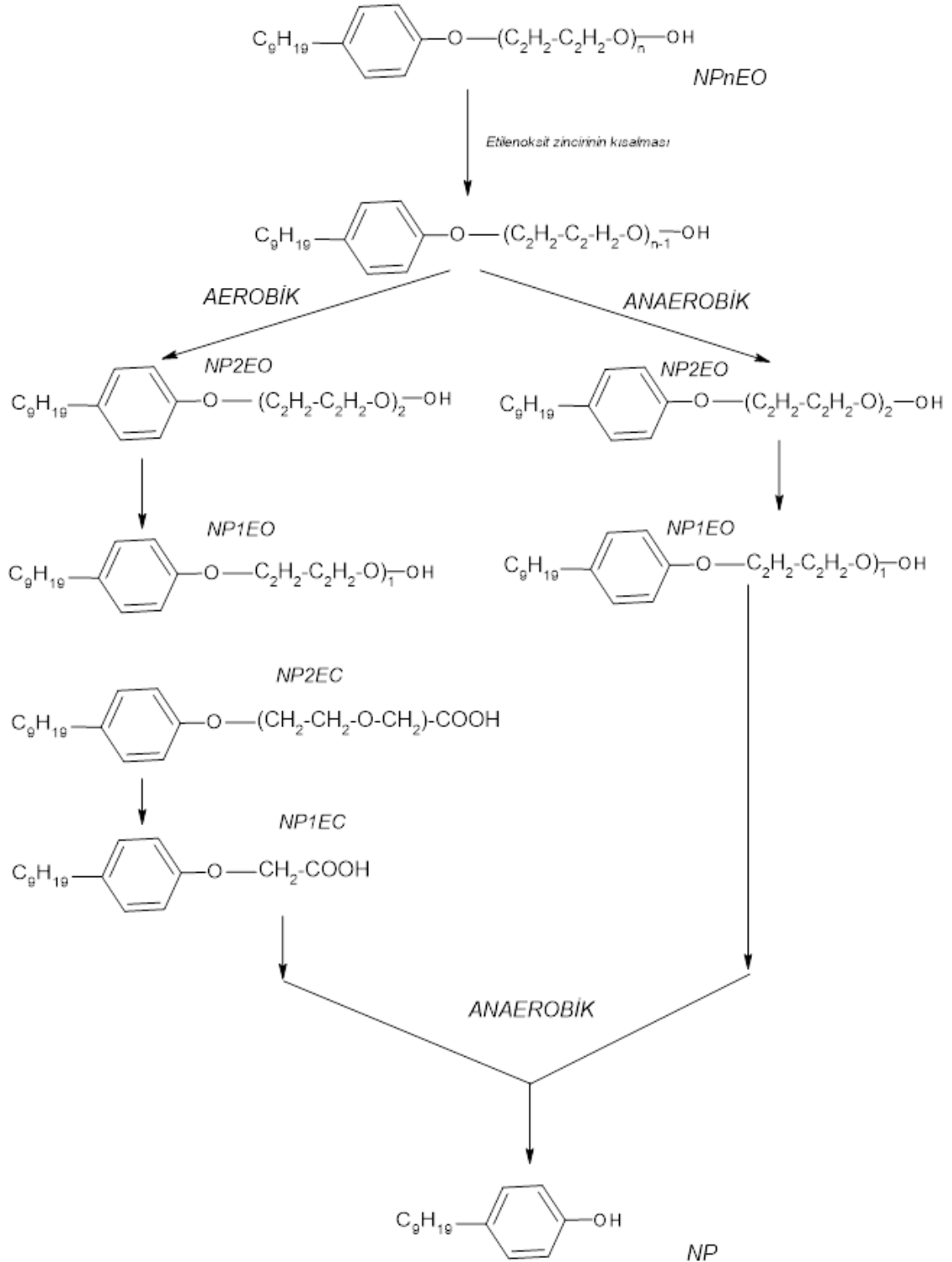
2.6. ETOKSİLATLAR

Daha önce belirtildiği gibi, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler suda iyonlaşmazlar ve bu nedenle elektrik yükü yoktur. Hidrofilik grup, iyonize olmayan ve suda çözünür grup tarafından sağlanır. Bu grupların en yaygın olanları hidroksil grubu (R-OH) ve eterdir (R-O-R1). Hidroksil grubunun veya eter grubunun sulu çözeltilerinde çözünürlüğü, sülfat ve sülfonat grubuna kıyasla düşüktür. Sadece bir hidroksil veya eter grubu olması durumunda hidrokarbon (R) zincir uzunluğu 6-8'dir, ürün çözünmezdir ve düşük yüzey aktiflik gösterir. Etoksilatlar örnek olarak, alkol etoksilatlar, alkil fenol etoksilatlar, etilen oksit/propilen oksit kopolimerleri, mono alkanolamit etoksilatlar, yağ asidi etoksilatları ve yağ esaslı amin etoksilatlar verilebilir [69].

2.6.1. Nonilfenol Etoksilatlar

Endokrin bozucu kimyasallar, özellikle ksenoöstrojenler, deterjan, boya, pestisit, yağlayıcı ve plastik polimerlerin formülasyonlarında kullanımları sonucunda çevrede birikme eğilimleri nedeniyle son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu kimyasallardan biri olan nonilfenol etoksilatlar (NPE) iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir [69].

Genellikle Nonilfenol etoksilatlar biyodegradasyon işlemi ile el yapımı ve toksik özelliği fazla olan nonilfenollere (NP) dönüştürülerek kullanılır [3].



Şekil 2.21. Nonylfenol etoksilatların aerobik ve anaerobik koşullarda nonilfenole dönüşümü [70].

NPE'ler, düşük maliyetleri ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstriyel, tarımsal, ticari ve evsel uygulamalarda dispersiyon ajanları, antistatik ajanlar, emülgatörler ve

çözündürücüler gibi farklı amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.3’de nonilfenol ve nonilfenol etoksilatın 1997 yılına ait üretim verileri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Nonilfenol ve nonilfenol etoksilatların üretim verileri [3].

1997	Yer	Üretimleri (ton)
Nonilfenol	Avrupa	73 500
	Dünya	335 000
	Amerika Birleşik Devletleri	145 000
	Japonya	40 000
	Diğer	70 000
Nonilfenol Etoksilat	Avrupa	118 000
	Dünya	530 000
	Amerika Birleşik Devletleri	240 000
	Japonya	65 000
	Diğer	105 000

Endüstride geniş bir uygulama alanına sahip olan bu kimyasallar atıksu arıtma tesislerine ulaşmakta veya doğrudan çevreye salınarak sucul ortamlara salınmaktadır [4]. Su ortamında kalıcı ve orta düzeyde biyobirikim özelliği gösteren NPE'lerin moleküler ağırlığının artmasıyla balıklar ve sucul organizmalar üzerindeki toksik etkilerinin arttığı ve biyota üzerinde potansiyel östrojenik etkilerinin olduğu belirlenmiştir [3], [4], [70]. Çevre ve biyolojik arıtma sistemlerindeki NPE'ların biyolojik bozunma sonucunda daha toksik bileşiklere dönüştüğü ve bu bozunma ürünlerinin su ortamında kalıcı olduğu ve su döngüsüne dahil olduğu bilinmektedir. Araştırmalar, bu kirleticilerin nehirlerde, göllerde ve yeraltı sularında bulunduğunu ortaya koydu [4].

Çizelge 2.4. NPE bileşenlerinin endüstriyel kullanımı.

Endüstriyel kullanım (AB, 1994)	NPE (ton/yıl)	NP (ton/yıl)	%
Tarım endüstrisi	4900	1750	7,9
Kimya endüstrisi (sentezleme)	4600	1650	7,4
Elektrik elektronik mühendisliği	100	30	0,2
Temizlik sektörü	22700	8770	36,7
Deri endüstrisi	6300	2450	10,2
Metal rafine ve prosesi	100	30	0,2
Mineral yağ ve yakıt endüstrisi	100	30	0,2
Fotoğraf endüstrisi	100	30	0,2
Polimer endüstrisi	4700	1900	7,6
Karton ve kağıt endüstrisi	800	280	1,3

Çizelge 2.3. NPE bileşenlerinin endüstriyel kullanımı (Devamı).

Tekstil endüstrisi	4800	1650	7,8
Boya ve vernik	4000	1400	6,5
İnşaat ve makine mühendisliği	100	30	0,2
Diğer	8500	3000	13,8
Toplam	61800	23000	100

Nonilfenol etoksilatların bozunma ürünlerinin çevre üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle, bu bileşiklerin kullanımı ve üretimi AB ülkelerinde yasaklanmıştır ve diğer birçok ülkede düzenlenir veya sıkı bir şekilde izlenir. Çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinden dolayı atık sulardan uzaklaştırılması ve doğa ile karışmasının önlenmesi önemli bir önceliktir [5].

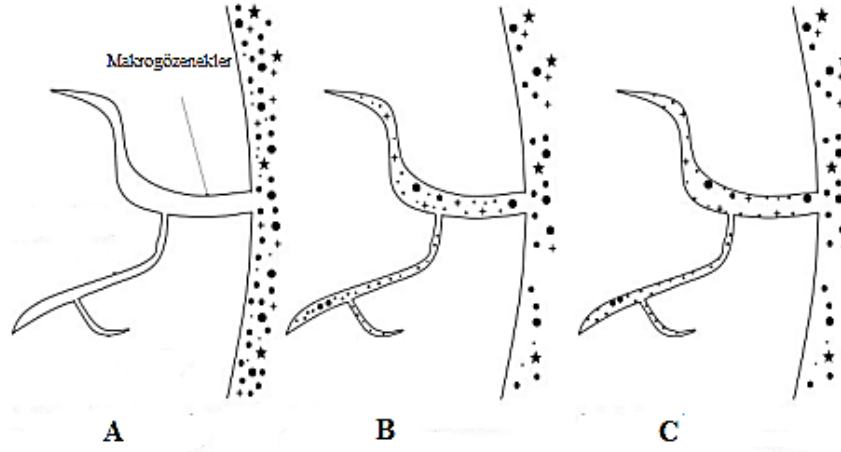
Çizelge 2.5. Nonilfenol etoksilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Moleküler Formülü	C ₁₅ H ₂₄ O
Moleküler Ağırlığı	220,34 g/mol
Fiziksel Durumu	Renksiz veya açık sarı yapışkan sıvı
Erime Noktası	-8°C
Kaynama Noktası	290-300 °C
Yoğunluk	0,952 g/cm ³
pKa	10,28
Buhar Basıncı	0,3 Pa (25 °C)
log Kow	4,48
Alevlenme Noktası	141 – 155 °C
Viskozite	2,500 mPa (25 °C)
Suda Çözünürlük	4,9 mg/L

2.7. ADSORPSİYON

2.7.1. Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon bir yüzeye tutulma olayıdır. Bir maddedeki atom, iyon ya da moleküllerin adsorban maddenin yüzeyine yapışması veya tutulması ile gerçekleşir. Atom, iyon ya da moleküllerin tutulduğu yüzeye adsorban denir. Adsorpsiyon adsorbe edilen maddenin içinde bulunduğu fazdan adsorban yüzeyine doğru hareketi ile başlar. Adsorplanacak maddeler adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder ve adsorban yüzeyine ulaşarak adsorbanın gözeneklerinde tutulur. Adsorpsiyon, maddenin bir fazdan ayrılması, birikmesi ve diğer fazda yoğunlaşmasına bağlı olarak sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı gibi iki farklı fazın ara yüzeyinde gerçekleşir.

