

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DOPLANMIŞ POLİBENZOKSAZOL (PBO) VE GRAFEN
KATKILI PVDF NANOFİBERİN SULU ÇÖZELTİLERDE
BOYARMADDE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SATKAN

DENİZLİ, HAZİRAN - 2023

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



DOPLANMIŞ POLİBENZOKSAZOL (PBO) VE GRAFEN
KATKILI PVDF NANOFİBERİN SULU ÇÖZELTİLERDE
BOYARMADDE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SATKAN

DENİZLİ, HAZİRAN - 2023

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

MEHMET SATKAN

ÖZET

**DOPLANMIŞ POLİBENZOKSAZOL (PBO) VE GRAFEN KATKILI PVDF
NANOFİBERİN SULU ÇÖZELTİLERDE BOYARMADDE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET SATKAN

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZAN KARAPINAR)

DENİZLİ, MAYIS - 2023

Tekstil, deri veya boya gibi birçok endüstrinin atık suları, bazıları potansiyel kanserojen olan tehlikeli ve toksik bileşikler içerir. Tekstil endüstrisinin atık suları hacim ve kompozisyon açısından diğer endüstrilere göre çok daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Çevre ve canlılar açısından arıtma işlemlerinin mutlaka uygulanması zorunlu olmakla birlikte, birçok fabrika maliyetlerin yüksek olması nedeniyle atık sularını herhangi bir arıtma olmaksızın alıcı ortama deşarj etmektedir. Bu çalışmada Reactive Red 239 boyar maddesinin, PVDF adsorbanı kullanılarak atık sudan temizlenmesi amacıyla farklı methodlar denenerek en yüksek verimli çalışma şartları aranmıştır. Boyar maddeyi gidermek için Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi üzerine yapılan çalışmalar, kullanılan PVDF'nin 2 ppm ve 2 pH'da %83 adsorplamaya kadar çıktığı görülmüş ve bu nedenle doğru bir adsorban seçimi olabileceğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, PVDF, Atık Su, Kinetik

ABSTRACT

DYE REMOVAL OF DOPPED POLYBENZOXAZOL (PBO) AND GRAPHEN DOUBLED PVDF NANOFIBER IN AQUEOUS SOLUTIONS

MSC THESIS

MEHMET SATKAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. NAZAN KARAPINAR)

DENİZLİ, MAY 2023

The wastewater of many industries, such as textiles, leather or paint, contains hazardous and environmental elements that are some potentially carcinogenic. The wastewater of the textile industry has a much more focused structure in terms of volume and rooms compared to other industries. Although it is mandatory for the environment and living things to be treated, many factories discharge their waste water without any treatment due to the high costs of the receiver. This effect was regulated by the use of PVDF adsorbent of Reactive Red 239 dyestuff and the highest efficiency working conditions by using different methods for wastewater purification. Doped PBO Graphene Doped PVDF was used to remove the dyestuff. In the application on adsorption kinetics and adsorption isotherms, it was observed that the PVDF used was up to 83% adsorption at 2 ppm and 2 pH, and therefore a correct adsorbent selection can be made.

KEYWORDS: Adsorption, PVDF, Waste Water, Kinetics

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Poliviniliden Florür (PVDF)	3
2.2 Grafen	3
2.2.1 İşlevselleştirilmiş Grafenlere Giden Yollar	6
2.3 Reactive Red 239.....	8
2.4 Adsorpsiyon.....	10
2.5 Tekstil Sektöründe Atık Su	11
2.6 İzoterm Modelleri ve Sınıflandırılması	11
2.6.1 Ampirik İzoterm Modelleri.....	13
2.6.1.1 Doğrusal İzoterm Modeli	13
2.6.1.2 Freundlich İzoterm Modeli	14
2.6.1.3 Redlich–Peterson (R–P) izotermi.....	15
2.6.1.4 Sips Modeli	16
2.6.2 Potansiyel Teorisine Dayalı İzoterm Modelleri.....	16
2.6.2.1 Dubinin-Radushkevich (D-R) model	16
2.6.3 Kimyasal İzoterm Modelleri	17
2.6.3.1 Langmuir Modeli	17
2.6.3.2 Volmer İzoterm Modeli.....	19
2.6.4 Fiziksel İzoterm Modelleri.....	20
2.6.4.1 BET Modeli.....	20
2.6.4.2 Aranovich Modeli	20
3. LİTERATÜR BİLGİSİ.....	22
4. MATERYAL VE METHOD	27
4.1 Materyal.....	27
4.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	27
4.1.1.1 Reactive Red’in Özellikleri.....	27
4.1.2 Kullanılan Cihazlar	28
4.2 Method.....	31
4.2.1 PVDF/ Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF Eldesi	31
4.2.2 Adsorpsiyon Yöntemi	32
4.2.1 Kinetik Çalışmalar	33
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	34
5.1 Adsorpsiyon Kapasitesi	34
5.2 Çözeltideki pH’ın Etkisi	36
5.3 Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	40
5.4 Adsorban Miktarının Etkisi	48
5.5 Çözelti Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi.....	52

5.6	Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Fonksiyonların Hesabı	54
5.7	Temas Süresinin Etkisi	56
5.8	İzoterm Modelleri	62
5.8.1	Langmuir İzotermi	62
5.8.2	Freundlich İzoterm Modeli	64
5.8.1	Dubinin İzoterm Modeli	66
6.	SONUÇ VE TARTIŞMA	68
7.	KAYNAKLAR	70
8.	ÖZGEÇMİŞ	80



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: GO'nun Yapısı. Not : GO, grafen oksit	4
Şekil 2.2: GO'nun pul pul dökülmesi.....	5
Şekil 4.1: Reactive Red 239'un moleküler formülü.....	27
Şekil 4.2: Reactive Red'in Fiziksel Görünüşü.....	28
Şekil 4.3: HI-2221 Calibration Check pH Bench Meter.....	28
Şekil 4.4: Hassas Terazı.....	29
Şekil 4.5: Shimadzu UV-1800 Spektrometre	29
Şekil 4.6: IKA RO 15 Çoklu Manyetik Karıştırıcı.....	30
Şekil 4.7: WiseCircu WCR.....	30
Şekil 4.8: PVDF Üretim Süreci.....	31
Şekil 5.1: Reaktif Red 239 Kalibrasyon Grafiği.....	35
Şekil 5.2: pH:2, 2ppm'de Süre – Adsorpsiyon Grafiği.....	37
Şekil 5.3: pH:3, 2ppm'de Süre – Adsorpsiyon Grafiği.....	37
Şekil 5.4: pH:4, 2ppm'de Süre – Adsorpsiyon Grafiği.....	37
Şekil 5.5: pH:5, 2ppm'de Süre – Adsorpsiyon Grafiği.....	38
Şekil 5.6: pH:6, 2ppm'de Süre – Adsorpsiyon Grafiği.....	38
Şekil 5.7: 2 ppm RR239 Boyarmadde, 25°C, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ve 300 rpm 'de 10 mL Solüsyonda Adsorpsiyon ve Dağılım Oranı Grafiği.....	39
Şekil 5.8: Farklı pH aralıklarında, 25°C, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda, 2 ppm RR 239 boyarmaddesinin adsorpsiyonu.....	40
Şekil 5.9: RR 239 boyarmaddesinin pH 2 , 2-4-6-8-10ppm, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda adsorban miktarı ve dağılım oranı grafiği.....	47
Şekil 5.10: RR 239 boyarmadde pH 2, 2-4-6-8-10ppm konsantrasyonlarındaki 0,004 PBO Grafen Katkılı PVDF ile 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda %adsorpsiyon verim grafiği	47
Şekil 5.11: Adsorban miktarının adsorsiyon ve dağılım oranı grafiği; 2 ppm RR 239, pH:2, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda.....	51
Şekil 5.12: Adsorban miktarının RR 239 ile 2 ppm, pH 2, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda %Adsorpsiyon verimi grafiği.....	51
Şekil 5.13: 2 ppm RR 239, pH 2, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ve farklı sıcaklıklarda, 300 rpm hız, 10 mL çözeltideki adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği.....	54
Şekil 5.14: InK değerlerinin 1/T ile değişim grafiği.....	55
Şekil 5.15: 2 ppm RR 239, pH:2, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda temas süresinin adsorsiyon ve dağılım oranı grafiği.....	61
Şekil 5.16:; 2 ppm RR 239, pH:2, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda $\ln C_0/C$ 'ye karşı zaman grafiği.....	62
Şekil 5.17: Langmuir, Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF üzerine RR 239 boyarmadde adsorpsiyonu için grafik.....	64
Şekil 5.18: RR 239 'un Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorbanı ile Freundlich adsorpsiyon grafiği.....	65

Şekil 5.19: RR 239 ‘un Grafen Katkılı PVDF adsorbanı ile Dubinin-Radushkevich izotermine göre adsorpsiyon grafiği	67
--	----



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	12
Tablo 5.1: RR 239 100ppm İçin Dalga Boyu.....	34
Tablo 5.2: Kalibrasyon Tablosu	35
Tablo 5.3: 2-6pH Aralığındaki Absorpsiyon Değerleri	36
Tablo 5.4: RB 239 Boyarmaddesinin Adsorbsiyonunda pH Etkisi	39
Tablo 5.5: pH=2 de 10-20-30-40-50 ppm'ler için deney sonuçları	41
Tablo 5.6: pH=2 de 2-4-6-8-10 ppm'ler için deney sonuçları	41
Tablo 5.7: 2 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi.	42
Tablo 5.8: 4 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi.	32
Tablo 5.9: 6 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi.	44
Tablo 5.10: 8 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi.....	45
Tablo 5.11: 10 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi.....	46
Tablo 5.12: pH:2 ve 2ppm'deki RR 239 boyarmadde adsorpsiyonunda 0,0022 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesinin etkisi....	48
Tablo 5.13: pH:2 ve 2ppm'deki RR 239 boyarmadde adsorpsiyonunda 0,0043 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesinin etkisi.....	49
Tablo 5.14: pH:2 ve 2ppm'deki RR 239 boyarmadde adsorpsiyonunda 0,0063 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesinin etkisi....	50
Tablo 5.15: 2ppm, pH:2 ve farklı sıcaklıklardaki deney sonuçları.....	52
Tablo 5.16: RR 239 çözeltisinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon ölçümü.....	53
Tablo 5.17: $\ln K_d$ ve $1/T$ tablosu.....	55
Tablo 5.18: Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorbanın RR 239 adsorpsiyonunda farklı sıcaklıktaki çalışmaların termodinamik değerleri.....	56
Tablo 5.19: 2ppm, pH:2 ve 20°C'de adsorpsiyon sonuçları.....	57
Tablo 5.20: 2ppm, pH:2 ve 25°C'de adsorpsiyon sonuçları.....	58
Tablo 5.21: 2ppm, pH:2 ve 30°C'de adsorpsiyon sonuçları.....	59
Tablo 5.22: 2ppm, pH:2 ve 35°C'de adsorpsiyon sonuçları.....	60
Tablo 5.23: Langmuir denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı.....	63
Tablo 5.24: İzotermier için kalibrasyon tablosu.....	63
Tablo 5.25: Freundlich denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı.....	65
Tablo 5.26: Dubinin-Radushkevich izotermine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri	67

SEMBOL LİSTESİ

% Ads	:	% Adsorpsiyon Verimi
α_{RP}	:	Redlich-Peterson İzoterm Sabiti
ΔG	:	Gibbs Serbest Enerji
ΔH	:	Entalpi
ΔS	:	Entropi
A	:	Adsorpsiyon Faktörü
A^0	:	Sabit
Abs	:	Absorbanlanma Miktarı
b	:	Langmuir Adsorpsiyon Enerjisi
BET	:	Brunauer, Emmett ve Teller
b_v	:	Afinite Sabiti
C_0	:	Adsorbe Edilmeden Önceki Konsantrasyon
C_{ads}	:	Adsorpsiyon Miktarı
C_e	:	Denge Adsorban Konsantrasyonu
C_f	:	Dengedeki Adsorban Sıvı Faz Konsantrasyonu
cm	:	Santimetre
C_s	:	Adsorban Çözünürlüğü
C_t	:	t Zamandaki Adsorban Konsantrasyonu
dk	:	Dakika
D-R	:	Dubinin-Radushkevich
E^2	:	Adsorpsiyon Enerjisi
Ea	:	Aktivasyon Enerjisi
e_q	:	Denge Durumunda Adsorpsiyon Kapasitesi
ESM	:	Elektrosippining Membranlar
Fe_3O_4	:	Demir(II, III) oksit
g	:	Gram
GO	:	Grafen Oksit
HCL	:	Hidroklorik Asit
K	:	Bölüm Katsayısı
k_a	:	Adsorpsiyon Hızı Sabiti
K_d	:	Dağılım Oranı
k_d	:	Desorpsiyon Hızı Sabiti
K_{D-R}	:	Dubinin-Radushkevich Model Sabiti
K_F	:	Freudlich Sabiti
K_L	:	Adsorpsiyon Hızı İle Desorpsiyon Hızının Oranı
K_{RP}	:	Redlich-Peterson Model Sabiti
K_s	:	Sips Modeli Sabiti
kV	:	Kilovolt
L	:	Litre
m	:	Kütle
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
mmol	:	Milimol
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
NG	:	Doğal Grafit
nm	:	Dalga Boyu
n_s	:	Sips Sabiti

$^{\circ}\text{C}$	:	Santigrat Derece
PFO	:	Sözde Birinci Dereceden
pH	:	Hidrojen Potansiyeli
ppm	:	Milyonda Bir Birim
PVDF	:	Polivinilden Florür
q	:	Adsorbe Miktarı
Q	:	Adsorpsiyon Kapasitesi
q_e	:	Dengedeki Adsorbe Miktarı
q_m	:	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
Q_{mD-R}	:	D-R Maksimum Adsorbe Edilen Miktar
q_{mL}	:	Freundlich Modeli Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
q_{ms}	:	Sips Modeli Maksimum Adsorbe Edilen Miktar
q_t	:	t zamandaki Adsorpsiyon Kapasitesi
R	:	Gaz Sabiti
R²	:	Korelasyon Katsayısı
r_a	:	Adsorpsiyon Hızı
RB 220	:	Reaktif Blue 220
r_d	:	Desorpsiyon Hızı
R_L	:	Ayırma Faktörü
R-P	:	Redlich-Peterson
rpm	:	Dakikadaki Devir Sayısı
T	:	Sıcaklık
t_q	:	t Zamanda Adsorpsiyon Kapasitesi
UV-Vis	:	Ultraviyole Görünür Bölge
V	:	Hacim
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü
β	:	Ortalama Adsorpsiyon Enerjisi
ε	:	Polanyi Potansiyeline Dayalı Adsorpsiyon Potansiyeli
θ	:	Adsorpsiyon Alanlarının Kapsama Hızı
θ_e	:	Denge Kapsama Hızı

ÖNSÖZ

Öncelikle tez konusunu seçerken isteklerimi göz önünde bulundurup bana yardımcı olan, tez çalışmam boyunca, bilgisi, deneyimi ve birçok katkısıyla beni her aşamada yönlendiren, yol gösteren ve çalışmamın başarı ile sonlanmasını sağlayan kıymetli hocam Prof. Dr. Nazan KARAPINAR’a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Gerek laboratuvar çalışmalarında gerek bilgi ve deneyimleriyle tez çalışmam boyunca bilimsel katkılarından dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Emin KARAPINAR’a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında ve hesaplamalarında bilgi ve deneyimleriyle tez çalışmam boyunca bilimsel katkılarıyla yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Ramazan DONAT’a teşekkür ederim.