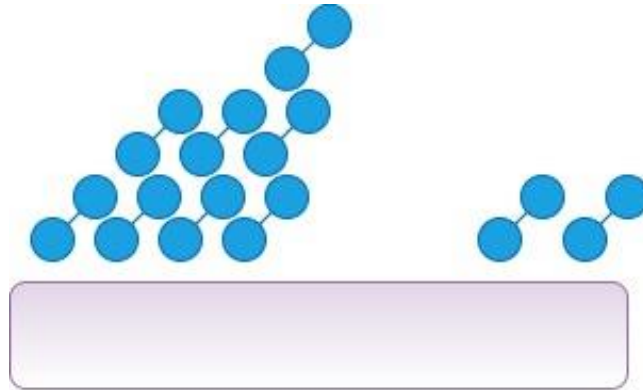


Şekil 2.22. A) Adsorplanan madde adsorban yüzeyine ulaşır. B) Adsorplanan madde adsorban gözeneklerine ilerler. C) Adsorplanan madde adsorban gözeneklerine yerleşir.

2.7.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

2.7.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan madde molekülleri arasında oluşan fiziksel çekim kuvveti sonucu gerçekleşen adsorpsiyon çeşidine fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde molekülleri adsorban yüzeyine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanır. Van der Waals kuvvetleri zayıf bir çekim kuvveti olduğu için bu adsorpsiyon çeşidinde desorpsiyon adsorpsiyona göre daha kolay ve hızlı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ancak sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Bu adsorpsiyon türünde adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir [71].

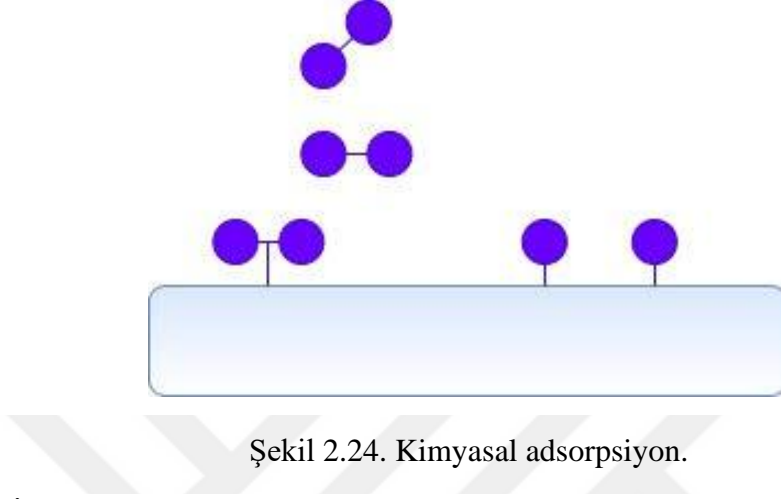


Şekil 2.23. Fiziksel adsorpsiyon.

2.7.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan madde molekülleri adsorban yüzeyine kimyasal

bağlar oluşturarak bağlanır. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller ve adsorban arasındaki bağlar güçlüdür. Bu nedenle desorpsiyon olayı daha zor gerçekleşir. Adsorban yüzeyine kimyasal bağlar ile bağlanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu adsorpsiyon çeşidinin geneli sıcaklık artışı ile verimi de artar ve molekül-adsorban arası bağlar kuvvetlenir [72].



Şekil 2.24. Kimyasal adsorpsiyon.

2.7.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyine adsorplanan madde moleküllerinin elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi olayıdır. Bu adsorpsiyon çeşidinde adsorplanan madde ve adsorban yüzeyinin zıt yüklere sahip olması gerekir. İyonik adsorpsiyonda adsorplanan molekülün yükü ve çapı önemlidir. Adsorpsiyon verimi iyon yükü ile doğru orantılı, çapı ile ters orantılıdır. Molekülün iyon yükü arttıkça elektriksel çekim kuvveti artar ve molekül çapı küçüldükçe adsorban yüzeyine çekilme hızı artar [72].

2.7.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler yüzey alanı, ortamın pH'ı, sıcaklık, temas süresi, konsantrasyon, adsorban ve adsorplanan maddenin özellikleri olarak sıralanabilir.

2.7.3.1. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey üzerinde adsorplanan maddenin birikimi ve konsantrasyonunun artması olayıdır. Adsorpsiyonun verimi, adsorpsiyon için uygun olan toplam yüzey alanı ile doğru orantılıdır [73], [74]. Bu nedenle, daha ince bölünmüş ve daha gözenekli bir adsorban, daha büyük bir adsorbana oranla birim ağırlığı başına gerçekleştirilen adsorpsiyon miktarından daha yüksek bir verim sağlar. Yüzey alanına en büyük katkı, moleküler boyutların gözeneklerinde bulunur. Örneğin, atık su arıtımı için kullanılan birkaç aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık 1,000 m²/g, ortalama partikül çapı yaklaşık

1,6 mm ve yoğunluğu 1.4 g/cm³'tür. Küresel parçacıkları varsayarsak, toplam yüzeyin sadece yaklaşık % 0,0003'ü karbon parçacığının dış yüzeyidir [71].

2.7.3.2. Ortamın pH'ı

Adsorpsiyon sırasında ortamın pH'ı oldukça önemlidir. Genelde nötral pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun sebebi H⁺ ve OH⁻ iyonları adsorban maddenin yüzeyini ve gözeneklerini adsorplanacak maddeden daha hızlı şekilde doldurabilir. Bu durum adsorpsiyon verimini olumsuz yönde etkiler.

2.7.3.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon sırasında sıcaklık etkisi adsorpsiyon çeşidine göre değişiklik gösterir. Ekzotermik yani ortama ısı veren bir adsorpsiyon olayında sıcaklık ile ters oranda bir bağlantı vardır. Ekzotermik adsorpsiyon olayında sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Endotermik yani ortamdan ısı alan adsorpsiyon olaylarında ise sıcaklık ile doğru orantılı bir ilişki vardır. Endotermik adsorpsiyon olaylarında sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi de artar. Bu bilgilere ek olarak ortamın sıcaklığının adsorpsiyon verimine etkisi olduğu kadar adsorban maddenin çalışma aralığına da etkisi vardır. Yani sıcaklık arttıkça ya da azaldıkça adsorban madde bozunabilir ya da daha aktif şekilde çalışabilir. Sıcaklık etkisi adsorban maddenin özelliklerine göre de değişiklik gösterir.

2.7.3.4. Temas Süresi

Adsorpsiyon verimi, adsorban maddenin ve adsorplanacak maddenin etkileşim süresi ile değişebilir. Adsorban maddenin gözenek yapısı veya aktifliğine bağlı olarak temas süresi belirlemesi yapılabilir. Adsorpsiyon süresi arttıkça adsorpsiyon verimi de artabilir. Ancak adsorban malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin doygunluğa ulaşması durumunda adsorpsiyon gerçekleşmez.

2.7.3.5. Konsantrasyon

Adsorplanacak madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon doğrudan etkilidir. Adsorplanan madde konsantrasyona göre adsorban maddenin miktarı belirlenmelidir. Bu miktar adsorban maddenin adsorpsiyon kapasitesine göre değişiklik göstermektedir. Son olarak, adsorpsiyon organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonundan etkilenebilir. Adsorpsiyon işlemi, tipik olarak su ve atık su içinde bulunan birçok bileşiğin karışımından güçlü bir şekilde etkilenir. Bileşikler karşılıklı olarak adsorpsiyonu artırabilir, nispeten bağımsız olarak hareket edebilir veya birbirleriyle etkileşime girebilir.

Çoğu durumda, doğal organik madde, yüzey sularında ve atık sularda ortaya çıkan bileşiklerin adsorpsiyonunu olumsuz etkiler [75]–[77].

2.7.3.6. Adsorban ve Adsorplanan Maddenin Özellikleri

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı, adsorpsiyonun hem hızını hem de kapasitesini büyük ölçüde etkiler. Çözünen maddenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini büyük ölçüde etkiler. Genel olarak, bir çözünenin adsorpsiyon derecesi ile adsorpsiyonun gerçekleştiği çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki beklenebilir. Molekül boyutu, hız partikül içi taşıma ile kontrol ediliyorsa, adsorban materyalin gözenekli içinden organik çözünenlerin alım hızı ile ilgili olduğu için de önemlidir. Bu durumda reaksiyon genellikle adsorbat molekülünün azalmasıyla daha hızlı ilerleyecektir [78], [79].

2.7.4. Adsorpsiyon kapasitesi

Katı-sıvı bir adsorpsiyon sistemde, adsorpsiyon, çözünenlerin çözeltiden uzaklaştırılması ve katı yüzeyde birikmesiyle sonuçlanır. Çözeltide kalan çözünen, katı fazda adsorbe edilen moleküller ile dinamik bir dengeye ulaşır. Hem sıcaklığın hem de adsorplanacak madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir adsorban tarafından tutulma miktarı ve sabit sıcaklıkta proses, genel bir denkleme göre tanımlanabilir [80].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2.6)$$

Burada q_t (mg/g), t zamanında adsorbanın kütle birimi başına adsorplanan madde miktarıdır. C_0 ve C_t (mg/L) sırasıyla ilk ve t zamanında adsorbat konsantrasyonudur. V çözeltinin hacmidir (L) ve m adsorbanın (g) kütlesidir.

2.7.5. Adsorpsiyon İzotermi

Farklı parametrelere bağlı olan adsorpsiyon olayındaki davranış, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan denklemler ile ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” adı verilir. Adsorpsiyon olayı sırasında çözelti veya gaz fazında kalan madde ile adsorplanan madde arasında dinamik dengeler kurulur. Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Bu denklemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

2.7.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorpsiyon yüzeyinin tek tabakalı kaplamasını modelleyen bir izotermdir. Adsorpsiyon prosesinin, adsorbentin belirgin homojen alanlarında gerçekleştiğini kabul eden bu izotermde, moleküller arası kuvvetin adsorpsiyon yüzeyinden uzaklaştıkça azaldığı gözlemlenir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklem ile ifade edilir. Ayrıca bu izoterme uygunluk;

$$q_e = \frac{V_m * kC_e}{1 + kC_e} \quad (2.7)$$

Denklem lineer hale getirilirse aşağıdaki denklem elde edilmiş olur:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kV_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad (2.8)$$

Bu denklemde, q_e birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarını (mg/g), V_m tek tabaka kapasitesini, C_e deterjan çözeltisinin denge konsantrasyonunu (mg/L), k ise denge sabitini göstermektedir.

Langmuir izoterminin uygunluklarının belirlenmesi için ayırma faktöründen yararlanılarak aşağıdaki denklemler kullanılır.

$$V_m = \frac{k}{a_L} \quad (2.9)$$

Burada, V_m adsorpsiyonun tek tabaka kapasitesini (mg/g), k denge sabitini, a_L ise adsorpsiyon enerjisinin Langmuir sabitini göstermektedir. Birim adsorbent başına adsorplanan deterjan miktarının Langmuir izotermi için adsorpsiyon enerji sabiti hesaplanmış ve aşağıdaki denklemden ayırma faktörü belirlenmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (2.10)$$

Burada, C_0 başlangıç deterjan konsantrasyonunu (mg/L), R_L ise izotermin tipini belirleyen ayırma faktörüdür. R_L değeri aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

R_L değeri Adsorpsiyonun tipi

$R_L > 1$ Uygun olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Uygun olan

$R_L=0$ Tersinir

2.7.5.2. Freunlich İzotermi

Genellikle adsorban ile adsorbat arasında meydana gelen kuvvetli bir bağ yani, kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Ayrıca, Freundlich izotermi çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon için geçerlidir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir.

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.11)$$

Denklem lineer hale getirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.12)$$

Freundlich izoterminde adsorpsiyon duyarlılığı aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1/n değeri adsorpsiyon tipi,

1/n=1 lineer,

1/n<1 uygun,

1/n>>1 uygun olmayan

Burada K_F Freunlich sabiti (mg/g) ve 1/n adsorpsiyon duyarlılığıdır.

2.7.5.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modelinde, adsorban yüzeyinin birbiri ile etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığı kabul edilmektedir. Ancak, Temkin modelinde adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Temkin izotermine denklemi aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{R * T}{b} * \ln (K_t * C_E) \quad (2.13)$$

Yukarıdaki eşitlikte yer alan q_e denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini, T ortam sıcaklığını (K), K_t temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Denklem 2.13 ile K_t ve b temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir.

3. METARYAL VE YÖNTEM

Yapılan bu çalışma, iki ana bölümden oluşmaktadır. Bunlardan ilki düşük değerlikli linyit kömürden sentetik grafit üretilmesi, ikincisi ise üretilen sentetik grafitin sulu çözeltisindeki adsorpsiyon performansı araştırılmasıdır.

Sentetik grafit üretimi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal işlemler sırasında akım yoğunluğu, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi parametreler incelenmiştir. Üretilen sentetik grafitin karakterizasyon analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları belirlenen koşullarda ve adsorban olarak üretilen sentetik grafit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorplanacak madde olarak nonilfenol etoksilat (tergitol tipi NP-10) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda adsorpsiyona etki eden parametreler (konsantrasyon, pH, sıcaklık) değerlendirilmiştir.

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Tergitol tipi NP-10 ($C_{35}H_{64}O_{11}$), Toronto Research Chemicals'dan (North York, ON, KANADA) satın alındı. Formülasyon, renksiz kalın bir yağdı ve suda yüksek oranda çözünürdü. Bu çalışmada kullanılan tüm diğer kimyasallar reaktif derecelidir ve ayrıca Sigma Aldrich'ten (Saint Louis, MO, ABD) satın alınmıştır. Test solüsyonlarının hazırlanmasında ultra saf su (UW) (Smart2Pure™ Su Arıtma Sistemi, Thermo Fisher Scientific Inc, Waltham, MA, ABD) kullanıldı.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

Sentetik grafitin yüzey morfolojisi, bir Quanta FEG 250 aleti (FEI Co., Hillsboro, OR, ABD) kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlendi. Örneklerin yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı, Tristar II Plus (Micromeritics Instrument Co., Norcross, GA, ABD) kullanılarak N_2 adsorpsiyonu ile belirlendi. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek hacmi, sırasıyla BET denklemi ve $p/p_0 = 0,95$ adsorpsiyon verilerine uygulanarak elde edildi. Gözenek boyutu dağılımı Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile hesaplandı. Numunelerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri, 10° ila 90° , aralığında dakikada 5° tarama hızıyla (2θ) 40 kV ve

30 mA'da Cu K-beta radyasyonu kullanılarak otomatik bir Smartlab (Rigaku Co., Tokyo, Japonya) cihazı ile elde edildi. Linyit ve sentetik grafit örneklerinin Zeta potansiyelleri Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments Ltd, UK) ile belirlendi. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ölçümleri, bir Shimadzu IRPrestige 21 (Shimadzu Co., Kyoto, Japonya) üzerinde yapıldı.

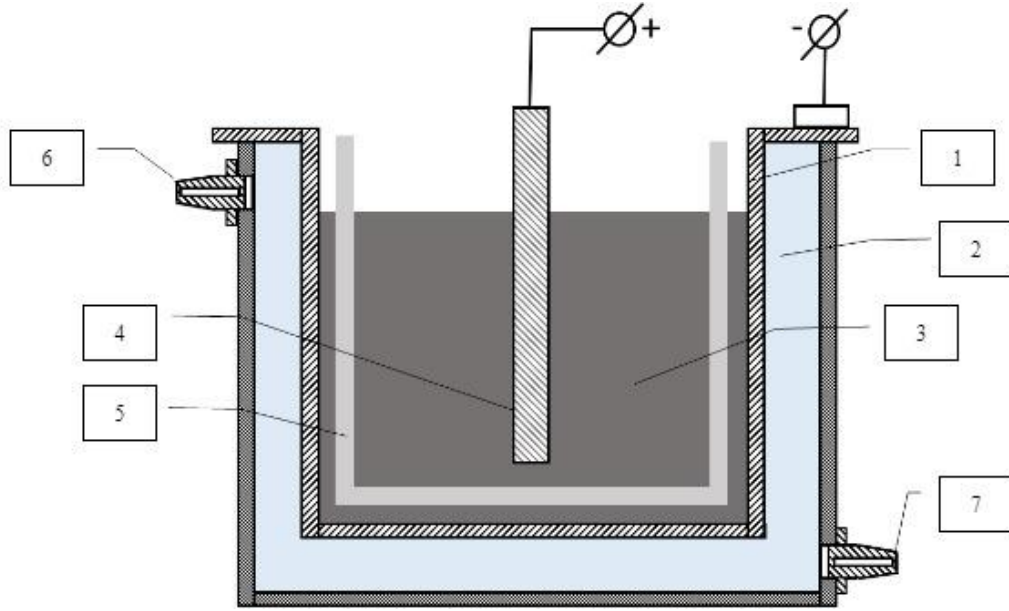
Örneklerin nonilfenol etoksilat konsantrasyonları, bir modül pompası (Shimadzu LC-20AT) ve bir diyot dizisi detektörü (Shimadzu SPD-M20A) ile donatılmış yüksek performanslı bir sıvı kromatografisi (HPLC) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Nonilfenol etoksilat analizi, bir akış hızında inertsil ODS 3 (250 mm x 4,6 mm, 5 um partikül boyutu, GL Sciences, bir ACN: 0,05 M amonyum asetat (90:10, v/v) mobil fazı) kullanılarak ters faz kolonu ile gerçekleştirildi. 1,0 mL/dk Enjeksiyon hacmi 50 µL idi ve absorbans dalga boyu 227 nm'ye ayarlandı. Nonilfenol etoksilat konsantrasyonu, harici kalibrasyon ile tepe alanlarından hesaplandı (tespit limiti <0,080 mg/L).

Elektrometrik metoda göre numunelerin, pH (Standart Metot 4500 H⁺) ve sıcaklık ölçümlerinde, Hach HQ 40D multi parametre ölçer tercih edilmiştir. Sentetik grafit sentezinde TT T-echni-c Rxn 305D (0-30 V / 0-5 A) model doğru akım güç kaynağı kullanılarak sisteme elektrik akımı 2 adet ara bağlantı kablosu ile sağlanmıştır.

3.3. SENTETİK GRAFİT SENTEZİ

Adsorban madde olarak kullanılan sentetik grafit elektrokimyasal yöntemler kullanılarak Şekil 3.1'de gösterilen reaktör içerisinde sentezlenmiştir. 300 mg düşük değerli toz kömür (liniyit) tartılarak 1L'lik beher içerisine konuldu ve üzerine 400 ml sülfürik asit (% 97-98) eklendi. Toz linyitin kabarması geçene kadar hızlıca karıştırılarak sülfürik asit eklemesi yapıldı. Elde edilen karışım Şekil 3.1'de gösterilen membran kese içerisine eklendi ve içerisine anot elektrot olarak kullanılacak grafit plaka daldırıldı. Daha sonra 2L hacimli silindirik yalıtkan reaktör tankı içerisine 1L sülfürik asit (% 97-98) eklendi. Reaktör tankının içerisine Şekil 3.1'de gösterilen silindirik paslanmaz çelik plaka yerleştirildi. İçinde toz linyit karışımı bulunan membran kese paslanmaz çelik plakanın tam ortasına gelecek şekilde sülfürik asit içerisine daldırıldı. DC güç kaynağının anot ve katot kutupları elektrotlara bağlandı. Sentez sırasında sıcaklığın kontrolü reaktör tankının dışındaki soğuk su banyosuyla sağlandı. Elektrik akımı 2A/4V seviyesinde verilmeye başlandı. Her 15 dakikada bir akım ve voltaj değerlerindeki değişim kaydedildi. Bu

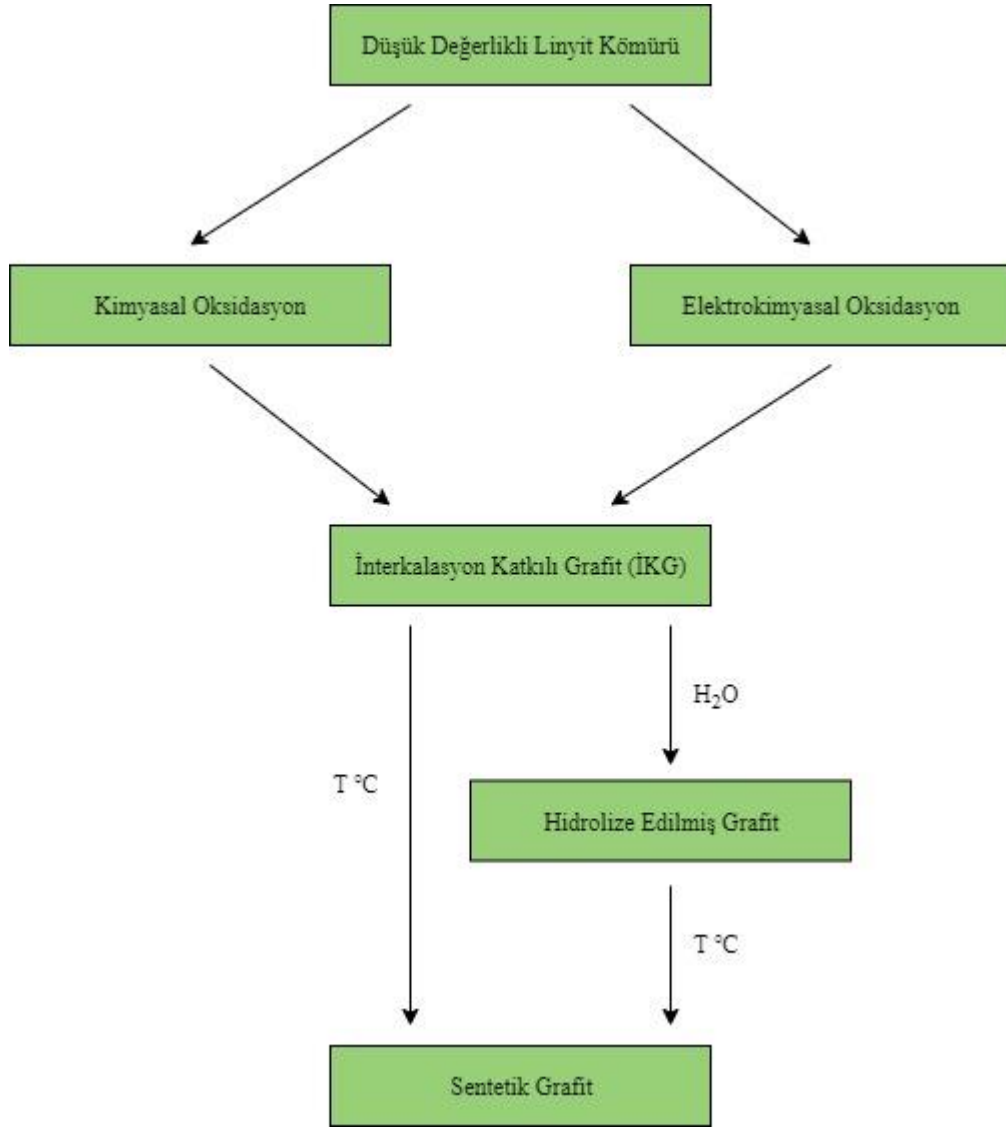
değerler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Amper değeri 60 dk sonunda 7,5 seviyesine ulaştı ve sistem durduruldu. Membran kese reaktör içerisinde çıkarıldı ve içerisindeki sentetik grafitte saf su ile yıkama yapıldı. Sentetik grafitin pH’ı nötr olduğunda yıkama işlemi sonlandırıldı. Daha sonra nem giderimi için numune etüve alındı ve 120 °C’de 1 gün kurutuldu. Nem giderimi sağlandıktan sonra numune içerisinde organik madde kalmaması için 1000 °C’de 10 dk. boyunca kül fırınında yakma işlemi yapıldı.