Üniversite hayatım boyunca hayatımın her alanında yanımda olan ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen en değerli arkadaşım Oğuz Tevfik DİKİCİ’ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında ve yüksek lisans eğitimim boyunca benim her daim yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Ağır seviyede kirlenmiş tekstil atıklarının doğru olarak arıtılması zor ve karmaşık bir süreçtir. Teknolojiler ve yöntemler son birkaç on yılda geliştirilmiş olmasına rağmen, arıtılmış atık suyun geri dönüştürülmesi için hala birçok zorluk bulunmaktadır. Su kıtlığı ve sıkıntısı daha acil sorunlar haline geldikçe, atık su geri dönüşümü daha önemli ve zorunlu bir hal alıyor.

Tekstil endüstrilerinin (pamuk tarımı dahil) yıllık su tüketimi yaklaşık 93 milyar m³ olup, bu da küresel tatlı su çekiminin yaklaşık %4'üne tekabül etmektedir. Bu tatlı suyun büyük bir kısmı, çok çeşitli boyarmaddeler ve kimyasallar içeren endüstriyel atık sulara dönüşmektedir. Sonuç olarak, dünyadaki birçok üretim ülkesi su kirliliği ve tatlı su kıtlığı gibi büyük sorunlarla karşı karşıya kalmıştır (Turksoy ve diğ. 2021).

Artan dünya nüfusu, değişen yaşam tarzı ve moda anlayışı tekstil ürünlerine olan talebi artırmaktadır (Uzal ve diğ. 2005; Mercimek, 2007). Tekstil endüstrisi, üretim süreçlerinde kullanılan kimyasalların muazzam çeşitliliği nedeniyle çevreyi en çok kirleten endüstri olarak kabul edilmektedir. Endüstride 100.000'den fazla boya ve 2000 çeşit kimyasal kullanılmakta ve tekstil boyalarının yıllık üretimi 500.000 ton civarındadır (Kapdan ve Kargi, 2000; Halimoon ve Yin, 2010; Arora, 2014). Tekstil atık suları ile ilgili kirlilikte en büyük paya iplik ve kumaş gibi ürünlerin boyanması sonucu oluşan atıklar sahiptir (Mercimek, 2007). Tekstil endüstrisinin atık sularında bulunan çok küçük miktarlardaki boya kalıntıları bile önemli kirliliğe neden olabilmektedir (Şener, 2008). Renklendirici atıklar suyu renklendirerek güneş ışınlarının su kütlelerinin derinliklerine ulaşmasını engellemekte ve etkilenen nehir, göl ve denizlerde yaşayan canlıları tehdit etmektedir. Oksijen seviyeleri, etkilenen su ekosistemlerinde azalma nedeniyle de azalır. Su ekosistemleri üzerinde ekolojik olarak olumsuz etkileri olan ve aynı zamanda insan sağlığını da olumsuz yönde etkileyen bu atık sulardaki diğer en önemli tehlikeli bileşenler ağır metallerdir.

Adsorban bileşikler atık su arıtımında kullanılabilir. Atık su arıtma yöntemleri hedef kirleticilere göre farklılık göstermektedir (Talarposhti ve diğ., 2001; Mercimek, 2007). Tekstil endüstrisinde kullanılan liflerin yıkama, ağartma ve boyama işlemlerinde kullanılan kimyasalların çok çeşitli olması nedeniyle atık suların bileşimleri değişkenlik göstermektedir. Sonuç olarak, atık su arıtımı oldukça karmaşık bir faaliyettir (Pagga ve Brown, 1986; Donlon ve diğ., 1997). Koagülasyon ve flokülasyon gibi klasik yöntemler, boyama proseslerindeki atıkların uzaklaştırılmasında başarılı olamamaktadır. Böylece boya endüstrisi atıksularının arıtımı için organik ve inorganik matrislere adsorpsiyon, fotokataliz, enzimatik veya mikrobiyolojik ayırma, kimyasal oksidasyon vb. gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Santos ve Boaventura, 2008). Katı adsorbanlar ile adsorpsiyon işlemi, boya endüstrisinin atıksularındaki inorganik ve organik kirleticilerin giderimi ve arıtımı için en kullanışlı yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem, düşük başlangıç maliyeti ve arazi ihtiyacı nedeniyle basit bir tasarıma ve kullanım kolaylığına sahiptir. Araştırmacılar son zamanlarda yüksek kirletici bağlama kapasitesine sahip düşük maliyetli adsorbanlar bulmaya özel önem vermektedirler (Rashed, 2013).

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Poliviniliden Florür (PVDF)

Poliviniliden florür (PVDF), gazlı viniliden florür (VDF) monomerinin serbest radikal polimerizasyonu ile üretilen yarı kristal bir polimerdir (İlyas ve diğ. 2019). PVDF'de α , β , γ , ϵ ve δ fazları olmak üzere en az beş çeşit kristal faz bulunurken, β fazı en çekici tiptir (Gaabour ve Hamam 2018). Piroelektrik ve karakterizasyonu nedeniyle büyük ilgi görmektedir. PVDF'nin yaygın kullanım alanları elektrik, piller, sağlık ve eczacılıktır (Muhammad ve diğ. 2022).

Poliviniliden florür (PVDF), dört olası kristal polimorfu olan yarı kristalli bir termoplastik polimerdir. Yangına dayanıklılık, mükemmel kimyasal ve hava koşullarına dayanıklılık ve yüksek mekanik özellikler ile birlikte iyi bir termal stabiliteye sahiptir (Kalarakis ve diğ. 2007). Bu nedenle PVDF, dönüştürücüler, sıcak asit uygulaması, biyomedikal uygulamalar, kimyasal ve yüksek sıcaklık uygulamaları gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak popüler hale gelmiştir (Rahmani ve diğ. 2014).

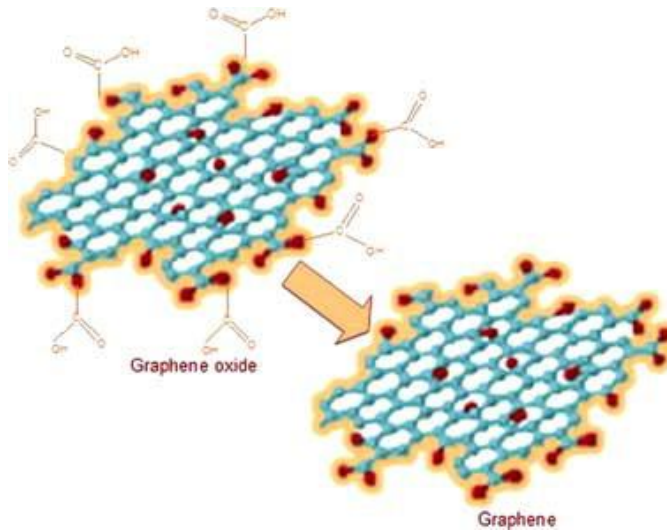
2.2 Grafen

Grafen, olağanüstü optik, elektronik, termal, manyetik ve mekanik özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Devam eden teorik ve deneysel başarıya rağmen, grafenin benzersiz fiziksel özellikleri yeterince kullanılmamakta ve takdir edilmemektedir. Grafenin benzersiz özelliklerinden yararlanmadaki temel zorluk, grafenin yüzey özelliklerinden dolayı iyi dağılmış grafenin güvenilir manipülasyonunun zorluğudur (Novoselov ve diğ. 2004).

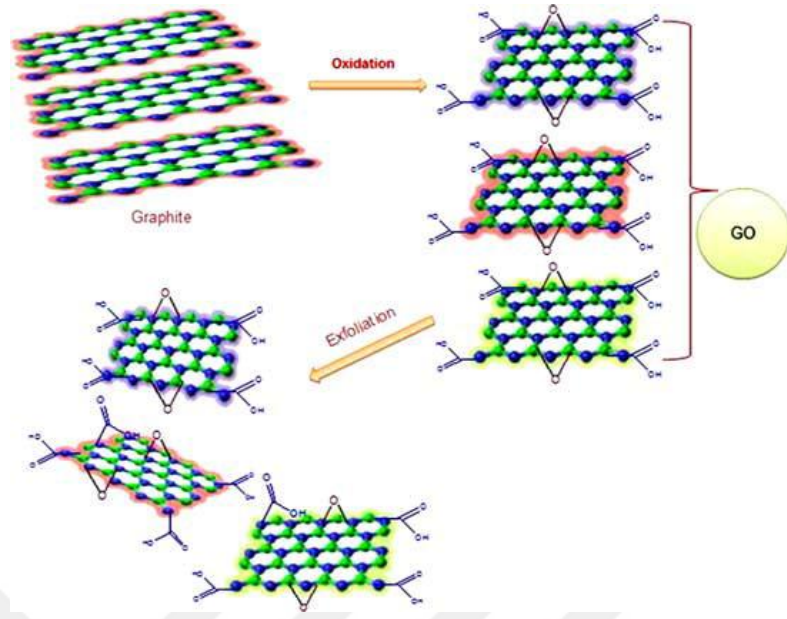
Grafen ve grafen oksit bazlı polimer kompozitler, mükemmel termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı son on yılda kayda değer ilgi görmüştür. Polimerik matrisli nanometrik sentezlenmiş dolgu maddeleri, kompozit malzemelerin yapısal, morfolojik ve fonksiyonel özelliklerini geliştirir ve bu, hem ex situ hem de in situ proseslerle hazırlanabilir. Bununla birlikte, grafen ve grafen oksitin varlığı, çok az miktarda yüklemde bile kompozitlerin nihai özelliklerine büyük bir takviye verebilir. Ek olarak, grafen, polimer-grafen kompozitleri formunda elektronik ve enerji depolama uygulamaları için en iyi tercih edilen malzemelerden biridir (Novoselov ve diğ. 2004).

Grafen levhalar birkaç atom kalınlığındadır ancak yine de ortam koşulları altında kararlıdır, metaliktir ve dikkate değer ölçüde yüksek kalitededir (Novoselov ve diğ. 2004).

Grafen keşfedildiğinden beri, yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı, hızlı şarj hareketliliği ve iyi mekanik özellikler (Wu ve diğ. 2007); (Wang ve diğ. 2008) gibi benzersiz özelliklerinin bir sonucu olarak büyük ilgi gördü (Du ve diğ. 2008); (Stankovich ve diğ. 2006). Grafen üretimi ve film oluşumu için, grafit oksitin pul pul dökülmesi ve indirgenmesiyle elde edilen grafen pullarıyla filtrasyon ve transferin (Lee ve diğ. 2009) dahil olduğu birçok yöntem önerilmiştir (Schniepp ve diğ. 2006); (Stankovich ve diğ. 2008). Bunlar en iyi bilinen tekniklerdir.



Şekil 2.1: GO'nun Yapısı. Not : GO, grafen oksit.



Şekil 2.2 : GO'nun pul pul dökülmesi.

Malzeme biliminde devam eden deneysel başarıya, (Stankovich ve diğ. 2006) çeşitlendirilmiş teknolojik uygulamaya ve son derece hassas biyosensörlere (Liu ve diğ. 2012) rağmen, grafenin benzersiz fiziksel özellikleri yeterince kullanılmamakta ve yeterince takdir edilmemektedir. Grafenin benzersiz özelliklerinden yararlanmadaki temel zorluk, grafit tabakalar arasındaki yüksek van der Waals çekimi (5.9 kJ mol^{-1} karbon) (Zacharia ve diğ. 2004) nedeniyle iyi dağılmış grafenin güvenilir manipülasyonunun zorluğudur. Şimdiye kadar, mekanik pul pul dökülmenin yukarıdan aşağıya yaklaşımı ve hidrokarbonların metal substratlar üzerinde kimyasal buhar birikiminin aşağıdan yukarıya yaklaşımı (Ismach ve diğ. 2010) yüksek kaliteli grafen ürettirler, ancak yöntemler yüksek verim ve yüksek verimden yoksun. Bu nedenle, bir dizi alternatif yaklaşım araştırılmıştır. Çeşitli yaklaşımlar arasında, kimyasal ve fiziksel işlevselleştirme yöntemleri özel ilgi odağı haline gelmiştir, çünkü bunlar sadece stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda grafenin benzersiz özelliklerini de geliştirir.

2.2.1 İşlevselleştirilmiş Grafenlere Giden Yollar

Günümüzde, grafen bazlı cihazların ve nanokompozitlerin imalatına yönelik sayısız yaklaşım, iyi dağılımı, ölçeklenebilir üretimi, kolayca manipülasyonu ve benzersiz özellikleri nedeniyle çok yönlü bir başlangıç malzemesi olarak kimyasal olarak oksitlenmiş grafeni, yani grafen oksiti (GO) kullanmaktadır. Genel olarak GO, grafitin KMnO_4 , KClO_3 ve NaNO_2 gibi güçlü oksitleyiciler kullanılarak Nitrik Asit veya Sülfürik Asit ile karışımı varlığında oksitlendiği Hummers yöntemlerinin (Wang 2008) GO, ultrasonikasyon gibi mekanik kuvvetler altında tek veya birkaç katmanlı nano tabakalara dökülebilir. Bunun nedeni, oksidasyon sırasında bazal düzleme dahil edilen su ve oksijen içeren (epoksit ve hidroksil) işlevsellikler arasındaki etkileşimlerin gücüdür. Hidrofiliklik, suyun tabakalar arasında kolayca araya girmesine ve bunları tek tek dağıtmasına neden olur. Grafenin aksine, GO, grafenin bozulmamış π -konjuge yapısının tahrip edilmesinin bir sonucu olarak elektriksel, termal iletkenlik ve mekanik mukavemet açısından zayıftır. Bu olağanüstü özelliklerin kaybolmasına rağmen, GO, bozulmamış grafenin ihmal ettiği bazı yeni özelliklere sahiptir. Örneğin, tek katmanlı bir grafen, iletim bandının değerlik bandına tek bir Dirac noktasında temas ettiği, ancak GO'daki π -elektron ağının azaltılmış bağlantısının bant boşluklarına neden olabileceği sıfır boşluklu yarı iletkenidir. Bu nedenle, grafen kimyasal oksidasyondan sonra bant aralığı lüminesansı yapılabilir. Gerçekten de, hem GO dispersiyonları hem de katılar geniş bir fotoluminesans gösterir.