Şekil 3.1. Elektrolitsiz grafit süspansiyonların anodik oksidasyon için elektroliz reaktörü: 1) Çelik kasa-katod, 2) Su soğutma ceketleri, 3) Grafit-asit süspansiyonu, 4) Anot akımı kablosu, 5) Anot ve katot bölgeleri ayırma için membran, 6) Soğutma suyu çıkışı, 7) Soğutma suyu girişi.

Çizelge 3.1. Sentetik grafit sentezinde zamana bağlı akım değişimleri.

Zaman (dk)	Akım (A)	Voltaj (V)
0	2	4
15	2,6	4,7
30	4,5	7,6
45	5,9	8,1
60	7,5	9,3



Şekil 3.2. Sentetik grafit sentez şeması.

3.4. NONİLFENOL ETOKSİLAT ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

Adsorpsiyon çalışmaları için 0,4 g nonilfenol etoksilat alınarak 400 ppm'lik 1 litre stok çözelti hazırlandı. Seri seyreltme ile 400 ppm'lik nonilfenol etoksilattan 300, 200, 100, 50, 10 ppm'lik çözeltiler hazırlandı.

3.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sentetik grafit ile sulardaki nonilfenol etoksilat adsorpsiyonu yapıldı. Optimum şartların belirlenmesi için farklı konsantrasyon, pH ve sıcaklıklarda zamana bağlı deneyler yapıldı.

3.5.1. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Optimum Konsantrasyonun Belirlenmesi

Ticari olarak alınan Tergitol NP-10 standartından 400, 300, 200, 100, 50 ve 10 ppm 250 ml'lik çözeltiler hazırlandı. Çözeltiler yatay çalkalayıcıya yerleştirildi ve içlerine 3 gram sentetik grafit eklendi. Yatay çalkalayıcı 215 rpm'de oda sıcaklığında başlatıldı. Numunelerden 0, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 ve 120 dakikalarda 5 ml örnekler alındı. Örnekler 0,20 µm'lik enjektör filtreden geçirildi ve HPLC analizi için hazır hale getirildi.

Çizelge 3.2. Optimum konsantrasyonun belirlenmesi için yapılan çalışma değerleri.

Konsantrasyon (ppm)	Hacim (ml)	Çalkalama Hızı (rpm)	Zaman (dk)
400	250	215	120
300	250	215	120
200	250	215	120
100	250	215	120
50	250	215	120
10	250	215	120

3.5.2. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Optimum Ortam pH'ının Belirlenmesi

Optimum çalışma konsantrasyonu belirlendikten sonra 250 ml'lik hacimlerde 5 adet çözelti hazırlandı. Çözeltilerin pH'ları sırasıyla 2, 4, 6, 8 ve 10 olarak ayarlandı. pH ayarlamasında H₂SO₄ ve NaOH kullanıldı. Çözeltiler yatay çalkalayıcıya yerleştirildi ve içlerine 1,5 g sentetik grafit eklendi. Yatay çalkalayıcı 215 rpm de oda sıcaklığında başlatıldı. Numunelerden 0, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 ve 120 dakikalarda 5 ml örnekler alındı. Örnekler 0,20 µm lik enjektör filtreden geçirildi ve HPLC analizi için hazır hale getirildi.

Çizelge 3.3. Optimum ortam pH'ının belirlenmesi için yapılan çalışma değerleri.

Ortam pH'ı	Hacim (ml)	Çalkalama Hızı (rpm)	Zaman (dk)
2	250	215	120
4	250	215	120
6	250	215	120
8	250	215	120
10	250	215	120

3.5.3. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Optimum Ortam Sıcaklığının Belirlenmesi

Optimum çalışma konsantrasyonu ve ortam pH'ı belirlendikten sonra 250 ml'lik hacimlerde 3 adet çözelti hazırlandı. Çözeltilerin sıcaklıkları 15 °C, 25 °C ve 35 °C olacak şekilde ayarlandı. Çözeltiler yatay çalkalayıcıya yerleştirildi ve içlerine 1,5 g sentetik

grafit eklendi. Yatay çalkalayıcı 215 rpm’de oda sıcaklığında başlatıldı. Numunelerden 0, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 ve 120 dakikalarda 5 ml örnekler alındı. Örnekler 0,20 µm lik enjektör filtreden geçirildi ve HPLC analizi için hazır hale getirildi.

Çizelge 3.4. Optimum ortam sıcaklığının belirlenmesi için yapılan çalışma değerleri.

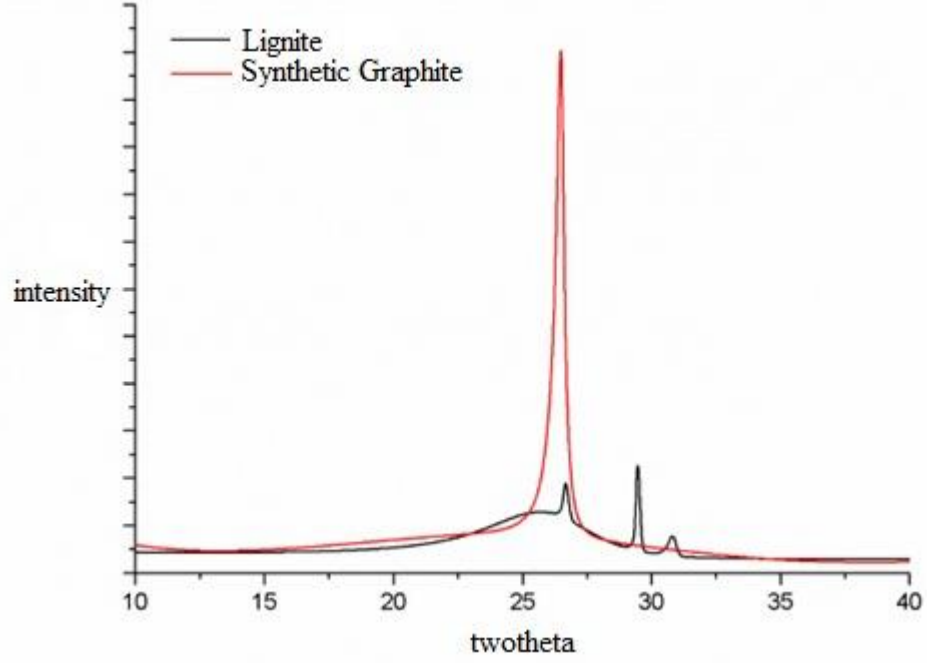
Ortam Sıcaklığı (°C)	Hacim (ml)	Çalkalama Hızı (rpm)	Zaman (dk)
15	250	215	120
25	250	215	120
35	250	215	120

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında düşük değerli kömür (linyit) kullanılarak elektrokimyasal yöntemler ile sentetik grafit sentezi yapılmış ve nonilfenol etoksilatın sıvı çözeltilerden adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sentetik grafitin karakterizasyon analizi yapılarak analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyona etki eden adsorplanacak madde konsantrasyonu, ortam pH'ı ve ortam sıcaklığı değerlendirilmiş, adsorpsiyon çalışmalarının optimum verileri elde edilmiştir.

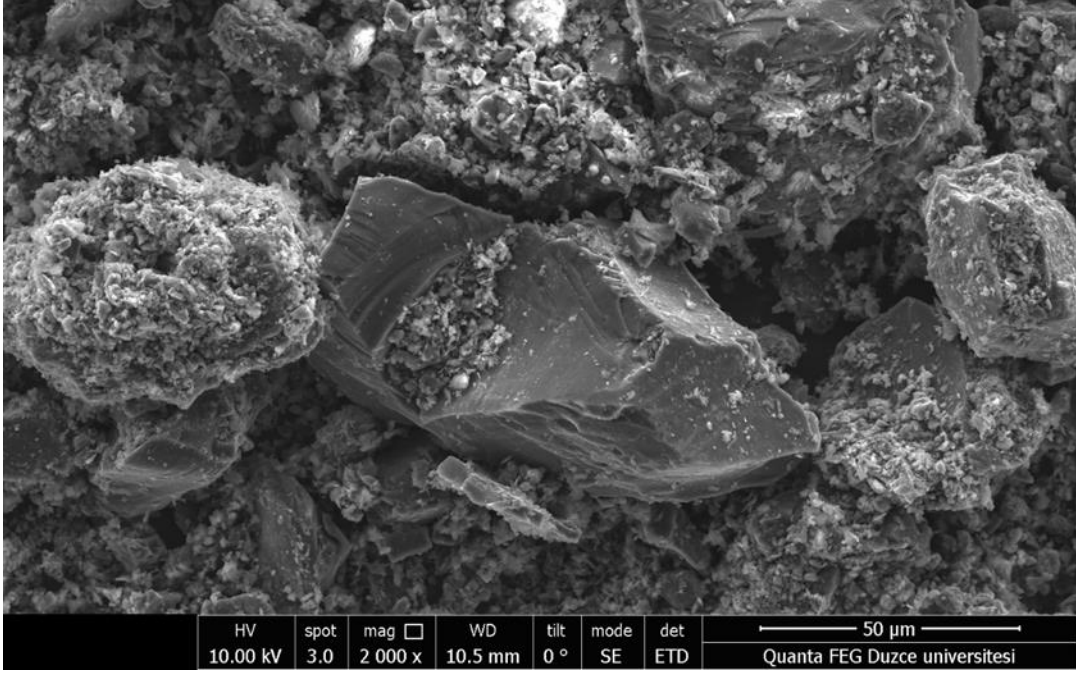
4.1. SENTETİK GRAFİTİN KARAKTERİZASYONU

Linyitin elektrokimyasal uygulama ve konsantre sülfürik asitle işlenmesi, linyitin yapısında değişikliklere neden olmuştur. Linyitin yapısındaki değişimler XRD desenleri ile ortaya çıkan sonuçlar ile gözlemlendi (Şekil 4.1). $2\theta=25,65^\circ$ 'de gözlemlenen tepe noktası, düşük değerli kömürün karakteristik bir kırınım tepe noktasıdır [81]. Öte yandan, sentetik grafit, $2\theta=26,48'$ 'de keskin bir kırınım zirvesi sergilemiştir ve bu sentetik grafitin bir tür grafit interkalasyon bileşiği olduğunu gösterir. 26° 'deki bazal tepe noktası (0 0 2), linyitte gözlemlendiği gibi sentetik grafit için aynı pozisyonda kalmıştır. Sentetik grafit, herhangi bir ek tepe olmaksızın bazal linyit zirvesinde bir artış gösterdi. Bu durum, ham linyitteki karbon kristal tabakasının interkalasyon süresi boyunca herhangi bir değişime uğramadığını ve tabaka sayısının arttığını göstermiştir [82]. Zirvenin yüksek yoğunluğu, sentetik grafitteki yüzey alanının ham linyite kıyasla arttığını ortaya koydu. Bu sonuçlar adsorpsiyon çalışmalarında elde edilenlerle veriler ile uyumludur [83].

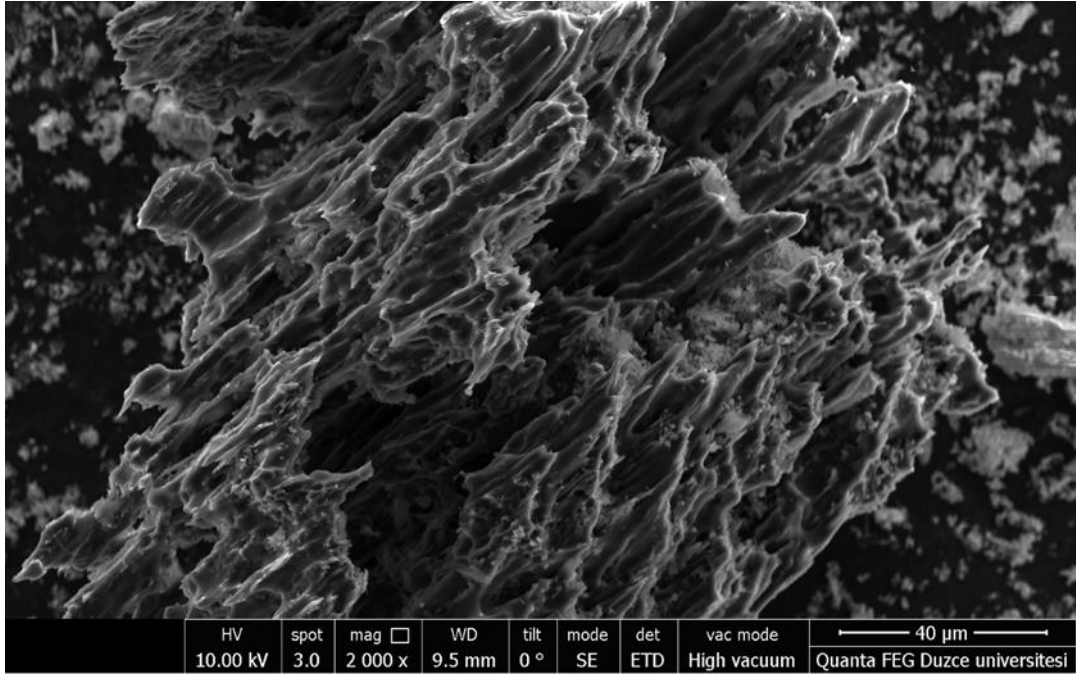


Şekil 4.1. Linyit ve sentetik grafitin X-ışını kırınım desenleri.

Linyit kömürü ve sentetik grafitin yüzey morfolojisi SEM ile incelendi. Linyitin morfolojisi pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 4.2). Linyit kömürünün elektrokimyasal olarak işlenmesi ise kanal şekilli oluşumlarla sonuçlanmıştır (Şekil 4.3). Paketlenmiş katmanlardan oluşan kanal şeklindeki oluşumlar, kirleticilerin taşınmasını kolaylaştırmak için daha yüksek yüzey alanı ve gözenekler sağlayabilir bu sayede hızlı ve yüksek verimli bir adsorpsiyon oranına sahip olabilir [84].



Şekil 4.2. Linyit SEM görüntüsü.



Şekil 4.3. Sentetik grafit SEM görüntüsü.

Linyitin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutunun sırasıyla 11,86 m²/g, 0,013 cm³/g ve 44,37 Å olduğunu gösterdi (Çizelge 4.1). Elektrokimyasal işlemden sonra elde edilen sentetik grafitin linyite göre yüzey alanı 8 ve gözenek hacmi 4,7 kat artmış, ortalama gözenek boyutu % 42 azalmıştır. Gözenekler muhtemelen elektrokimyasal işlem sırasında araya giren bileşiklerin salınımı nedeniyle oluşmuştur [85], [86].

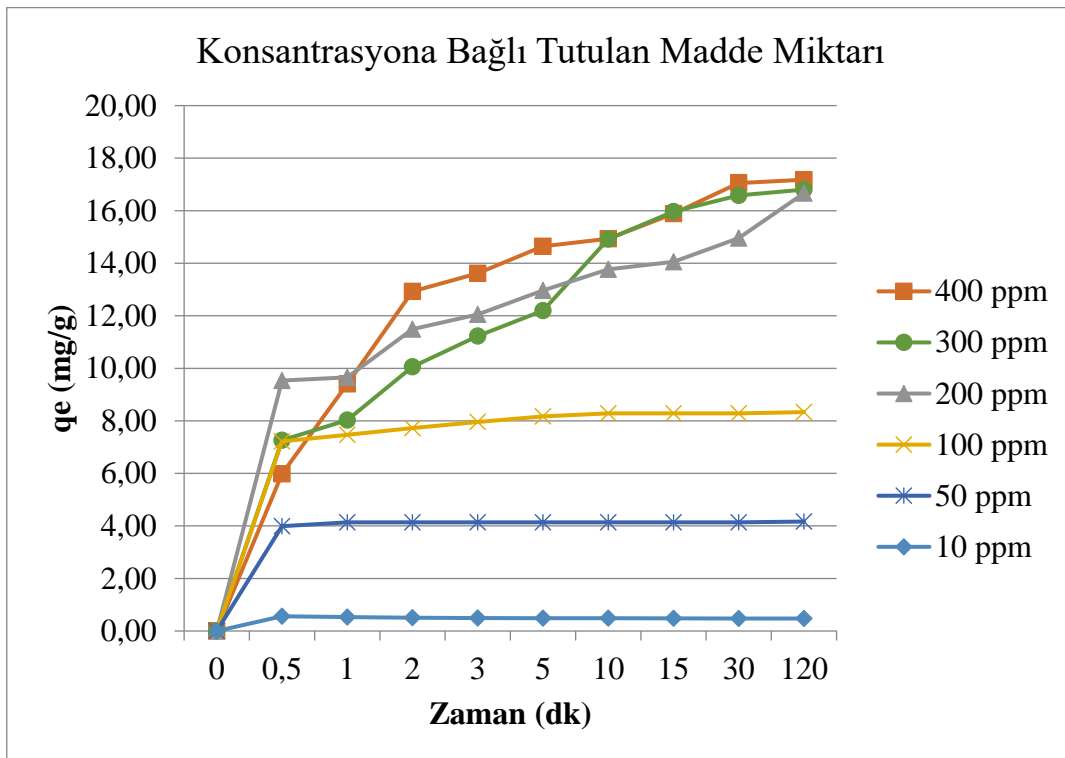
Çizelge 4.1. Linyit ve sentetik grafitin fizikokimyasal özellikleri.

	S_{BET}	V	Ortalama gözenek boyutu	
Metaryal	m^2/g	cm^3/g	Å	pH
Linyit	11,86	0,013	44,37	6,8
Sentetik Grafit	95,06	0,061	25,47	6,3

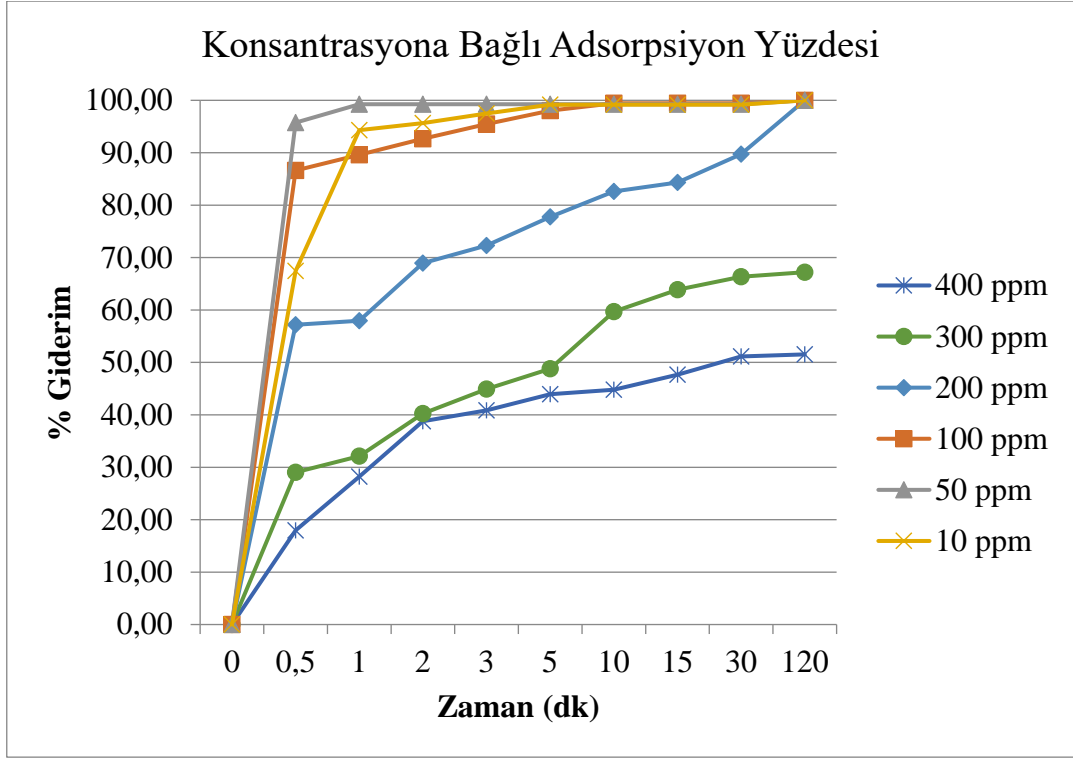
4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

4.2.1. Nonilfenol Etoksilat Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Sentetik grafit ile nonilfenol etoksilatın adsorpsiyonu, 10-400 mg/L'lik nonilfenol etoksilat konsantrasyonu aralığında değerlendirildi ve sonuçlar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Nonilfenol etoksilatın konsantrasyonu 10 mg/L'den 400 mg/L'ye yükseldiğinde adsorpsiyon denge değeri 0,83 mg/g'dan 17,18 mg/g'a yükselmiştir. Bu veriler ışığında nonilfenol konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon miktarının da arttığı anlaşılmaktadır. Ancak nonilfenol konsantrasyonu 10 mg/L'den 400 mg/L'ye yükseldikçe giderim veriminin % 100'den % 51,16'ya düştüğü belirlenmiştir. Bunun başlıca nedeni nonilfenol etoksilat moleküllerinin sentetik grafitin adsorpsiyon bölgelerini doldurmasıdır [7].



Şekil 4.4. Nonilfenol etoksilatın konsantrasyonuna bağlı sentetik grafit ile tutulan madde miktarı.