Öte yandan, GO'daki kırık π -konjuge yapılar, kimyasal veya termal indirgemenin ardından fonksiyonel grupların çıkarılmasıyla büyük ölçüde restore edilebilir. Genel olarak GO, hidrazin hidrat gibi indirgeyici bileşiklerle kimyasal olarak indirgenebilir. GO'nun kimyasal indirgemesi verimli olmasına rağmen, indirgemedede kullanılan kimyasalların tehlikeli doğası, uygulamasını sınırlayabilir. Kimyasal indirgemeye bir alternatif, termal tavlama'dır. Termal olarak indirgenmiş GO, kuru GO'nun inert gaz ve yüksek sıcaklık altında hızlı ısıtılmasıyla üretilir. İki yolla hazırlanan indirgenmiş grafen oksitler (rGO), mekanik olarak pul pul dökülenlere benzer yüksek elektriksel, termal iletkenlik ve iki kutupluluk gösterir. Bu nedenle, rGO, grafen tabanlı cihazlar ve malzemeler dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmıştır. rGO ile ilgili bir sorun, çözeltide hızlı bir şekilde

kümelenmeye neden olan sınırlı hidrofilikliği idi. Bununla ilgili olarak, amfifilik moleküller (örneğin, porfirin türevleri) ve polielektrolitler ile rGO'nun kovalent olmayan modifikasyonu geniş çapta araştırılmaktadır. Elde edilen rGO, elektrokimyasal sensörlerde elektrotların modifikasyonu için büyük umut vaat ediyor.

Grafen tabakalarının doğrudan modifikasyonunun yanı sıra, grafenin polimer matrislere dahil edilmesi de büyük ilgi görmektedir. Grafenin yüksek en-boy oranlarının bir sonucu olarak, bir polimer matrisi içinde sızma ve ağ oluşumu elde etmek için ağırlıkça yüzde birkaç veya daha az olan küçük miktarlarda grafen yeterlidir. Grafenin düşük sızma eşiği, elektriksel, termal iletkenlik, elektrooptik ve mekanik davranışlarla ilgili olarak polimer nanokompozitlerin özellik profillerini iyileştirmeyi amaçlarken özellikle ilgi çekicidir. Grafen bazlı polimer nanokompozitler, monomerlerin in situ interkalatif polimerizasyonu, eritme harmanlaması, çözelti bazlı prosesler vb. yoluyla üretilir. Grafen sadece polimer matrisler için nano dolgu maddesi olarak kullanılsa da, olağanüstü özellikleri grafen tarafından uyandırılır.

Son zamanlarda, grafen levhaların (örneğin, GO ve rGO) manyetik ve ışıldayan nanoparçacıklar gibi fonksiyonel nanoparçacıklarla süslenmesi, başka bir sıcak araştırma konusu haline geldi. Grafen-nanoparçacık nanokompozitlerin oluşumu genellikle yapı iskelesi grafen üzerinde nanoparçacıkların in situ oluşumu veya nanoparçacıkların kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla grafen yüzeyinde birleştirilmesiyle elde edilir. Her iki bileşen tarafından da tek başına elde edilemeyen yeni ve/veya geliştirilmiş fiziksel özellikleri nedeniyle, nanoparçacıkla süslenmiş grafen, optoelektronik malzemeler, biyomedikal alanlar ve benzerlerinde çok çeşitli uygulamalar için büyük umut vaat ediyor.

Tanımlandığı gibi grafen, altı üyeli halkalar halinde düzenlenmiş sp^2 -hibritleştirilmiş karbon atomlarının 2boyutlu bir kristalidir. Grafenin keşfi ilk olarak 2004'te (Ilyas ve diğ. 2019) elde edildi ve hızla Geim ve Novoselov'a 2010 Nobel Fizik Ödülü'nü kazandı (Gaabour ve Hamam 2018). Evrende bilinen şimdiye kadar ölçülen en güçlü ve en ince malzemedir. Grafendeki uzun menzilli 2D π -konjugasyonu, geniş teorik spesifik alan ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüksek Young modülü ve

elastikiyeti, (Muhammad ve diğ. 2022) benzersiz termal ve elektrik iletkenliği, (Patro ve diğ 2008) dahil olmak üzere olağanüstü fiziksel özellikler verir. Artı son yıllarda hem teorik hem de deneysel çalışmalar için heyecan verici bir alan haline gelen ambipolar elektrik alan etkisi ile yük taşıyıcıların balistik iletimi gibi büyüleyici elektronik özellikleridir (Ilyas ve diğ. 2019).

2.3 Reactive Red 239

Boyalar, çevre ve sağlık sorunlarına neden olan önemli kirleticilerdir (Wang ve diğ. 2007). Çoğu toksik ve hatta kanserojendir ve bu, insanlar ve suda yaşayan hayvanlar için ciddi bir tehlike oluşturur (Qiu ve diğ. 2009). Çok sayıda boya ticari olarak mevcuttur ve baskı, tekstil, kağıt ve plastik gibi birçok endüstride kullanılmaktadır (Wang ve diğ. 2008); (Cristóvão ve diğ. 2009). Boyalar, anyonik (doğrudan, asit ve reaktif boyalar), katyonik (bazik boyalar) ve iyonik olmayan (dispers boyalar) olarak sınıflandırılabilir (Mall ve diğ. 2006). Bununla birlikte, reaktif azo boyalar endüstride kullanılan tüm tekstil boyalarının %50'sinden fazlasını oluşturur ve nitrojen-azot çift bağlarının (-N=N-) varlığı ile karakterize edilirler (Liu ve Chiou 2005).

Tekstil atık sularından birçok reaktif azo boyanın uzaklaştırılması, suda yüksek çözünürlükleri, komplike yapıları ve sentetik kökenleri nedeniyle zordur (Özdemir ve diğ. 2004); (Cristóvão ve diğ. 2008). Boyaların atık sudan uzaklaştırılmasında çoğunlukla flokülasyon, koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, fungal renk giderme ve ozonlama gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Hameed ve diğ. 2009); (Wang ve Zhu 2006). Bununla birlikte, yukarıda açıklanan yöntemlerin hiçbiri, atık sudan rengin giderilmesinde tamamen başarılı olmamıştır. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon muhtemelen boyaların atık sudan uzaklaştırılması için en basit, düşük maliyetli ve etkili fiziksel proseslerden biridir (Wang ve Zhu 2006); (Sismanoglu ve diğ, 2007); (Gök ve diğ, 2010). Aktif karbon, yüksek yüzey alanına ve mükemmel sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için adsorpsiyon prosesi için en etkili adsorbanlardan biridir, ancak nispeten yüksek maliyeti, düşük seçiciliği ve rejenerasyon sorunları vardır (Asouhidou ve diğ. 2009);

(Jin ve diğ. 2008); (Karadağ ve diğ. 2007). Bu nedenle, diğer ucuz ve etkili sentetik ve doğal adsorbanlar veya bunların değiştirilmiş ürünleri test edilmiştir; örneğin, bentonit (montmorillonit) (Wang ve diğ. 2008); (Chen ve diğ. 2008); (Zohra ve diğ. 2008), sepiolit (Bingol ve diğ. 2008) ve zeolit (Sismanoglu ve diğ. 2010); (Wang ve diğ. 2009).

Doğal zeolitler, üç boyutlu kristal yapılara sahip oldukça gözenekli hidratlı alümina silikat malzemelerdir. Dünyada tanımlanmış 40'tan fazla doğal zeolit vardır (Hameed ve diğ. 2008). Doğal zeolitler, yapı taşı, çimento, puzolan, hafif agrega, petrol sızıntısı temizleme, kağıt dolgu ve kurutucular ile gaz ve sıvı ayırma için birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Zohra ve diğ. 2008). Ayrıca ağır metal iyonları, amonyum, inorganik anyonlar, fenoller, pestisitler ve sudaki boyalar gibi kirleticilerin uzaklaştırılmasında uygulanabilirlikleri için yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Crini 2006); (Wang ve Peng 2010). Yüksek iyon değişim kapasitesi ve nispeten yüksek spesifik yüzey alanları ve daha da önemlisi, nispeten düşük maliyetleri, zeolitleri çekici adsorbanlar haline getirir (Crini 2006). Bununla birlikte, doğal zeolit kullanan anyonik reaktif boyaların adsorpsiyonu, zeolit yüzeyi ve boya moleküllerinin negatif yüklere sahip olması nedeniyle çok sınırlıdır (Karadağ ve diğ. 2007); (Crini 2006); (Armagan ve diğ. 2004). Şimdiye kadar, zeolit kullanılarak atıksudan anyonik boyaların adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için yüzeyi CTAB (setiltrimetilamonyumbromür), HTAB (heksadesiltrimetilamonyum bromür) gibi çeşitli ajanlarla modifiye edilmiştir (Wang ve Peng 2010). Tekstil endüstrisinde Reactive Red 239 (RR-239) ve Reactive Blue 250 (RB-250) yaygın olarak kullanılmaktadır. RR-239'un atık sudan uzaklaştırılması için literatürde biyolojik bozunma (Cristóvão ve diğ. 2008), fotokataliz (Liu ve Chiou 2005) ve adsorpsiyon (Ozdemir ve diğ. 2004); (Karadağ ve diğ. 2007); (Benkli ve diğ. 2005) gibi farklı yöntemleri içeren çok sayıda rapor bulunmaktadır. Bununla birlikte, literatürde RB-250'nin atık sudan uzaklaştırılmasına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.4 Adsorpsiyon

Gaz halindeki veya sıvı çözeltilerden maddeleri çıkarmak için katıların kullanılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon olarak bilinen bu işlem, maddelerin gaz veya sıvı fazdan katı bir substratın yüzeyine tercihli olarak ayrılmasından başka bir şey içermez. Şeker çözeltilerinin ve diğer gıdaların rengini gidermek için bone char kullanımının ilk günlerinden, savaş alanından sinir gazlarını uzaklaştırmak için aktif karbonun daha sonra uygulanmasına kadar, adsorpsiyon olgusu, saflaştırma ve ayırma için yararlı bir araç haline geldi.

Adsorpsiyon olayları çoğu doğal fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemde etkindir ve aktif karbon ve sentetik reçineler gibi katıların kullanıldığı adsorpsiyon işlemleri endüstriyel uygulamalarda ve suların ve atık suyun arıtılmasında yaygın olarak kullanılır.

Bir maddenin bir fazdan adsorpsiyonla ayrılma işlemi, diğerinin yüzeyinde birikmesi veya konsantrasyonu ile birlikte gerçekleşir. Adsorbe edici faz adsorbandır ve bu fazın yüzeyinde konsantre edilen veya adsorbe edilen malzeme adsorbattır. Dolayısıyla adsorpsiyon, bir fazdan diğerine (örneğin sıvı) aktarılan malzemenin bir "çözelti" oluşturmak için ikinci faza nüfuz ettiği bir süreç olan absorpsiyondan farklıdır. Sorpsiyon terimi, her iki işlemi de kapsayan genel bir ifadedir.

Fiziksel adsorpsiyona esas olarak van der Waals kuvvetleri ve adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki elektrostatik kuvvetler neden olur. Bu nedenle, adsorbanların yüzey alanı, polarite gibi yüzey özelliklerine göre belirlenir.

Büyük bir adsorpsiyon kapasitesi sağlamak için geniş bir spesifik yüzey alanı tercih edilir, ancak sınırlı bir hacimde geniş bir iç yüzey alanının oluşturulması kaçınılmaz olarak adsorpsiyon yüzeyleri arasında çok sayıda küçük boyutlu gözeneklere yol açar. Mikro gözeneklerin boyutu, adsorbat moleküllerinin iç adsorpsiyon yüzeyine erişilebilirliğini belirler, bu nedenle mikro gözeneklerin gözenek boyutu dağılımı, adsorbanların adsorpsiyonunu karakterize etmek için bir başka önemli özelliktir. Özellikle zeolit ve karbon moleküler elekler gibi

malzemeler, hassas gözenek boyutu dağılımları ile özel olarak tasarlanabilir ve dolayısıyla belirli bir ayırım için ayarlanabilir.

Yüzey polaritesi, su veya alkoller gibi polar maddelerle yakınlığa karşılık gelir. Polar adsorbanlar bu nedenle "hidrofilik" olarak adlandırılır ve zeolitler, gözenekli alümina, silika jel veya silika-alümina gibi alüminosilikatlar bu tip adsorbanların örnekleridir. Öte yandan, nopolar adsorbanlar genellikle "hidrofobiktir". Karbonlu adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silikalit tipik polar olmayan adsorbanlardır. Bu adsorbanlar, yağ veya hidrokarbonlar ile sudan daha fazla afiniteye sahiptir (Slejko 1985); (Suzuki 1990).

2.5 Tekstil Sektöründe Atık Su

Ağır şekilde kirlenmiş tekstil atıklarının uygun şekilde arıtılması karmaşık bir süreçtir. Teknolojiler ve yöntemler son birkaç on yılda geliştirilmiş olmasına rağmen, arıtılmış atık suyun geri dönüştürülmesi için hala birçok zorluk bulunmaktadır. Su kıtlığı ve sıkıntısı daha acil sorunlar haline geldikçe, atık su geri dönüşümü ve sürdürülebilir su yönetimi daha fazla dikkat çekiyor (Turksoy ve diğ. 2021).

Tekstil, deri veya boya gibi birçok endüstrinin atık suları, bazıları potansiyel kanserojen olan tehlikeli ve toksik bileşikler içerir. Tekstil endüstrisinin atık suları hacim ve kompozisyon açısından diğer endüstrilere göre çok daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Çevre ve canlılar açısından arıtma işlemlerinin mutlaka uygulanması zorunlu olmakla birlikte, birçok fabrika maliyetlerin yüksek olması nedeniyle atık sularını herhangi bir arıtma olmaksızın alıcı ortama deşarj etmektedir (Turksoy ve diğ. 2021).

2.6 İzoterm Modelleri ve Sınıflandırılması

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH' da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e , mg g⁻¹) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg L⁻¹) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Bu

izoterm, bilinen bir miktardaki adsorplayıcı ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitlikleridir. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorbentin yüzey özellikleri ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilgi tanımlanabilir. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısı da belirlenebilir (Elmorsi ve diğ. 2014).