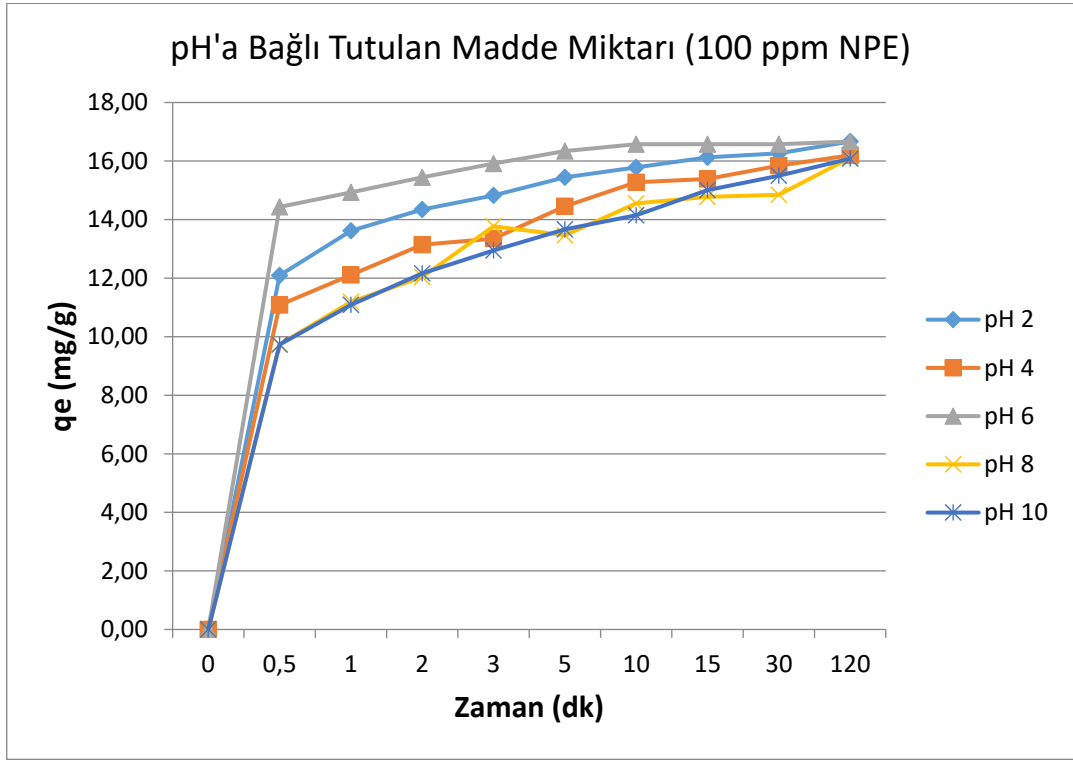


Şekil 4.5. Nonilfenol etoksilatın konsantrasyonuna bağlı sentetik grafit ile adsorpsiyon yüzdesi.

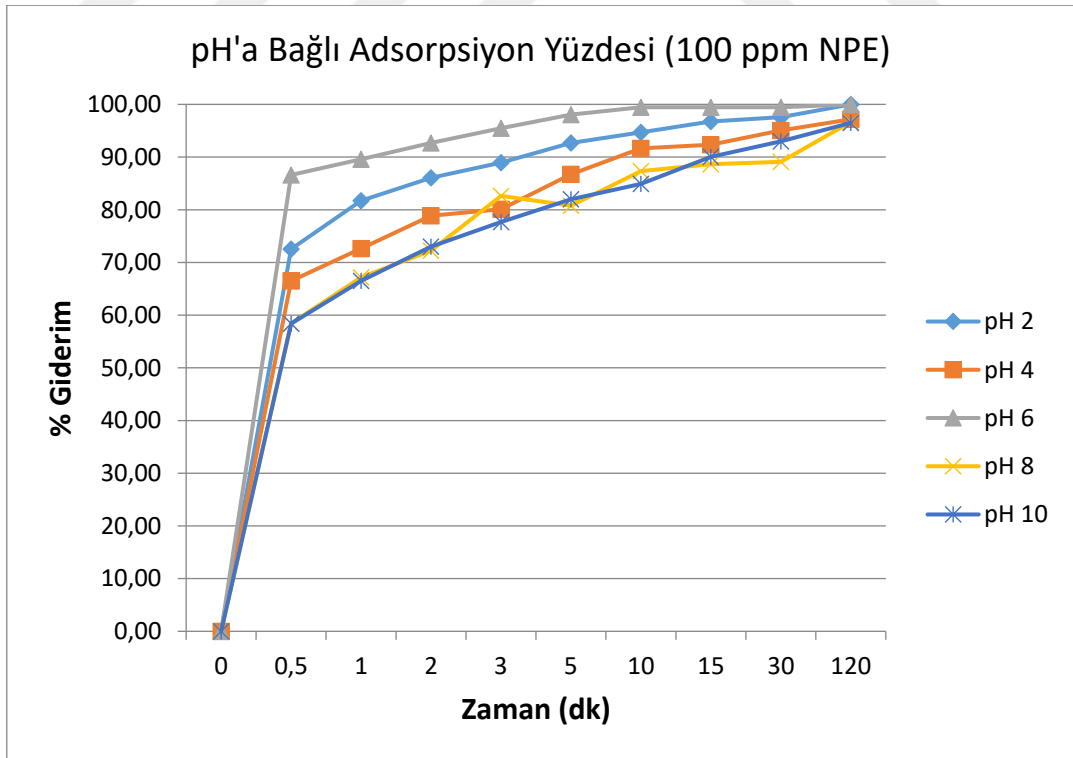
4.2.2. pH'ın Etkisi

Nonilfenol etoksilat çözeltisinin pH'ına bağlı olarak sentetik grafit tarafından tutulan madde miktarı ve adsorpsiyon yüzdesi Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Sentetik grafit tarafından 100 ppm nonilfenol etoksilat adsorpsiyonu 2 ve 10 arasındaki pH değerlerinde incelenmiştir. Elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda nonilfenol etoksilat çözeltisinin pH değerinin değişim adsorpsiyonu etkilememektedir. Nonilfenol etoksilat giderimi pH 2'de 16,67 mg/g, pH 10'da ise 16,08 mg/g olarak belirlendi. Nonilfenol etoksilatın uzaklaştırılma verimi ise % 97,18 ile % 100 arasında değişmektedir. En yüksek giderim verimi hafif asidik değer olan pH 6'da gerçekleşmiştir. Bu bulgular sentetik grafitin nonilfenol etoksilatın adsorpsiyonunda geniş pH aralıklarında çalışabileceğini göstermiştir. Bazı akademik çalışmalarda iyonik olmayan aromatik bileşiklerin karbon bazlı adsorbanlarla adsorpsiyonunu gerçekleştirmiş, Kow değeri yüksek hidrofilik bileşiklerin adsorpsiyonunun farklı pH aralıklarında değişmediğini gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlar, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumludur. Bu durum, çözeltinin pH'ındaki değişiklik ile karbon bazlı emici üzerindeki fonksiyonel grupların değişmesi ve hem hidrofilik gruplardan hem de hidrofobik kuyruklardan iyonik olmayan bileşiklerin bağlanma olasılığı ile ilişkilendirilebilir [87],

[88].



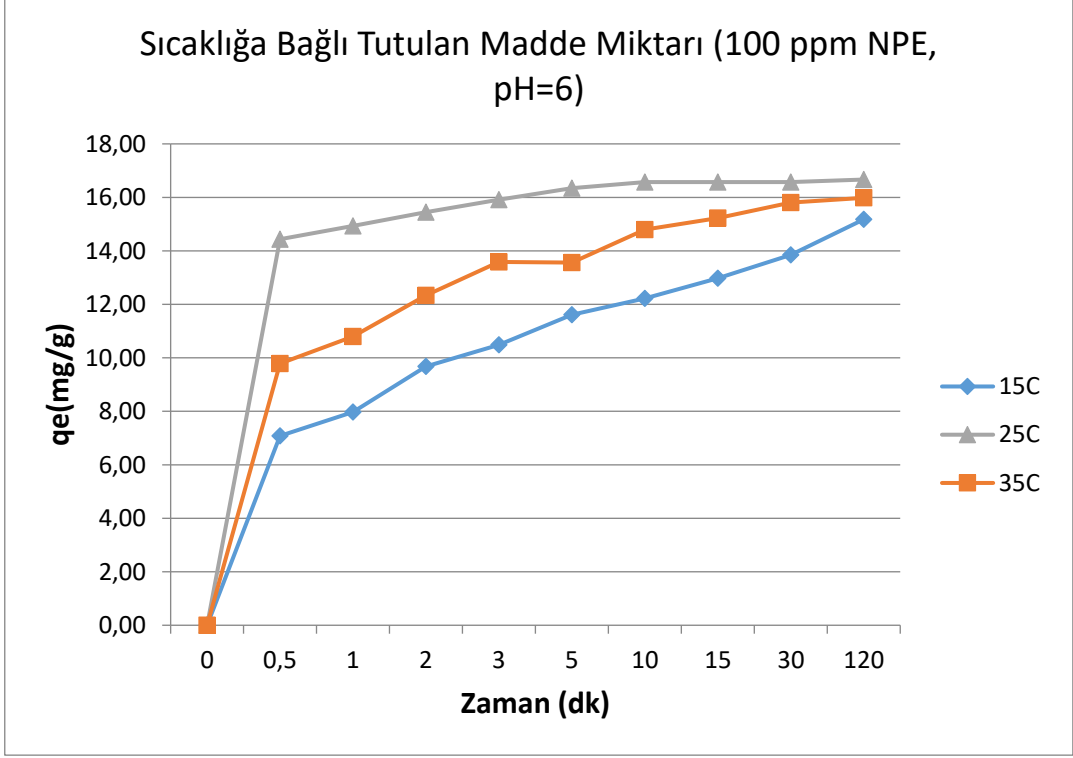
Şekil 4.6. Nonilfenol etoksilat çözeltisinin pH değerine bağlı sentetik grafit ile tutulan madde miktarı.



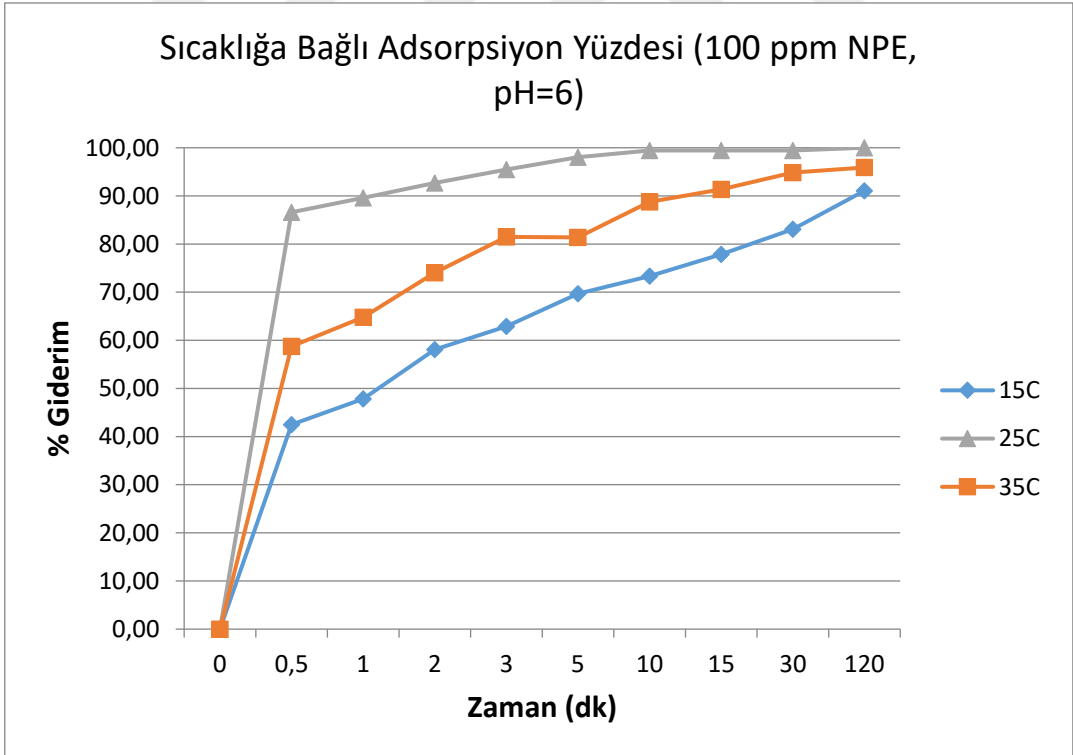
Şekil 4.7. Nonilfenol etoksilat çözeltisinin pH değerine bağlı sentetik grafit ile adsorpsiyon yüzdesi.