Tablo 2.1: Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sınıflandırma	Modelin Adı	Model Denklemi	Denklem
Adsorpsiyon İzoterm Ampirik Modelleri	Doğrusal	$q_e = K \cdot C_e$	2.1
	İzoterm Modeli(Henry Yasası)		
	Freundlich İzoterm	$q_e = K_f C_e^{1/5}$	2.4
	Redlich-Peterson İzoterm Modeli	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g}$	2.14
	Sips İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{ns}}{1 + K_S C_e^{ns}}$	2.15
Potansiyel Teorisine Dayalı İzoterm Modelleri	Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli	$q_e = q_m D - R e^{-K_{DR} \epsilon^2}$	2.16
		$\epsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}$	2.17
	Dubinin – Astakhov İzoterm Modeli	$\theta_e = e^{\left[- \left(\frac{c}{B_{DA}} \right)^{n_{DA}} \right]}$	2.18
		$q_e = q_{mD} - A e^{\left[- \left(\frac{c}{B_{DA}} \right)^{n_{DA}} \right]}$	2.19
Kimyasal İzoterm Modelleri	Langmuir İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	2.20
	Volmer İzoterm Modeli	$b_V C_e = \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} e^{\frac{\theta_e}{1 - \theta_e}}$	2.26
Fiziksel İzoterm Modelleri	BET İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_{mBET} K_{BET1} C_e}{(1 - K_{BET2} C_e)[1 - K_{BET2} C_e + K_{BET1} C_e]}$	2.27

Aranovich İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_{mA} C_A \frac{C_e}{C_{sA}}}{\sqrt{\left(1 - \frac{C_e}{C_{sA}}\right) \left(1 + C_A \frac{C_e}{C_{sA}}\right)}}$	2.28
-----------------------------	--	------

2.6.1 Ampirik İzoterm Modelleri

2.6.1.1 Doğrusal İzoterm Modeli

Doğrusal model ya da Henry Yasası olarak adlandırdığımız denklem 2.1'de gösterilmektedir.

$$q_e = K \cdot C_e \quad (2.1)$$

q_e (mg/g) dengedeki adsorbe miktarını, C_e (mg/L) adsorban konsantrasyonunu ve K (L/g) bölüm katsayısını ifade eder.

Katı, sıvı fazlar arasında bulunan adsorbanların dağılımını göstermek için doğrusal izoterm modeli, kullanılmıştır (Guo ve diğ. 2019). Doğrusal modelin çıkarılması aşağıdaki gibi açıklanmaktadır. Denklem 2.2 ve 2.3'te Langmuir teorisine dayalı adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı gösterilmektedir.

$$r_a = k_a (1 - \theta) C_t \quad (2.2)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (2.3)$$

burada r_a (mg/g.h) adsorpsiyon, r_d (mg/g.h) desorpsiyon hızıdır, k_a (L/g.h) adsorpsiyon hızı sabiti, k_d (mg/g.h) desorpsiyon hızı sabitidir. θ adsorpsiyon alanlarının kapsama hızıdır. C_t (mg/L) t zamandaki adsorban konsantrasyonudur (Langmuir 1916).

2.6.1.2 Freundlich İzoterm Modeli

Doğrusal olmayan adsorpsiyon modelini Freundlich modeli temsil etmektedir (Freundlich 1899). Sıklıkla adsorpsiyonda kullanılan izotermlerden biridir. Denklem 2.4 ve 2.5'te gösterildiği gibi lineer ve lineer olmayan Freundlich modelinin formları yer almaktadır.

$$q_e = K_f C_f^{1/5} \quad (2.4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Freundlich modeli $K_F ((L^{1/n} \cdot mg^{1-(1/n)})/g)$ ve n'nin sabit olduğu yerde, $n = 1$ olduğunda lineer modele indirgenecektir.

Denklem 2.4'teki lineer model formundaki denklemi doğrusal olmayan Freundlich modelini kullanarak regresyon analizi ile çözümlenebilir. Denklem 2.5 ise $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında grafik çizerek kolayca çözümlenebilir. Doğrusallaştırma süreci ile yayılan hatalar, hatalı tahminlerde bulunan parametrelere yol açabilirler (Guo ve Wang 2019). Bu bölümde bahsedilen parametreler hesaplanırken doğrusal olmayan yöntemler denenebilir (Freundlich 1899). Freundlich modellemesinde fiziksel anlamı bulunmayan ampirik bir denklem olduğunu kabul edilmiştir. Literatürde birçok makalede hetero yüzeyler üzerindeki çok katmalı adsorpsiyonu açıklarken Freundlich izotermi kullanılmaktadır (Wang ve diğ. 2017); (Zaheer ve diğ. 2019).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı denklem 2.2 ve 2.3 ile açıklanan adsorpsiyonun denge hali ($r_a = r_d$) denklem 2.4 ve 2.7 ile gösterilmektedir.

$$q_e = K_f C_f^{1/5} \quad (2.4)$$

$$\frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = \frac{k_e}{k_d} C_e = b(q) C_e \quad (2.7)$$

Denklem 2.8'de 1947' yılında Halsey ve Taylor, Freundlich modelini Langmuir izoterminden türeterek elde etmişlerdir (Halsey ve Taylor 1947).

$$b(q) = A_0 e^{\frac{q}{RT}} \quad (2.8)$$

$$q = q_{mL} \ln \theta \quad (2.9)$$

Denklem 2.9’da ifade edilen q (mg/g), adsorbe edilen miktardır. Burada q_{mL} (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir, A^0 sabittir. Denklem 2.7, 2.8 ve 2.9’un değiştirilmesi ile verim:

$$\frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = A_0 e^{\frac{q}{RT}} C_e \quad (2.10)$$

$$\ln \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = \ln A_0 C_e - \frac{q_{mL}}{RT} \ln \theta_e \quad (2.11)$$

$\theta_e = 0,5$ olduğunda , denklem 2.11 ve 2.12:

$$\theta_e = A_0^{\frac{RT}{q_{mL}}} C_e^{\frac{RT}{q_{mL}}} \quad (2.12)$$

$$K_F = q_m A_0^{\frac{RT}{q_{mL}}} \quad \text{ve } n = q_{mL}/RT \quad (2.13)$$

Böylece, Freundlich modeli, denge kapsama fraksiyonunun yaklaşık %50 olduğu adsorpsiyon koşulunu tanımlar (Ezzati 2020), sözde birinci dereceden (PFO) modeli Freundlich izoterminden türetmiştir. PFO modeli, difüzyonel adsorpsiyonu tanımlayabilir (Guo ve Wang 2019). Yukarıdakilere dayanarak, hem yaklaşık %50 kaplama fraksiyonlu kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon Freundlich modeli ile temsil edilebilir (Freundlich 1899).

2.6.1.3 Redlich–Peterson (R–P) izotermi

R-P modeli, homojen veya heterojen adsorpsiyon süreçlerinde sıklıkla uygulanan Langmuir ve Freundlich modellerinin ampirik bir hibrit modelidir. R–P izoterm modeli Denklem 2.14 ile açıklanabilir (Redlich ve Peterson 1959).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g} \quad (2.14)$$

K_{RP} (L/g) ve a_{RP} (L^g/mg^g) sabit olduğunda, $0 = g \leq 1$. Denklem 2.14'den görebiliriz.

2.6.1.4 Sips Modeli

Sips modeli, Langmuir ve Freundlich modellerini tek paydada buluşturan hibrit bir izoterm modelidir. Tek tabakalı adsorpsiyon işlemi için ideal 3 parametrelili izoterm modeli olarak kabul edilir. Bu modelde homojen veya heterojen sistemler tanımlanabilir. Sips izoterm modeli denklem 2.15 ile sunulmaktadır.

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{ns}}{1 + K_s C_e^{ns}} \quad (2.15)$$

burada q_{ms} (mg/g) maksimum adsorbe edilen miktardır, Sips sabitleri K_s (L^{ns}/mg^{ns}) ve n_s 'dir (Sips 1948).

2.6.2 Potansiyel Teorisine Dayalı İzoterm Modelleri

2.6.2.1 Dubinin-Radushkevich (D-R) model

Ampirik bir izoterm olan Dubinin-Radushkevich modeli, buharın katılar üzerindeki adsorpsiyonunu göstermek için kullanılan bir modeldir. D-R modeli, Polanyi 'nin teorisine göre geliştirilmiştir. Adsorbandaki gözeneklerin dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği varsayımına göre doğrusal olmayan D-R modeli denklem 2.16 ve 2.17'deki şekilde sunulur:

$$q_e = q_{mD-R} - R e^{-K_{DR} \varepsilon^2} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e} \quad (2.17)$$

burada q_{mD-R} (mg/g) maksimum adsorbe edilen miktardır, K_{D-R} (mol^2/kJ^2) model sabitidir, ε (kJ/mol) Polanyi potansiyeline dayalı adsorpsiyon potansiyelidir teoride, C_s (mg/L) adsorbanların çözünürlüğüdür (Wang ve Guo 2020).

2.6.3 Kimyasal İzoterm Modelleri

Kimyasal adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorban moleküllerinin adsorbanların adsorpsiyon bölgelerinde adsorbe edildiği tek katmanlı adsorpsiyon sürecini dikkate alır. Aşağıdaki çalışılan kimyasal adsorpsiyon modelleri (Langmuir ve Volmer izoterm modelleri), belirli fiziksel anlamları ve makul türevleri olan teorik modellerdir.

2.6.3.1 Langmuir Modeli

En yaygın olarak uygulanan Langmuir izotermi, gaz-katı adsorpsiyonunu temsil edecek şekilde geliştirildi (Langmuir 1916). Doğrusal olmayan ve doğrusal Langmuir modelleri denklem 2.20'deki gibi sunulur:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.20)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.21)$$

burada K_L (L/mg) adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının oranıdır, q_m (mg/g) Langmuir modeli tarafından tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. Denklem 2.20 doğrusal olmayan regresyon yöntemi ile çözülmüştür. C_e / q_e 'ye karşı C_e 'nin çizilmesi, lineerleştirilmiş Langmuir modelini denklem 2.21'de gösterilmektedir. Langmuir modeli 4 form ile doğrusallaştırılabilir.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m q_e} = q_m - \left(\frac{1}{K_L} \right) \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (2.22)$$

Doğrusallaştırılmış Langmuir modelinin diğer biçimleri yanı sıra doğrusallaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması denklem 2.22'de tartışıldı (Guo ve Wang 2019). Doğrusallaştırma yöntemleri içerisinde denklem 2.21'de gösterildiği gibi Langmuir-1 denklemini doğrusal olmayan yöntemle benzer yüksek tahminlerde

bulunabilir. Langmuir sabitleri lineerizasyon metoduyla %40' a kadar hatalı ve taraflı tahminler çıkarabiliyordu (Guo ve Wang 2019).

Langmuir izoterm model parametrelerinin nispeten doğru tahminlerini verebilir, Langmuir-1'in performansı doğrusal olmayan yöntemden hala daha zayıftır. Ayrıca doğrusal olmayan yöntemin doğrusallaştırma sürecinin dezavantajlarından kaçınan güçlü bir aracı temsil ettiği sonucuna varmıştır (Foo ve Hameed 2010).

Langmuir izotermi için doğrusal olmayan yöntem aşağıdaki bölümde verilmektedir. Denklem 2.23'de, ayırma faktörünü (R_L) hesaplamayı önerdi (Weber ve Chakravorti 1974).

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (2.23)$$

$R_L > 1$, $R_L = 1$ ve $R_L < 1$ değerleri, adsorpsiyonun sırasıyla elverişsiz, doğrusal ve elverişli olduğunu yansıtır.

Langmuir yönteminin mekanizmasının daha iyi anlaşılması için Langmuir modellemesinin varsayımlarını ve çıkarımlarını gösterebilmek için temel varsayımlarda bulunmuştur. Langmuir izoterminin temel varsayımları;

- Tek tabakalı adsorpsiyon;
- Adsorpsiyon bölgelerinin dağılımı homojendir;
- Adsorpsiyon enerjisi sabittir ve
- Adsorban molekülleri arasındaki etkileşim ihmal edilebilir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı Denklem 2.2 ve 2.3 ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon dengesinde C_t ve θ , denge adsorban konsantrasyonu C_e ve denge kapsama hızı θ_e ile değiştirilir ve adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşittir:

$$r_a = r_D \quad (2.24)$$

Eşzamanlı Denklemler 2.2, 2.3, 2.24'te verim:

$$\theta_e = \frac{k_a C_e}{k_a C_t + k_d} \quad (2.25)$$

θ_e , q_e ve q_m 'nin oranıdır. $K_L = k_a / k_d$ tanımı gereği, Denklem 2.25'e dönüşür. Langmuir modelinin standart formudur. Bu nedenle Langmuir modeli, tek tabakalı homojen adsorpsiyonun denge durumunu tanımlar. r_a , $(1 - \theta)$ ve C_t ile doğru orantılıdır. r_b sadece θ ile doğru orantılıdır. θ_e , tüm adsorpsiyon sisteminin kapsama oranını temsil eder, bu nedenle “homojen” terimi, makroskopik homojen adsorpsiyon anlamına gelir. Çoğu adsorpsiyon işlemi için, adsorban malzemeler makroskopik görünümde homojendir ve çözelti çalkalama ile homojendir. Bu nedenle, adsorban materyaller (mikroplastikler, doğal kaynaklardan gelen aktif karbonlar, modifiye mineral vb.) mikroskopta düzensiz şekillere ve düzgün olmayan yüzeylere sahip olsalar bile, adsorpsiyon Langmuir izotermi ile de gösterilebilir (Guo ve Wang 2019).

Adsorbanın içindeki yüzeyler ve gözeneklerdeki tek tabakalı adsorpsiyon da Langmuir modeli ile modellenenebilir. Bu, difüzyon hız kontrol adımı iken, denge verilerinin Langmuir izotermiyle yeterince temsil edilebileceği sonuçlarını açıklamaya yardımcı olabilir (Langmuir 1916).

2.6.3.2 Volmer İzoterm Modeli

Volmer modeli, adsorban moleküllerinin adsorbanların yüzeyleri üzerinde hareket edebileceğini ve adsorbanlar arasındaki etkileşimlerin ihmal edilebilir olduğunu varsayan, dağıtılmış tek katmanlı bir adsorpsiyon modelidir. Denklem 2.26'da gösterilmektedir (Volmer 1925).

$$b_V C_e = \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} e^{\frac{\theta_e}{1 - \theta_e}} \quad (2.26)$$

b_V afinite sabittir, $\theta_e = q_e / q_{mV} \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{)}$ Volmer modeli tarafından tahmin edilen maksimum adsorbe edilen miktardır (Volmer 1925).

2.6.4 Fiziksel İzoterm Modelleri

Çok katmanlı adsorpsiyonun simüle edildiği fiziksel adsorpsiyon izoterm modelidir. Fiziksel adsorpsiyonun itici gücü Van Der Waals kuvvetidir. Bu bölümde Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve Aranovich izoterm modelleri incelenmiştir (Guo ve Wang 2019).

2.6.4.1 BET Modeli

BET modelinin gazın çok moleküllü katmanlara adsorpsiyonunu temsil etmesi önerildi (Brunauer, Emmett ve Teller 1936).

Bu, teorik birçok katmanlı fiziksel adsorpsiyon modelidir. Gözenekli malzemelerin belirli alanları ve gözenek boyutu dağılımını hesaplamak için uygulanmıştır BET izoterminin temel varsayımları, adsorpsiyonun çok katmanlı homojen adsorpsiyon olduğu, ilk katmandaki adsorpsiyon enerjisinin diğer katmanlardan farklı olduğu ve her katman için adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğudur. , BET modelinin sıvı-katı sistemlerdeki uygulamasını sunmuştur (Ebadi, Soltan ve Khudiev 2009).

2.6.4.2 Aranovich Modeli

Aranovich izotermi, teorik olarak düzeltilmiş bir polimoleküler adsorpsiyon izotermidir ve iki parametre içerir ve daha geniş adsorban konsantrasyonları aralığı ile adsorpsiyon modellemek için kullanılabilir Bu model, gözenekli adsorbanların yüzey alanlarının belirlenmesinde doğru bir şekilde kullanılmaktadır.

Aranovich izoterminin temel varsayımları, adsorbanın yüzeylerinin düz ve homojen olduğu, sadece “en yakın komşuların” etkileştiği ve desorpsiyon enerjisinin

katman sayısına baēlı olduēudur. Bu model, yanal etkileēimlerin dikkate alınmamasından ve adsorbandaki boşlukların yasaklanmasından kaynaklanan sorunu çözebilir (Aranovich 1992).



3. LİTERATÜR BİLGİSİ

Bu çalışmada, tekstil atık sularının arıtılması için poliviniliden diflorür ultrafiltrasyon membranlarının uygulanabilirliği incelenmiştir. CI Disperse Orange 30 ve CI Disperse Rubine 73, membran filtrasyon çalışması için kirletici madde olarak seçildi. Sonuçlar, sırasıyla yaklaşık %90 ve %96 KOİ azalması ve boya giderimi gösterdi. Ek olarak, tekstil atık sularının arıtılması için bu tür membranların uygulanmasının uygulanabilirliğini gösteren çok düşük kirlenme gözlemlendi. Son olarak membran işleminden sonra elde edilen permeatın %100'ü tekrar kullanıldı. Yeniden kullanılan su ile boyanan kumaşlar, yumuşatılmış musluk suyu ile yapılan referanslara göre değerlendirildi. Referans kumaşlar ile permeat ile boyanmış kumaşlar arasında önemli bir renk farkı gözlemlenmemiştir (Buscio ve diğ. 2015).

Her biri DURAPORE®'dan 0,45 µm gözenek boyutuna, 125 µm kalınlığa ve %70 gözenekliliğe sahip hidrofilik PVDF membranlar (25 mm çap) alındığı gibi kullanıldı. PVDF membranları, ikili bir kopolimer elde etmek için DMAEMA ve AAc ile modifiye edildi. Bir gama ışınlama kaynağı kullanılarak doğrudan ve ön ışınlama yöntemlerinin kombinasyonu ile yeni bir florokopolimer sentezlendi. İkili aşılınmış kopolimer, PVDF-g-AAc ve PVDF-g-DMAEMA ile sentezlenen kopolimerlerden daha düşük hassasiyet ve tepki gösterdi. Poliamfolitin düşük pH tepkisi, diğer sistemlerin yüksek pH tepkisinden daha iyidir, çünkü düşük pH tepkisi, ilaçların sürekli salımını iyileştirmek için mümkündür. Bu çalışmada incelenen poliamfolit beklenmedik bir kritik pH (pH_c 6.8) sundu. Modifiye membranlar, asit ortamda kabul edilebilir mekanik özelliklerle farklı pH'larda (5 ve 7) akıllı ilaç taşıyıcıları ve kontrol ilaç salım sistemleri olarak test edildi. Mevcut çalışmada geliştirilen kopolimerler, farmasötik uygulamalar için kabul edilebilir mekanik özelliklere sahip akıllı pH'a duyarlı yama olarak ilaçları yeniden yükleyebilen ve salabilen biyomedikal cihazlarda kullanım için ilgi çekici olabilir. Yeni beklenmedik kritik pH noktası değeri, nötr pH'a yakın yerlerde daha kararlı olan ilaçlar ve proteinler gibi bazı maddeler nedeniyle belirli uygulamalar için kullanılabilir (Estrada-Villegas ve diğ. 2019).

Bu çalışmada, MoS₂ nano tabakalarının bir PVDF polimer matrisine basit bir şekilde karıştırılması ve ardından solvent kaynaklı olmayan faz inversiyonu yoluyla yeni, olağanüstü bir membran adsorbanı başarıyla tasarladık ve hazırladık. Poliviniliden florür (PVDF) tozu, Arkema'dan (Şangay, Çin) temin edildi ve emilen suyu gidermek için gece boyunca 100 °C'de kurutuldu. PVDF gözenekli iskeleti, MoS₂ nano-tabakaları için kararlı destek sağladı, PVP, membranların hidrofilikliğini sağladı ve MoS₂, Hg(II) iyonlarının mükemmel adsorpsiyonunu sağladı. Bu adsorban, Hg(II) iyonları için diğer ağır metal iyonlarından çok daha fazla seçicilik göstermiştir. pH, iyonik kuvvet ve birlikte var olan anyonların varlığı gibi koşulların etkileri de araştırıldı. Kesikli adsorpsiyon, 480 dakikada 500 mg·L⁻¹ sulu solüsyondan ~%100'lük bir maksimum uzaklaştırma verimliliğiyle cıva iyonu alımı için etkili olmuştur. Yüksek kirlilik konsantrasyonuna sahip petrol sahası atık suyunda bile, membran %99'un üzerinde bir Hg(II) iyonu giderme verimliliği sergiledi. Mükemmel adsorpsiyon performansı ve basit geri kazanım göz önüne alındığında, P-PVDF/MoS₂, Hg(II) iyonları tarafından kirlenmiş atık suyun arıtılması için en umut verici temizleyicilerden biridir (Zhao ve diğ. 2021).

Bu çalışmada, PVDF'nin yüzeyinde ve iç gözenek yapısında biriken TiO₂ nanoparçacıkları ile PVDF/TiO₂ hibrit membranları emprenye yöntemiyle üretilmiştir. (PVDF) membranı satın alındı ve ortalama gözenek boyutu yaklaşık 2.0 µm idi. PVDF filminin ön işleminde yüzey aktif maddeler kullanıldığında, hibrit membranların farklı TiO₂ içerikleri üretildi. CTAB ile yüzey modifikasyonu, TiO₂ nanoparçacıklarının müteakip adsorpsiyonunu destekleyebilir ve TiO₂'nin yükleme içeriği %8.74'tü, bu da modifikasyon yapılmayan veya SDS ile modifiye edilen hibrit membranlar için olandan daha fazlaydı. TiO₂ içeriğinin hibrit membranların performansları üzerinde önemli etkileri vardır ve hibrit membranlar için geliştirilmiş hidrofiliklik ve geçirgenlik, gelişmiş çürüme önleyici yetenek gözlemlenebilir. Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda, hibrit membranlar, bozulmamış PVDF filmine kıyasla daha iyi adsorpsiyon ve desorpsiyon verimliliği sunar ve PVDF(CTAB)/TiO₂'nin adsorpsiyon ve elüsyon oranları sırasıyla %68.80 ve %81.07 idi (Zhang ve diğ. 2012).

Bu çalışmada, azo boyası Reactive Red 239'un ozonlanmasıyla oluşan yan ürünlerin biyobozunması seri olarak iki MBBR kullanılarak değerlendirildi. İki ozon dozu uygulanmış ve renk değişimi sonrasında gözlenen düşük karbon giderimleri ve artan ozon tüketimi oksidasyona dayanıklı yan ürünlerin oluştuğunu göstermektedir. Beş yan ürün GC/MS ile tanımlandı. Biyolojik süreçte yüksek KOİ giderimi (%90) gözlemlendi. Ancak, sadece %40 amonyum giderimi ile nitrifikasyon inhibisyonu gözlemlendi. Bu inhibisyona muhtemelen MBBR'lerde zarar görmeden geçen 4-amino-6-kloro-1,3,5-triazin-2-ol neden olmuştur. Biyofilmin nitrifikasyon aktivitesi, seri halindeki MBBR'ler sentetik atık su ile beslendiğinde (yan ürünler olmadan) geri yüklendi ve nitrifikasyon bakterilerinin ozonlama yan ürünleri tarafından inhibe edildiğini kanıtladı. Ozonlamanın biyolojik süreçle ilişkisi, RR 239 renginin giderilmesinde ve bazı yan ürünlerin bozunmasında etkili olmuştur. Muhtemelen seri olarak MBBR'lerde nitrifikasyonu engelleyen triazin oksidasyonu için daha yüksek ozon dozajları gereklidir. Ozonlama sonucu oluşan yan ürünlerin ve bunların biyolojik bir süreçte metabolize edilip edilmediğinin belirlenmesinin önemi açıktır. Nitrifikasyonu kısmen engellemenin yanı sıra, biyolojik bir süreçte bozulmadan geçen ve alıcı ortamlara salınabilen kimyasallara özel dikkat gösterilmelidir. Ozonlama sonucu oluşan yan ürünlerin ve bunların biyolojik bir süreçte metabolize edilip edilmediğinin belirlenmesinin önemi açıktır. Nitrifikasyonu kısmen engellemenin yanı sıra, biyolojik bir süreçte bozulmadan geçen ve alıcı ortamlara salınabilen kimyasallara özel dikkat gösterilmelidir. Ozonlama sonucu oluşan yan ürünlerin ve bunların biyolojik bir süreçte metabolize edilip edilmediğinin belirlenmesinin önemi açıktır. Nitrifikasyonu kısmen engellemenin yanı sıra, biyolojik bir süreçte bozulmadan geçen ve alıcı ortamlara salınabilen kimyasallara özel dikkat gösterilmelidir (Dias ve diğ. 2020).

Reaktif Kırmızı 239 (RR239) boyasının Fenton yöntemi ve foto yardımcı Fenton oksidasyonu (foto-Fenton) kullanılarak renk giderimi incelenmiştir. Fenton reaktiflerinin konsantrasyonları, pH ve ışık yoğunluğu gibi deneysel parametrelerin renk giderme etkinliği ve RR239'un başlangıç hız sabiti üzerindeki etkileri değerlendirildi. Fenton reaktiflerinin konsantrasyonu arttıkça, hızlı oksidasyon ve Fe^{2+} tüketimi nedeniyle renk giderme etkinliği arttı. pH 3'te, sırasıyla 0.075 ve 5 mM'lik Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları kullanılarak 10 mM'de RR239'un tam renk

giderimi sağlandı. Fe^{2+} katalizörünü yenilemek için foto-yardım kullanıldığında renk giderme verimliliği arttı. 2 dakikada, 9 W UV ışığı kullanılarak hem Fenton oksidasyonu hem de foto-Fenton oksidasyonu RR239'un rengini %65 oranında giderdi, ancak başlangıç hız sabiti, 9 W fotoğraf yardımı kullanıldığında daha yüksekti. Ayrıca, 18 W UV, $28.01 \text{ mM}^{(-1)} \text{ min}^{(-1)}$ başlangıç hızıyla 2 mM'de %72 ile en yüksek RR239 renk giderimini verdi. UV ışığı yoğunluğunun 18'den 27 W'a yükseltilmesi, başlangıç hız sabitini azalttı. Fe^{2+} katalizörü üzerinde 18 W destekli oksidasyon altında kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) ve toplam organik karbon (TOC) giderimi sırasıyla %60 ve %30 idi. KOİ ve TOK giderimi için en verimli yöntemi hesaplamak için fotoğraf yardımının enerji maliyeti kullanıldı (Khruetakham ve diğ. 2020).

Hameed ve arkadaşları (2007) yaptıkları bu çalışmalarında Malezya' da çok miktarlarda ve ucuz olarak bulunan bambu bitkisini CO_2 ve KOH ile 850°C 'de 2 saat süre boyunca fizikokimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlamak için kullandılar. Daha sonra bu adsorban ile metilen mavi boyasının adsorpsiyon dengesi ve kinetiğini 30°C 'de incelemişlerdir. Yaptıkları deneyleri sonucunda Metilen Mavisi adsorpsiyonu için denge verileri $454,2 \text{ mg/g}$ ve denge değerlerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlemlenmiştir (Hameed ve diğ. 2007).

Gözenek difüzyonu veya yüzey difüzyon kontrolü altındaki çok bileşenli adsorpsiyon sistemleri için üç adsorpsiyon hızı modeli türetilmiştir. Doğrusal itici güç (LDF) modeli, parabolik bir parçacık içi konsantrasyon profili varsayılarak elde edilir. Model I ve II, parabolik konsantrasyon katmanı yaklaşımdan elde edilir. Bu modellerin kullanımını ve doğruluğunu göstermek için örnekler sunulmuştur. Model I'in kesikli adsorpsiyon hesaplamaları için uygun olduğu ve Model II'nin sabit yataklı adsorpsiyon işlemlerinde iyi bir yaklaşıma sağladığı, LDF modelinin kesikli adsorpsiyonda kullanılmaması gerektiği ve Ti parametresinin olduğu sabit yataklı adsorpsiyonda kabul edilebilir olarak kabul edilebileceği gösterilmiştir. nispeten büyüktür (Yao 2004).

Gürdal (2019) bu çalışmasında renk sorununu ortadan kaldırmak için tekstil sektöründe kullanılan Maxillon Golden Yellow GL EC 400 (MGY 400) boyar

maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Bu çalışmasında fiziksel giderimde en çok kullanılan bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemini tercih etmiştir. Çalışmasında adsorban olarak kullanmak için Nevşehir iline bağlı Avanos ilçesinden doğal kil temin edilmiştir. Doğal kili ultrasonik ses dalgası yöntemleri ile modifiye ederek yeni bir kil elde etmiştir. Çalışmasında ham ve modifiye edilmiş kil kullanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ham ve modifiye edilmiş kilin adsorpsiyon işlemindeki renk giderimindeki en iyi sonuçları 300 dakika ve 25 °C parametresinde olduğu tespit edilmiştir. Ham kil için pH 8,0 değerinde (%98,44) ve modifiye edilmiş kil için pH 4,0 değerinde (%99,01) olduğu bulunmuştur.