4.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Nonilfenol etoksilat çözeltisinin sıcaklığına bağlı olarak sentetik grafit tarafından tutulan madde miktarı ve adsorpsiyon yüzdesi Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Sentetik grafit kullanılarak nonilfenol etoksilatın adsorpsiyonu 15, 25 ve 35 °C'de incelenmiştir. Nonilfenol etoksilat çözeltilerinin konsantrasyonu 100 ppm ve çözeltilerin pH değeri 6 olarak sabit tutulmuştur. Sentetik grafit ile 15, 25 ve 35 °C'de nonilfenol etoksilat giderimleri sırasıyla 15,18 mg/g, 16,67 mg/g, 15,98 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon yüzdeleri ise sırasıyla % 91,06, % 100 ve % 95,90 olarak tespit edilmiştir. Bu bulgular çözelti sıcaklığının 15 °C'den 25 °C'ye yükselmesi ile adsorpsiyonun da arttığını göstermiştir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda hidrojen bağı oluşumlarının daha kolay gerçekleşmesi ile epoksi grubu ve su arasındaki afinitenin zayıflamasıyla açıklanabilir [89]. Diğer bir bulgu ise çözelti sıcaklığının 25 °C'den 35 °C'ye yükselmesi ile adsorpsiyonun azalmasıdır. Bu azalma adsorbe edilen nonilfenol etoksilat moleküllerinin adsorban yüzeyi üzerindeki dağılım değişikliği ile ilişkilendirilebilir. Sıcaklık, adsorbanların ve adsorplanan maddelerin hidrofobik ve polar kısımları arasındaki etkileşimlerin dengesini etkiler ve yüzey aktif madde adsorpsiyonunda önemli bir role sahiptir [81]. Akademik çalışmalarda adsorplanan maddelerin adsorban madde yüzeyi üzerindeki dağılımının sıcaklıktaki bir artışla etkilendiğini ve 25 °C ve 40 °C sıcaklıklarda yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunun sırasıyla 0,47 mg/g'dan 0,45 mg/g'ye düşmesine neden olduğunu gösterilmiştir [90].



Şekil 4.8. Nonilfenol etoksilat çözeltisi sıcaklığına bağlı sentetik grafit ile tutulan madde miktarı.



Şekil 4.9. Nonilfenol etoksilat çözeltisi sıcaklığına bağlı sentetik grafit ile adsorpsiyon yüzdesi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentetik grafit, elektrokimyasal ve ısıl işlem yöntemiyle grafitten başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentetik grafit karakterize edildi ve sulu çözeltilerden nonilfenol etoksilatın adsorpsiyonu için kullanıldı. Nonilfenol etoksilat adsorpsiyonu, 5 dakikada denge koşullarına ulaşan çok hızlı bir süreçti. Sentetik grafit, sulu fazındaki çözeltilerde geniş pH aralığında kullanılabilir. Sentetik grafitin dolgulu katmanları ve geniş gözenekli şeklinde oluşumu, nonilfenol etoksilatın adsorpsiyonunu kolaylaştırmak için daha yüksek bir yüzey alanı ve kanallar sağladı. Sonuçlar, sentetik grafitin nonilfenol etoksilatın etkin bir şekilde adsorpsiyonu için benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğunu gösterdi.



6. KAYNAKLAR

- [1] I. B. Onay, “Nonilfenol ve Nonilfenol Etoksilatların Nitrifikasyon Prosesi Üzerine Etkileri”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2018.
- [2] P. Belibağlı ve Y. Uysal, “Nonylphenol in the Environment: Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment Methods from Wastewater”, *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, c. 20, sayı 2, ss. 97–104, 2017.
- [3] C. Karakaş, “Substance Flow Analysis of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Turkey”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2014.
- [4] P. Belibağlı, “Sularda Nonilfenol ve Nonilfenol Etoksilat Gideriminde Nanokompozitlerin Kullanımının Araştırılması”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye, 2018.
- [5] D. M. Henriques, K. Kümmerer, F. M. Mayer, T. G. Vasconcelos, ve A. F. Martins, “Nonylphenol polyethoxylate in hospital wastewater: A study of the subproducts of electrocoagulation”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, c. 47, sayı 3, ss. 497–505, 2012.
- [6] F. Ventura, J. Caixach, A. Figueras, J. Espalder, D. Fraisse, ve J. Rivera, “Identification of surfactants in water by fab mass spectrometry”, *Water Research*, c. 23, sayı 9, ss. 1191–1203, 1989.
- [7] M. Zhao ve P. Liu, “Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by modified expanded graphite powder”, *Desalination*, c. 249, sayı 1, ss. 331–336, 2009.
- [8] D. P. Samal, “Characterization and study of adsorption of methylene blue dye using activated carbon”, Kimya Mühendisliği, Ulusal Teknoloji Enstitüsü, Rourkela, Hindistan, 2014.
- [9] E. Mohamed, “Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation”, Doktora tezi, Ulusal Politeknik Enstitüsü, Tulus Üniversitesi, Tulus, Fransa, 2011.
- [10] T. Zerrin, “Preparation And Characterization Of Diamond-Like Carbon Thin Films”, Yüksek lisans tezi, Fizik Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Türkiye, 2014.
- [11] G. Buitrón, A. X. Torres-Bojorges, ve G. Cea-Barcia, “Removal of p-nonylphenol isomers using nitrifying sludge in a membrane sequencing batch reactor”, *Chemical Engineering Journal*, c. 281, ss. 860–868, 2015.
- [12] D. Gao, Z. Li, J. Guan, ve H. Liang, “Seasonal variations in the concentration and removal of nonylphenol ethoxylates from the wastewater of a sewage treatment plant”, *Journal of Environmental Sciences*, c. 54, ss. 217–223, 2017.
- [13] G. M. S. ElShafei, F. Z. Yehia, G. Eshaq, ve A. E. ElMetwally, “Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted- heterogeneous

- Fenton using nano zero valent metals”, *Separation and Purification Technology*, c. 178, ss. 122–129, 2017.
- [14] Y. Zhou, Z. Yan, ve K. Kim, “Adsorption behavior and thermodynamic characteristics of p,p’- DDT on expanded graphite”, *Advanced Materials Research*, c. 287–290, ss. 1653–1658, 2011.
- [15] S. Chehreh Chelgani, M. Rudolph, R. Kratzsch, D. Sandmann, ve J. Gutzmer, “A Review of Graphite Beneficiation Techniques”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, c. 37, sayı 1, ss. 58–68, 2016.
- [16] I. Cameán, P. Lavela, J. L. Tirado, ve A. B. García, “On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries”, *Fuel*, c. 89, sayı 5, ss. 986–991, 2010.
- [17] E. M. Suuberg, W. A. Peters, ve J. B. Howard, “Product Composition and Kinetics of Lignite Pyrolysis”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, c. 17, sayı 1, ss. 37–46, 1978.
- [18] C. X. Pan vd., “Investigation on the macromolecular network structure of Xianfeng lignite by a new two-step depolymerization”, *Fuel*, c. 109, ss. 49–53, 2013.
- [19] T. Depci, “Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Gölbaşı lignite to remove cyanide from water”, *Chemical Engineering Journal*, c. 181–182, ss. 467–478, 2012.
- [20] S. Shrestha, G. Son, S. H. Lee, ve T. G. Lee, “Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber”, *Chemosphere*, c. 92, sayı 8, ss. 1053–1061, 2013.
- [21] J. N. Ding, Y. Fan, C. X. Zhao, Y. B. Liu, C. T. Yu, ve N. Y. Yuan, “Electrical conductivity of waterborne polyurethane/graphene composites prepared by solution mixing”, *Journal of Composite Materials*, c. 46, sayı 6, ss. 747–752, 2012.
- [22] S. Duquesne vd., “Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings”, *Fire and Materials*, c. 27, sayı 3, ss. 103–117, 2003.
- [23] F. Severini, L. Formaro, M. Pegoraro, ve L. Posca, “Chemical modification of carbon fiber surfaces”, *Carbon*, c. 40, sayı 5, ss. 735–741, 2002.
- [24] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. Dodelet, ve E. Sacher, “The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment”, *Carbon*, c. 46, sayı 2, ss. 196–205, 2008.
- [25] J. Zhu, C. M. Andres, J. Xu, A. Ramamoorthy, T. Tsotsis, ve N. A. Kotov, “Pseudonegative Thermal Expansion and the State of Water in Graphene Oxide Layered Assemblies”, *ACS Nano*, c. 6, sayı 9, ss. 8357–8365, 2012.
- [26] H. Hermann, T. Schubert, W. Gruner, ve N. Mattern, “Structure and chemical reactivity of ball-milled graphite”, *Nanostructured Materials*, c. 8, sayı 2, ss. 215–229, 1997.
- [27] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, ve J. M. D. Tascón, “Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents”, *Langmuir*, c. 24, sayı 19, ss. 10560–10564, 2008.
- [28] X. . Chen vd., “Generation of curved or closed-shell carbon nanostructures by