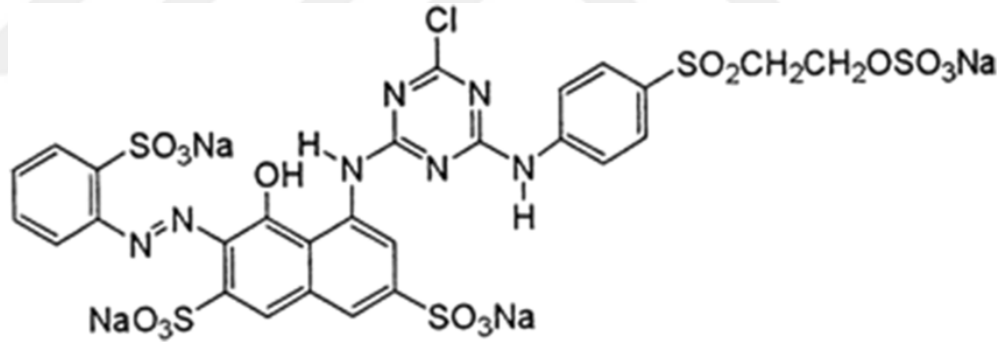
4. MATERİYAL VE METHOD

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışma kapsamında Poli(vinilden)florür/ GO nanofiber malzeme Konya Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN tarafından hazırlanmıştır. Hidroklorik Asit (HCl), Sodyum hidroksit (NaOH), Reactive Red 239 ve saf su kullanılmıştır.

4.1.1.1 Reactive Red'in Özellikleri



Şekil 4.1: Reactive Red 239'un moleküler formülü

Moleküler Formülü: $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$

Moleküller ağırlığı: 1136.32

CAS Sicil Numarası: 89157-03-9

Üretim Yöntemleri: 2-Aminonaphthalene-1,5-disulfonic acid diazo, ve 4-Amino-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acidcoupling, ve 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine and 2-Aminobenzenesulfonic acid condensation.



Şekil 4.2: Reactive Red'in Fiziksel Görünüşü

4.1.2 Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneylerde istenilen pH derecesini yakalamak için Şekil 4.3'teki HI-2221 Calibration Check pH Bench Meter model cihazı kullanılmıştır. Boya ve PDVF miktarları için Şekil 4.4'te gösterilen hassas terazi kullanılmıştır.

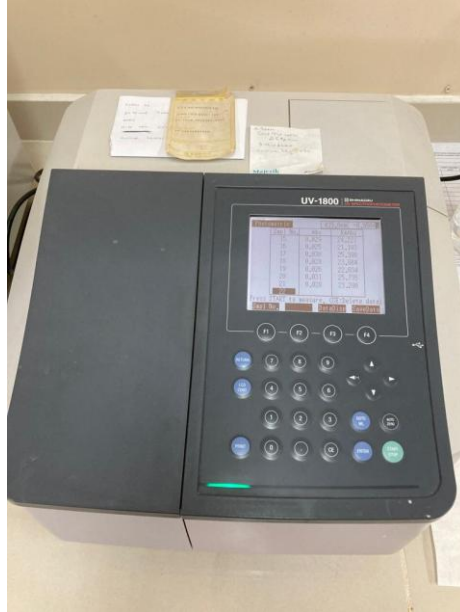


Şekil 4.3: HI-2221 Calibration Check pH Bench Meter



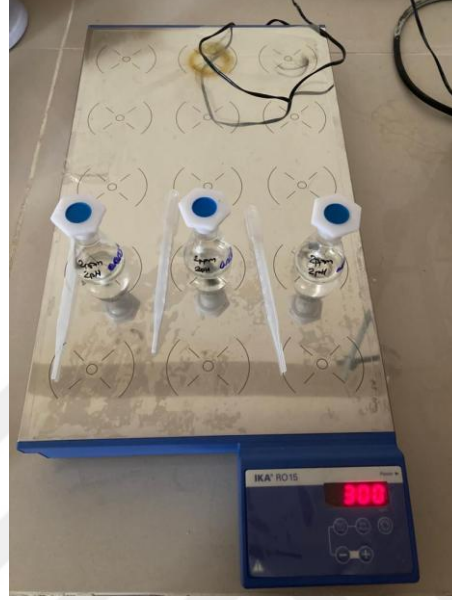
Şekil 4.4: Hassas Terazî

Adsorpsiyon çalışmaları için Şekil 4.5’te gösterilen Ultraviyole–Görünür Bölge Spektrometresi Shimadzu UV-1800 Spektrometre model cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.5: Shimadzu UV-1800 Spektrometre

Adsorpsiyon deneylerinde çözeltilerin sürekli olarak homojen kalabilmesini sağlamak için karıştırıcı olarak Şekil 4.6'daki IKA RO 15 model hızı ayarlanabilir çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.6: IKA RO 15 Çoklu Manyetik Karıştırıcı

Adsorpsiyon deneylerinde ortam sıcaklığından etkilenmeden çözeltinin sıcaklığını sabit tutmak için Şekil 4.7'de gösterilen WiseCircu WCR sirkülatörlü su banyosu kullanılmıştır.

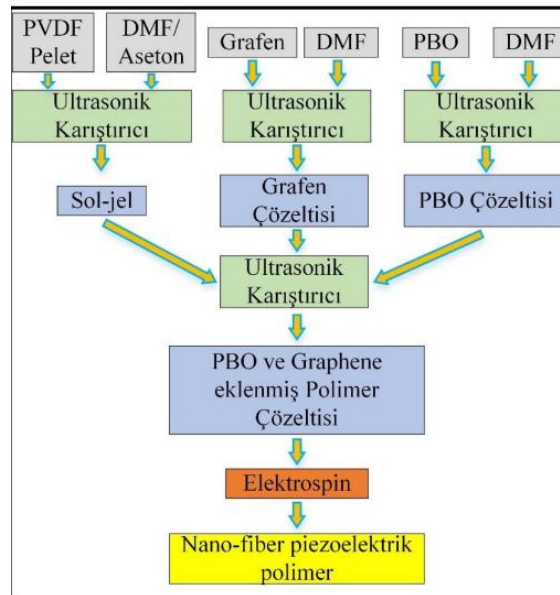


Şekil 4.7: WiseCircu WCR

4.2 Method

4.2.1 PVDF/ Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF Eldesi

Polibenzoksazol çözeltilerin hazırlanması için yaygın bir çözücü olan N,N-Dimetilformamid (DMF; Sigma-Aldrich) ve belirgin bir β fazı değeri gösteren aseton (Carlo Erba) kullanılmıştır (Korkmaz, 2015; Bae ve ark., 2017). PBO çözeltilerinin hazırlanması için hibrit polimer olarak poli (polivinilidenediflorür) (PVDF; SigmaAldrich), ve katkı maddesi olarak da grafen kullanılmıştır. PVDF (0.1 g), DMF/aseton (7/3 : v/v), DMF (0.7 mL), aseton (0.3 mL), PBO (0.001 g) ve %0,3 grafen katkılanması yapılarak çözelti hazırlanmıştır (Salimi ve Yousefi, 2003; Alamusu ve ark., 2012; El Achaby ve ark., 2012). Çözeltilerin her biri 25 dk boyunca 1800dev/dk hızında ultrasonik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler arasında en yüksek voltaj ile hazırlanan fiber malzemeden elde edilmiştir. 28 Doplama işleminin yarı iletken malzemelerin elektriksel özelliğini artırdığı bilinmektedir (Baughman ve Shacklette, 1991). Bu tez çalışmasında, sadece yüksek elektrik üretimi gösteren P-D (Poli[2,2'-(p, p'-difenilen-5,5'-bis(benzoksazol))]) fosforik asit ile doplanarak elde edilen nanofiberler kullanılmıştır. (Barstugan ve diğ. 2019)



Şekil 4.8: PVDF Üretim Süreci

4.2.2 Adsorpsiyon Yöntemi

Reaktif Red 239 boya Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF'ye karşı adsorpsiyon yeteneği sistematik olarak araştırıldı. Öncelikle RR239 boyarmaddesi 1g/L olacak şekilde saf su ile stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 10 ila 50 g/L aralığında çözelti örnekleri hazırlandı.

Adsorpsiyon süresinin membranın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmak için farklı gramlarda kesilen Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF, hazırlanan RR239 çözeltisi (2, 3, 4, 5, ve 6g/L) içerisine alınarak erlenlerde 300 rpm dönüş hızında ve 24 °C ortam sıcaklığında çalıştırılan bir manyetik karıştırıcı ile aktarıldı. Konsantrasyonun gelişimi belirli sürelerde 415 nm dalga boyu aralığında bir UV-Vis Spektroskopisi kullanılarak ölçüldü. Benzer şekilde, RR239 konsantrasyonunun Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ile adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisi de 8 saatlik adsorpsiyon süresinde araştırıldı.

Boyarmadde adsorpsiyonu için boya konsantrasyonu, sıcaklık, sıvı ortam pH'ı, etkileşim gibi birden çok parametre vardır. Bu denemelerde Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF belirli süre, sıcaklık ve pH aralıklarında değişik parametrelerde maruz bırakıldı.

RR239 boyarmaddesinin maksimum adsorpsiyonuna karşılık gelen optimal pH'ı belirledikten sonra, uygun adsorban miktarı, konsantrasyon ve sıcaklık parametreleri adsorbans dalga boylarını incelemek için UV-Vis Spektrometrede incelendi.

Adsorpsiyon kapasitesi denklem (4.1)'e göre hesaplanmıştır:

$$q_t = \left(\frac{c_0 - c_t}{m} \right) x V \quad (4.1)$$

q_t , t zamanında adsorpsiyon kapasitesini temsil ederken, c_0 ve c_t , sırasıyla belirli bir süre (t) adsorbe edilmeden önce ve sonra RR239 çözeltisinin

konsantrasyonunu temsil ederken, m ve V, kullanılan PVDF'nin kütlesini ve RR239 hacmini temsil eder.

$$K_d = \frac{\text{adsorban içerisindeki boyarmadde miktarı}}{\text{çözültideki boyar madde miktarı}} \times \frac{V}{m} \text{ ml/g} \quad (4.2)$$

Burada V, çözelti hacmi (mL) ve m, adsorban ağırlığı (g) 'dır.

Yüzde adsorpsiyon verimi

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{100K_d}{K_d + V/m} \quad (4.3)$$

4.2.1 Kinetik Çalışmalar

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki verimini analiz edebilmek için farklı sıcaklıklarda (20°C, 25°C, 30°C ve 35°C) pH, konsantrasyon, zaman gibi parametrelerinde analiz edilmesiyle birlikte t zamanda adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF'nin adsorpsiyon kinetiği, aşağıda gösterildiği gibi yalancı birinci dereceden adsorpsiyon modeline ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon modeline göre analiz edildi. Sözde birinci dereceden adsorpsiyon modeli (Jain ve Sikarwar 2010):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t \quad (4.4)$$

Sözde ikinci dereceden adsorpsiyon modeli (Aurich ve diğ. 2017):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (4.5)$$

Burada, q_e ve t_q , sırasıyla denge durumunda ve adsorpsiyon zamanında, t zamanda elde edilen adsorpsiyon kapasitelerini (mg/g) temsil eder. Sözde birinci derece model ve sözde ikinci derece model için hız sabitleridir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Adsorpsiyon Kapasitesi

Red R-3BS, Turquoise Blue G, Brilliant Yellow 4GL boya ları arasında ağırlıkça en yüksek olan (%96-%98) Red R-3BS boyası seçildi. Bu boyanın genel ismi Reactive Red 239'dur.

RR 239 boyarmaddesi 100mg/L olacak şekilde saf su ile stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 10 mg/L ila 50 mg/L aralığında çözelti örnekleri hazırlandı. RR 239 boyarmaddesinin maksimum adsorbans dalga boylarını incelemek için bu çözeltiler UV-Vis Spektrometrede Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'deki gibi ölçüldü.

100ppm'in maksimum dalga boyunu bulmak için UV-1800 cihazından spektrumların bakıldı.

100 ppm için;

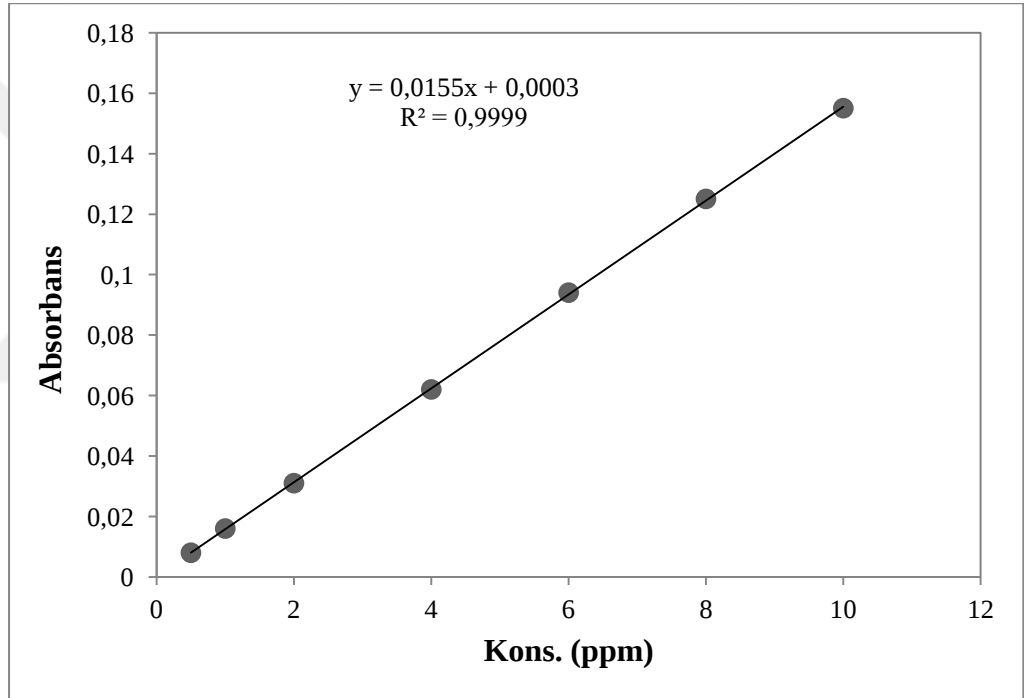
Tablo 5.1: RR 239 100ppm İçin Dalga Boyu

λ	ABS
964	0.003
673	0.004
415	1.587
291	2.363
255	2.235

Deneyin devamı için kullanılacak olan dalga boyu, yapılan literatür araştırmalardaki deneylerde kullanılan dalga boyunun 415 nm olduğu görülmüş ve doğruluğu analiz edildikten sonra 415 nm dalga boyunun kullanılmasında karar verildi. Bu değerler göze alınarak kalibrasyon doğrusu oluşturulmak üzere Tablo 5.2 yapıldı. Tablo 5.2 dikkate alınarak kalibtrasyon grafiği oluşturuldu. Reaktif Red 239 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği, Şekil 5.1' de belirtilmiştir.