- ball-milling of graphite”, *Journal of Crystal Growth*, c. 218, sayı 1, ss. 57–61, 2000.
- [29] M. ÖZ, “Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları”, *Cumhuriyet Science Journal*, c. 37, sayı 1, s. 57, 2016.
- [30] J.-L. Bobet, S. Desmoulins-Krawiec, E. Grigorova, F. Cansell, ve B. Chevalier, “Addition of nanosized Cr₂O₃ to magnesium for improvement of the hydrogen sorption properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, c. 351, sayı 1–2, ss. 217–221, 2003.
- [31] Y. Han ve Y. Lu, “Preparation and characterization of graphite oxide/polypyrrole composites”, *Carbon*, c. 45, sayı 12, ss. 2394–2399, 2007.
- [32] Y. C. Jung *vd.*, “Fabrication of Transparent, Tough, and Conductive Shape-Memory Polyurethane Films by Incorporating a Small Amount of High-Quality Graphene”, *Macromolecular Rapid Communications*, c. 33, sayı 8, ss. 628–634, 2012.
- [33] L. F. Vogel, “Intercalation Compounds of Graphite”, içinde *Molecular Metals*, c. 27, 1979, ss. 261–279.
- [34] A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, ve B. Zawisza, “Alumina/nano-graphite composite as a new nanosorbent for the selective adsorption, preconcentration, and determination of chromium in water samples by EDXRF”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, c. 410, sayı 29, ss. 7793–7802, 2018.
- [35] M. S. Dresselhaus ve G. Dresselhaus, “Intercalation compounds of graphite”, *Advances in Physics*, c. 30, sayı 2, ss. 139–326, 1981.
- [36] G. Rimkute, M. Gudaitis, J. Barkauskas, A. Zarkov, G. Niaura, ve J. Gaidukevic, “Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid”, *Crystals*, c. 12, sayı 3, s. 421, 2022.
- [37] A. Metrot ve J. E. Fischer, “Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in H₂SO₄”, *Synthetic Metals*, c. 3, sayı 3–4, ss. 201–207, 1981.
- [38] Y. B. Fan, S. A. Solin, D. A. Neumann, H. Zabel, ve J. J. Rush, “Elastic neutron scattering studies of the structure of graphite intercalated with potassium and ammonia”, *Physical Review B*, c. 36, sayı 6, ss. 3386–3393, 1987.
- [39] W. Rüdorff ve U. Hofmann, “Über Graphitsalze”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, c. 238, sayı 1, ss. 1–50, 1938.
- [40] A. V. Yakovlev, A. I. Finaenov, S. L. Zabud’kov, ve E. V. Yakovleva, “Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, c. 79, sayı 11, ss. 1741–1751, 2006.
- [41] J. Fiang ve F. Beck, “Thermodynamic data for anodic solid state graphite oxidation products in 96% sulphuric acid”, *Carbon*, c. 30, sayı 2, ss. 223–228, 1992.
- [42] X. (Sherry) Zhang, “Synthesis and Structural Characterization of Graphite Intercalation Compounds (GICs) with Fluoroanions”, Doktora tezi, Kimya Bölümü, Oregon Eyalet Üniversitesi, ABD, 1999.
- [43] M. J. McAllister *vd.*, “Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite”, *Chemistry of Materials*, c. 19, sayı 18, ss. 4396–4404, 2007.

- [44] S. N. Tripathi, G. S. S. Rao, A. B. Mathur, ve R. Jasra, “Polyolefin/graphene nanocomposites: a review”, *RSC Advances*, c. 7, sayı 38, ss. 23615–23632, 2017.
- [45] T. Qiu, J. G. Yang, X. J. Bai, ve Y. L. Wang, “The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents”, *RSC Advances*, c. 9, sayı 22, ss. 12737–12746, 2019.
- [46] Y. M. Wang ve C. H. Zhang, “Study on Structural Evolution of Synthetic Graphite Derived from Lignite Prepared by High Temperature–High Pressure Method”, *Crystals*, c. 12, sayı 4, 2022.
- [47] S. Mahato, S. K. Pratihari, ve S. K. Behera, “Fabrication and properties of MgO–C refractories improved with expanded graphite”, *Ceramics International*, c. 40, sayı 10, ss. 16535–16542, 2014.
- [48] T. Kaygusuz, “Elektrokimyasal Oksidasyon Yönteminin Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğine Etkilerinin Tamölçekli Araştırılması”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye, 2013.
- [49] E. R. Kabir, M. S. Rahman, ve I. Rahman, “A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, c. 40, sayı 1, ss. 241–258, 2015.
- [50] W. Wuttke, H. Jarry, ve D. Seidlova-Wuttke, “Definition, classification and mechanism of action of endocrine disrupting chemicals”, *Hormones*, c. 9, sayı 1, ss. 9–15, 2010.
- [51] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, ve L. F. Petrik, “A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections”, *Water, Air, & Soil Pollution*, c. 224, sayı 11, s. 1770, 2013.
- [52] E. L. Terechova, G. Zhang, J. Chen, N. A. Sosnina, ve F. Yang, “Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, c. 2, sayı 4, ss. 2111–2119, 2014.
- [53] K. Gökmen, “Yüzey Aktif Madde İçeren Çamaşırhane Atık Sularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Ve Geri Kazanım Potansiyeli”, Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2020.
- [54] J. Beltrán-Heredia, J. Sánchez-Martín, ve C. Solera-Hernández, “Anionic Surfactants Removal by Natural Coagulant/Flocculant Products”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, c. 48, sayı 10, ss. 5085–5092, 2009.
- [55] S. G. Işık vd., “Yüzey Aktif Organik Maddelerin Tayini”, *Gümrük ve Ticaret Dergisi*, c. 12, ss. 75–80, 2018.
- [56] C. A. Basar, A. Karagunduz, A. Cakici, ve B. Keskinler, “Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration”, *Water Research*, c. 38, sayı 8, ss. 2117–2124, 2004.
- [57] M. A. Alsalahi vd., “Distribution of surfactants along the estuarine area of Selangor River, Malaysia”, *Marine Pollution Bulletin*, c. 80, sayı 1–2, ss. 344–350, 2014.

- [58] E. L. Terechova, G. Zhang, J. Chen, N. A. Sosnina, ve F. Yang, “Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, c. 2, sayı 4, ss. 2111–2119, 2014.
- [59] J. Steber, “The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients”, içinde *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, c. 2, 2007, ss. 721–746.
- [60] J. J. Scheibel, “The evolution of anionic surfactant technology to meet the requirements of the laundry detergent industry”, *Journal of Surfactants and Detergents*, c. 7, sayı 4, ss. 319–328, 2004.
- [61] M. A. Alsalahi vd., “Distribution of surfactants along the estuarine area of Selangor River, Malaysia”, *Marine Pollution Bulletin*, c. 80, sayı 1–2, ss. 344–350, 2014.
- [62] D. Gülhan, “Sulu çözeltilerden alkol etoksilatların H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımı”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2012.
- [63] E. Çalışkan, “Çeşitli minerallerin ve killerin flokülün ve yüzey aktif madde varlığındaki filtrasyon davranışları”, Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2005.
- [64] T. Knepper, “Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, c. 22, sayı 10, ss. 708–724, 2003.
- [65] E. Liwarska-Bizukoja, K. Miksch, A. Malachowska-Jutz, ve J. Kalka, “Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants”, *Chemosphere*, c. 58, sayı 9, ss. 1249–1253, 2005.
- [66] P. D. Knepper, T.P., Barcelo, D., Voogt, “Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment”, D. Barcelo, Ed. Amsterdam, The Netherland, 2003, s. 966.
- [67] A. Akın, “Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesleriyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [68] Ayşegül Derya Altınay, “Yüzey aktif madde içeren atık suların membran filtrasyon prosesi ile arıtım performansının incelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Çevre Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 2015.
- [69] A. Priac vd., “Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination”, *Arabian Journal of Chemistry*, c. 10, ss. S3749–S3773, 2017.
- [70] S. Ömeroğlu ve F. D. Sanin, “Fate and degradation kinetics of nonylphenol compounds in aerobic batch digesters”, *Water Research*, c. 64, ss. 1–12, 2014.
- [71] E. Kılıç, “Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonu İçin Çitosan-Zeolit Kompozitlerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi”, Yüksek lisans tezi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [72] N. Metin, “Akrilik Asitli Poliester Reçinesi Üzerine Sulu Çözeltilerden U(VI)

İyonlarının Adsorpsiyonu”, Yüksek lisans tezi, Kimya Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, Türkiye, 2010.

- [73] A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, ve S. York, “Deposition of anatase on the surface of activated carbon”, *Surface and Coatings Technology*, c. 187, sayı 2–3, ss. 284–292, 2004.
- [74] A. Naeem, P. Westerhoff, ve S. Mustafa, “Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents”, *Water Research*, c. 41, sayı 7, ss. 1596–1602, 2007.
- [75] Y. Yoon, P. Westerhoff, ve S. A. Snyder, “Adsorption of 3H-Labeled 17- β Estradiol on Powdered Activated Carbon”, *Water, Air, and Soil Pollution*, c. 166, sayı 1–4, ss. 343–351, 2005.
- [76] F. Saravia ve F. H. Frimmel, “Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals”, *Desalination*, c. 224, sayı 1–3, ss. 168–171, 2008.
- [77] S. A. Snyder *vd.*, “Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals”, *Desalination*, c. 202, sayı 1–3, ss. 156–181, 2007.
- [78] Y. Yoon, P. Westerhoff, S. A. Snyder, ve M. Esparza, “HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon”, *Water Research*, c. 37, sayı 14, ss. 3530–3537, 2003.
- [79] H. Zhang ve C.-H. Huang, “Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite”, *Chemosphere*, c. 66, sayı 8, ss. 1502–1512, 2007.
- [80] S. Babel, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, c. 97, sayı 1–3, ss. 219–243, 2003.
- [81] L. Zhao *vd.*, “Molecular structure characterization of lignite treated with ionic liquid via FTIR and XRD spectroscopy”, *Fuel*, c. 272, sayı 2019 Aralık, s. 117705, 2020.
- [82] R. Krishna, J. Wade, A. N. Jones, M. Lasithiotakis, P. M. Mummery, ve B. J. Marsden, “An understanding of lattice strain, defects and disorder in nuclear graphite”, *Carbon*, c. 124, ss. 314–333, 2017.
- [83] F. M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, ve C. A. Wilkie, “Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 89, sayı 1, ss. 70–84, 2005.
- [84] N. B. Hoang, T. T. Nguyen, T. S. Nguyen, T. P. Q. Bui, ve L. G. Bach, “The application of expanded graphite fabricated by microwave method to eliminate organic dyes in aqueous solution”, *Cogent Engineering*, c. 6, sayı 1, ss. 1–13, 2019.
- [85] I. M. Afanasov *vd.*, “Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation”, *Carbon*, c. 48, sayı 6, ss. 1862–1865, 2010.
- [86] R. B. Valapa, G. Pugazhenthii, ve V. Katiyar, “Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites”, *RSC Advances*, c. 5, sayı 36, ss. 28410–28423, 2015.

- [87] Z. Li *vd.*, “Investigation of nonylphenol ethoxylate on the surface characteristics of low rank coal”, *Particulate Science and Technology*, c. 38, sayı 8, ss. 1012–1018, 2020.
- [88] T. Svitova, R. . Hill, ve C. . Radke, “Adsorption layer structures and spreading behavior of aqueous non-ionic surfactants on graphite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, c. 183–185, ss. 607–620, 2001.
- [89] M. Ghiaci, R. J. Kalbasi, ve A. Abbaspour, “Adsorption isotherms of non-ionic surfactants on Na-bentonite (Iran) and evaluation of thermodynamic parameters”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, c. 297, sayı 1–3, ss. 105–113, 2007.
- [90] M. D. Vo ve D. V. Papavassiliou, “Effects of Temperature and Shear on the Adsorption of Surfactants on Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, c. 121, sayı 26, ss. 14339–14348, 2017.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hakkı ERDOĞAN

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2022
Lisans	Çevre Mühendisliği	Düzce Üniversitesi	2018
Lise	Fen	Şiran Şehit Teğmen Tuna Kara Anadolu Lisesi	2013

YAYINLAR

H. Erdogan, N. ULGUDUR, P. Sevim-Elibol “Green adsorbent based on alkali-activated aluminosilicate for heavy metal removal” 3. International Environmental Chemistry Congress., 2021.

A. Dimoglo, P. Sevim-Elibol, Ö. Dinç, K. Gökmen, and H. Erdoğan, “Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse,” J. Water Process Eng., c. 31, ss. 1–8, 2019.