Tablo 5.2: Kalibrasyon Tablosu

Konsantrasyon (ppm)	ABS
0,5	0,008
1	0,016
2	0,031
4	0,062
6	0,094
8	0,125
10	0,155



Şekil 5.1: Reaktif Red 239 Kalibrasyon Grafiği

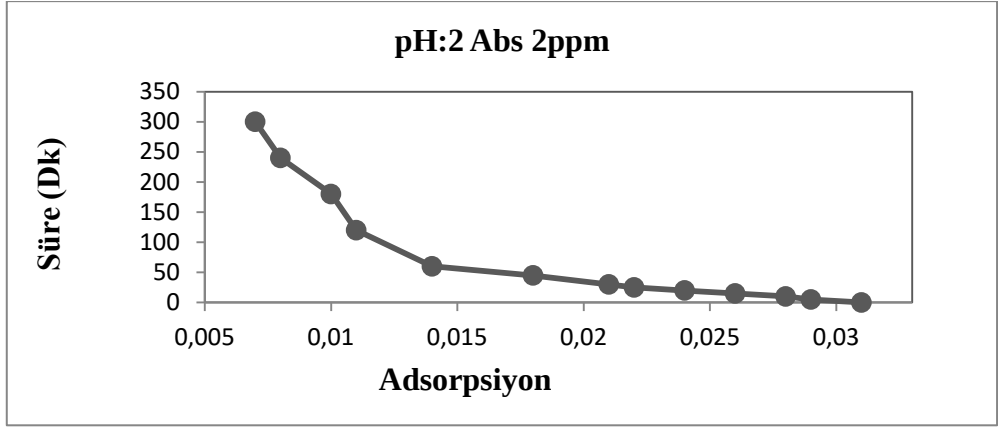
Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF tarafından RR 239'a doğru adsorpsiyon kabiliyeti ölçüldü ve sonuçlar gösterildi. Şekil 5.1 incelendiğinde R^2 değerinin 1'e yakın olduğu görüldü. Bu durum konsantrasyon miktarı ile adsorbsiyon miktarı arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir.

5.2 Çözeltideki pH'm Etkisi

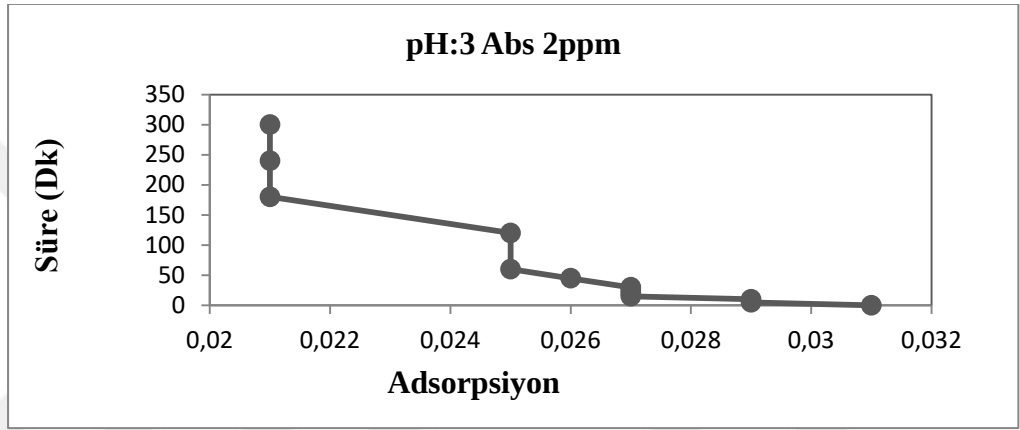
Çalışmanın başlangıcında uygun pH'ı bulabilmek için RR 239 boyarmaddeli çözeltiler, 2,3,4,5,6 pH değerlerinde ayarlandı. pH'ı ayarlamak için Hidroklorik Asit(HCl) kullanıldı. pH'ı ayarlanan RR 239 çözeltileri içerisine 0,004 mg'lık Doplanmış PBO Grafen katkılı PVDF malzeme kesilerek manyetik karıştırıcıda 24°C'de 300 rpm hızla karıştırılan 2 mg/L konsantrasyonda 2 ila 6 arasındaki farklı pH' larda çözeltilerin içerisine bırakıldı. 2-6 arasındaki pH 'da RR 239'un çıkarılması için deneysel sonuçlar Tablo 5.3' te, deneysel sonuçların grafik için hesaplamaları ise Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.3: 2-6pH Aralığındaki Absorpsiyon Değerleri

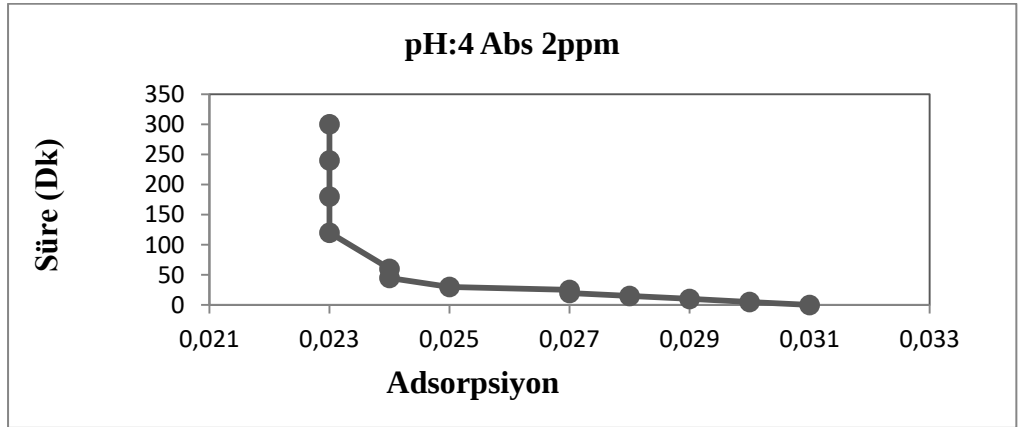
Süre (Dk)	2ppm pH:2 Abs	2ppm pH:3 Abs	2ppm pH:4 Abs	2ppm pH:5 Abs	2ppm pH:6 Abs
0	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031
5	0,029	0,029	0,030	0,030	0,031
10	0,028	0,029	0,029	0,029	0,031
15	0,026	0,027	0,028	0,028	0,031
20	0,024	0,027	0,027	0,028	0,031
25	0,022	0,027	0,027	0,027	0,031
30	0,021	0,027	0,025	0,026	0,031
45	0,018	0,026	0,024	0,026	0,030
60	0,014	0,025	0,024	0,026	0,030
120	0,011	0,025	0,023	0,026	0,030
180	0,010	0,021	0,023	0,026	0,030
240	0,008	0,021	0,023	0,026	0,030
300	0,007	0,021	0,023	0,026	0,030
%	%77,42	%32,26	%25,81	%16,13	%3,23



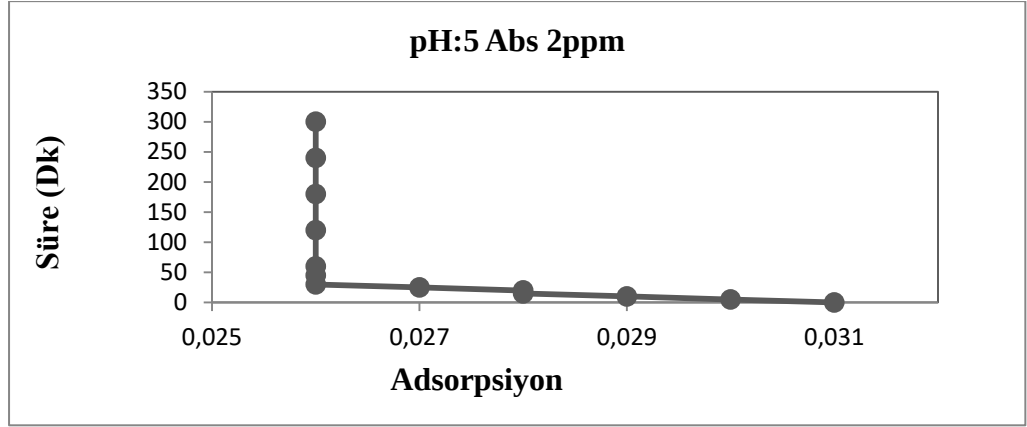
Şekil 5.2: pH:2, 2ppm’de Süre – Adsorpsiyon Grafiği



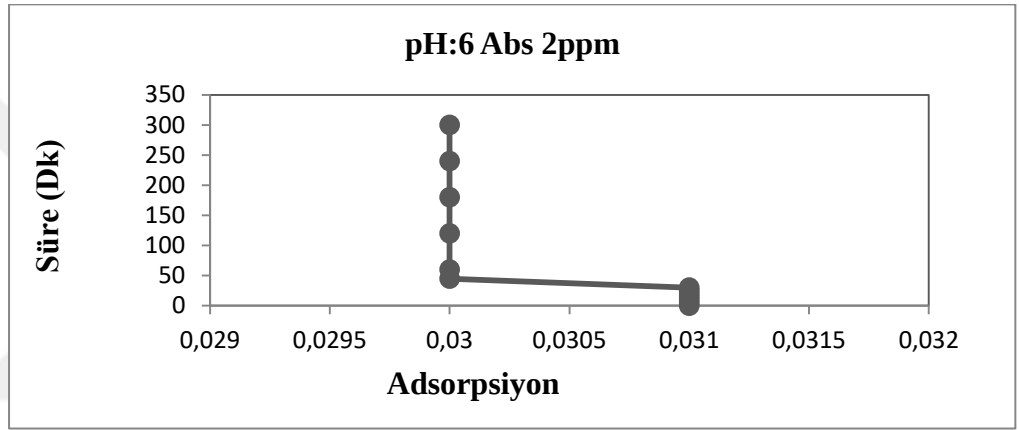
Şekil 5.3: pH:3, 2ppm’de Süre – Adsorpsiyon Grafiğ



Şekil 5.4: pH:4, 2ppm’de Süre – Adsorpsiyon Grafiği



Şekil 5.5: pH:5, 2ppm’de Süre – Adsorpsiya Grafiği

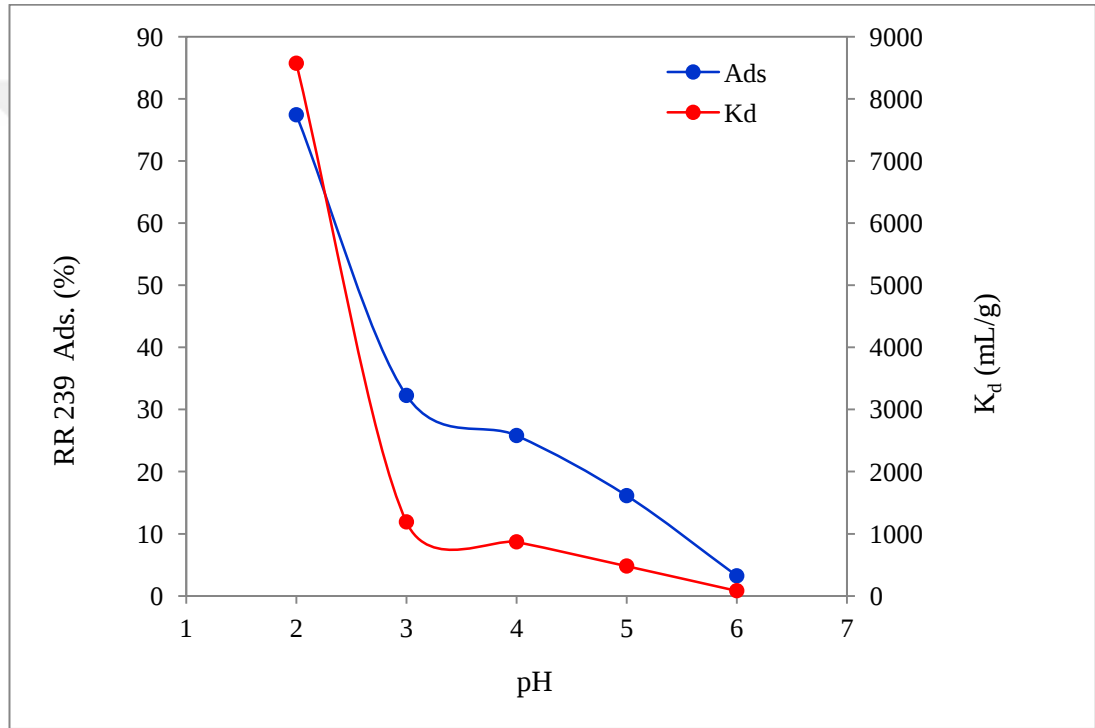


Şekil 5.6: pH:6, 2ppm’de Süre – Adsorpsiya Grafiği

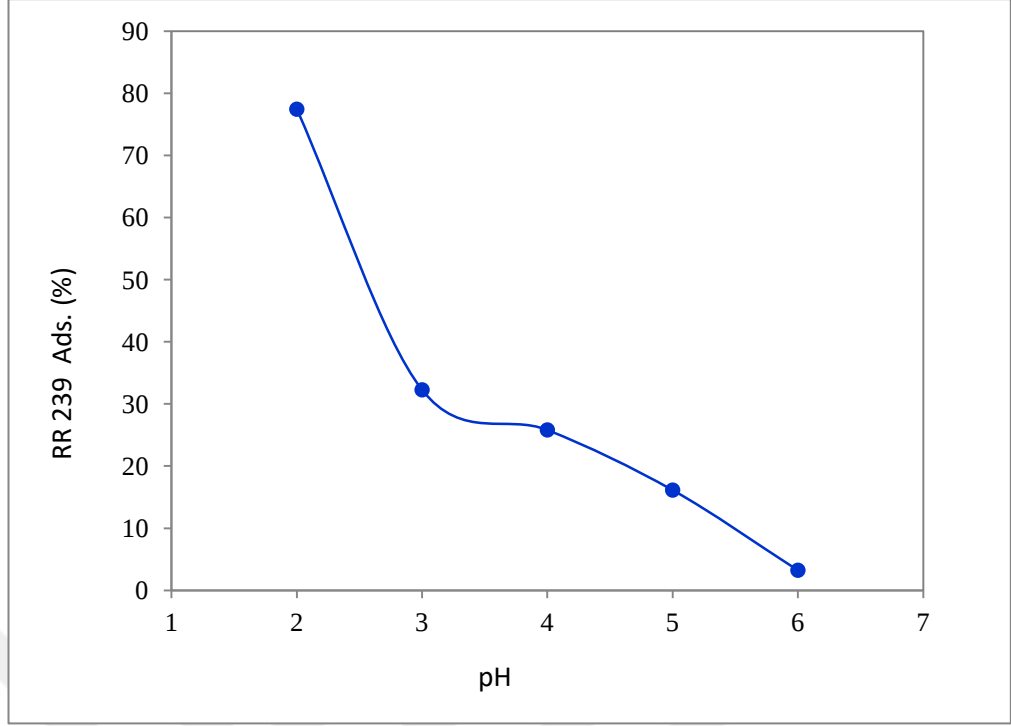
Sonuçlara baktığımızda 2 ppm’de % absorblanma miktarları pH=2 için %77,42, pH=3 için %32,26, pH4 için %25,80, pH=5 için %16,23 ve pH=6 için %3,22 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre en yüksek yüzde pH=2 de olduğu için deneyin pH=2 de yapılmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.4: RB 239 Boyarmaddesinin Adsorbsiyonunda pH Etkisi

Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C ₀ (ppm)	Abs (ppm)	C _e (mmol/L)	C _{ads} (mmol/g)	%Ads	K _d (mL/g)
0,004	24	5	2	2	0,007	0,452	1,548	77,419	8571,429
0,004	24	5	3	2	0,021	1,355	0,645	32,258	1190,476
0,004	24	5	4	2	0,023	1,484	0,516	25,806	869,5652
0,004	24	5	5	2	0,026	1,677	0,323	16,129	480,7692
0,004	24	5	6	2	0,03	1,935	0,0645	3,2258	83,33333

**Şekil 5.7:** 2 ppm RR239 Boyarmadde, 25°C, 0,004 Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ve 300 rpm 'de 10 mL Solüsyonda Adsorpsiyon ve Dağılım Oranı Grafiği

Şekil 5.7 ve Tablo 5.4 incelendiğinde en yüksek adsorbsiyon miktarının pH 2'de 1,548 mmol/g olduğu gözlemlendi. Çözeltinin pH seviyesinin artması ile adsorpsiyon miktarının azaldığı ve alkali ortamda verimin düştüğü gözlemlendi. Çözeltinin pH'ı arttıkça RR 239'un adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı sonucuna varılarak kuvvetli asidik ortamda boyarmadde adsorpsiyonun daha yüksek olduğuna karar verildi.



Şekil 5.8: Farklı pH aralıklarında, 25°C, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda, 2 ppm RR 239 boyarmaddesinin adsorpsiyonu

Şekil 5.8'de pH seviyesinin % adsorpsiyon verimini ifade etmektedir. RR 239 boyarmaddenin Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorpsiyon verimi pH 2-6 aralığında sırasıyla %77.42, %32,26, %25,80, %16,23 ve %3,23 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre adsorpsiyon verimi pH derecelerinde en uygun pH=2 olduğu gözlemlenmiştir. Bu pH dereceleri ile en uygun konsantrasyon aralığını bulmak için 10-20-30-40-50 ppm'lerde deney yapılmasına karar verilmiştir.

5.3 Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

Parametreler incelendiğinde uygun koşulların pH:2 iken çalışmalarda daha verimli sonular elde edildi. İdeal konsantrasyona karar verilebilmesi için farklı RR 239 boyarmadde konsantrasyonlarında (10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm) Tablo 5.7'deki gibi denemeler yapılmıştır.

Tablo 5.5: pH=2 de 10-20-30-40-50 ppm'ler için deney sonuçları

Süre (Dk)	10ppm pH:2 Abs	20ppm pH:2 Abs	30ppm pH:2 Abs	40ppm pH:2 Abs	50ppm pH:2 Abs
0	0,095	0,212	0,279	0,403	0,529
5	0,096	0,206	0,266	0,406	0,507
10	0,090	0,199	0,275	0,390	0,509
15	0,085	0,196	0,260	0,387	0,509
20	0,079	0,193	0,268	0,378	0,522
25	0,081	0,183	0,262	0,373	0,539
30	0,080	0,180	0,260	0,380	0,519
45	0,072	0,170	0,257	0,388	0,501
60	0,071	0,162	0,248	0,367	0,481
120	0,065	0,161	0,238	0,364	0,490
180	0,060	0,157	0,233	0,359	0,483
240	0,053	0,155	0,232	0,350	0,479
300	0,052	0,150	0,227	0,345	0,466
360	0,052	0,150	0,227	0,338	0,465

Absorblama yüzdesi en yüksek olan 10 ppm'deki deney sonucudur. Bu sonuçtan konsantrasyonun düşmesi ise absorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. 10 ppm'den daha düşük konsantrasyon değerlerinde daha yüksek yüzde olma ihtimali düşünülerek 2-4-6-8-10 ppm'lerde de deney yapılmasına karar verildi.

Tablo 5.6: pH=2 de 2-4-6-8-10 ppm'ler için deney sonuçları

Süre (Dk)	2ppm pH:2 Abs	4ppm pH:2 Abs	6ppm pH:2 Abs	8ppm pH:2 Abs	10ppm pH:2 Abs
0	0,017	0,047	0,089	0,121	0,151
5	0,011	0,045	0,084	0,113	0,144
10	0,011	0,037	0,083	0,112	0,143
15	0,011	0,035	0,082	0,111	0,139
20	0,009	0,031	0,080	0,110	0,139
25	0,008	0,031	0,080	0,110	0,139
30	0,005	0,028	0,079	0,109	0,137
45	0,005	0,025	0,078	0,108	0,135
60	0,005	0,025	0,077	0,107	0,135
120	0,005	0,023	0,077	0,106	0,135
180	0,005	0,023	0,076	0,106	0,135
240	0,005	0,023	0,076	0,105	0,135

Absorblama yüzdesi en yüksek olan 2 ppm'deki deney sonucudur. Bu sonuçtan konsantrasyonun düşmesi ise absorpsiyon yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5.7: 2 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi

Ads (2 ppm)				
Süre (Dk)	C _e (mmol/L)	C _{ads} (mmol/g)	% Ads	K _d (2 ppm)
0	1,096774	0,903226	45,16129	3743,316
5	0,709677	1,290323	64,51613	8264,463
10	0,709677	1,290323	64,51613	8264,463
15	0,709677	1,290323	64,51613	8264,463
20	0,580645	1,419355	70,96774	11111,11
25	0,516129	1,483871	74,19355	13068,18
30	0,322581	1,677419	83,87097	23636,36
45	0,322581	1,677419	83,87097	23636,36
60	0,322581	1,677419	83,87097	23636,36
120	0,322581	1,677419	83,87097	23636,36
180	0,322581	1,677419	83,87097	23636,36
240	0,322581	1,677419	83,87097	23636,36

Tablo 5.8: 4 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi

Ads (4ppm)				
Süre (Dk)	C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	% Ads	K_d (4 ppm)
0	2,967742	1,032258	25,80645	1581,028
5	2,903226	1,096774	27,41935	1717,172
10	2,387097	1,612903	40,32258	3071,253
15	2,258065	1,741935	43,54839	3506,494
20	2	2	50	4545,455
25	2	2	50	4545,455
30	1,806452	2,193548	54,83871	5519,481
45	1,677419	2,322581	58,06452	6293,706
60	1,612903	2,387097	59,67742	6727,273
120	1,483871	2,516129	62,90323	7707,51
180	1,483871	2,516129	62,90323	7707,51
240	1,483871	2,516129	62,90323	7707,51

Tablo 5.9: 6 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi

Ads (6 ppm)				
Süre (Dk)	C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	% Ads	K_d (6 ppm)
0	5,741935	0,258065	4,301075	204,2901
5	5,419355	0,580645	9,677419	487,013
10	5,354839	0,645161	10,75269	547,6451
15	5,290323	0,709677	11,82796	609,7561
20	5,16129	0,83871	13,97849	738,6364
25	5,16129	0,83871	13,97849	738,6364
30	5,16129	0,83871	13,97849	738,6364
45	5,032258	0,967742	16,12903	874,1259
60	5,032258	0,967742	16,12903	874,1259
120	4,967742	1,032258	17,2043	944,51
180	4,903226	1,096774	18,27957	1016,746
240	4,903226	1,096774	18,27957	1016,746

Tablo 5.10: 8 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi

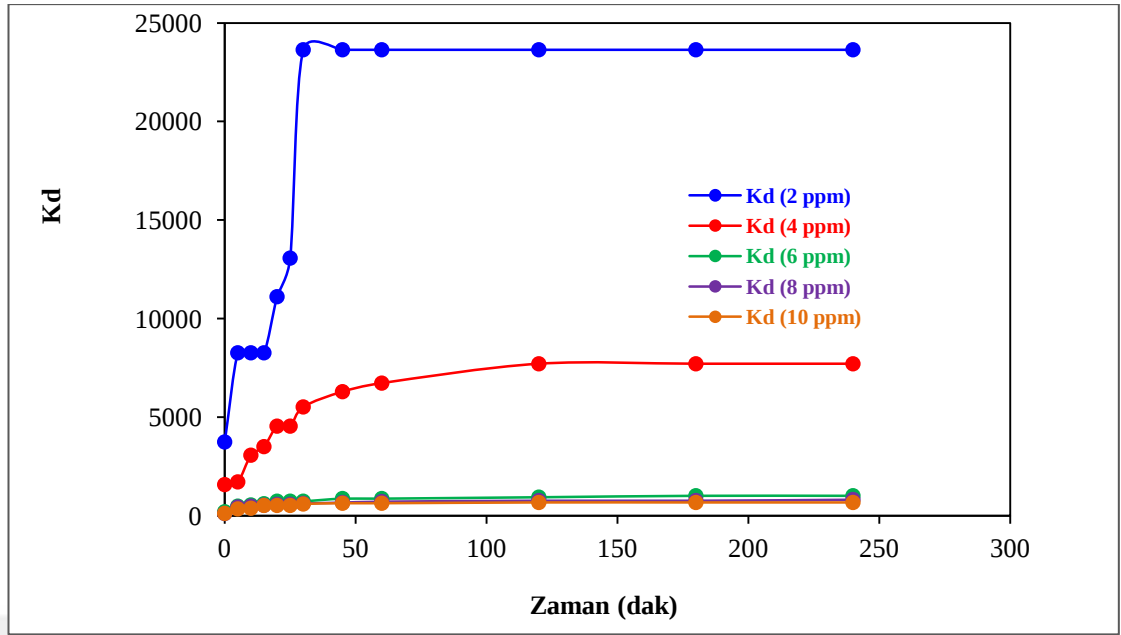
Ads (8 ppm)				
Süre (Dk)	C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	% Ads	K_d (8 ppm)
0	7,806452	0,193548	2,419355	112,6972
5	7,290323	0,709677	8,870968	442,4779
10	7,225806	0,774194	9,677419	487,013
15	7,16129	0,83871	10,48387	532,3505
20	7,096774	0,903226	11,29032	578,5124
25	7,096774	0,903226	11,29032	578,5124
30	7,032258	0,967742	12,09677	625,5213
45	6,967742	1,032258	12,90323	673,4007
60	6,903226	1,096774	13,70968	722,175
120	6,83871	1,16129	14,51613	771,8696
180	6,83871	1,16129	14,51613	771,8696
240	6,774194	1,225806	15,32258	822,5108

Tablo 5.11: 10 ppm RR 239 boyarmadde konsantrasyonunun adsorbsiyona etkisi

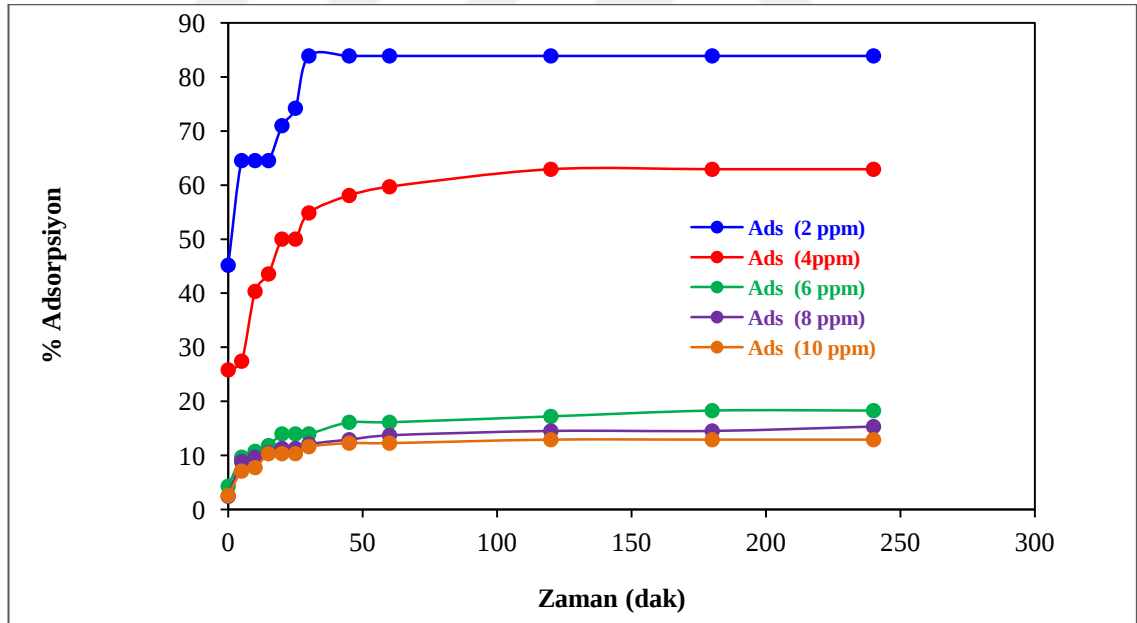
Ads (10 ppm)				
Süre (Dk)	C _e (mmol/L)	C _{ads} (mmol/g)	% Ads	K _d (10 ppm)
0	9,741935	0,258065	2,580645	120,4094
5	9,290323	0,709677	7,096774	347,2222
10	9,225806	0,774194	7,741935	381,4367
15	8,967742	1,032258	10,32258	523,2178
20	8,967742	1,032258	10,32258	523,2178
25	8,967742	1,032258	10,32258	523,2178
30	8,83871	1,16129	11,6129	597,213
45	8,774194	1,225806	12,25806	635,0267
60	8,774194	1,225806	12,25806	635,0267
120	8,709677	1,290323	12,90323	673,4007
180	8,709677	1,290323	12,90323	673,4007
240	8,709677	1,290323	12,90323	673,4007

Şekil 5.9'da pH=2 'deki 0,004 gram PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban miktarı, 24°C 300 rpm manyetik karıştırıcıda, 10 mL'lik çözelti içerisinde ağzı kapalı bir şekilde farklı konsantrasyonlarda analiz yapıldı.

Yapılan çalışma sonucunda farklı konsantrasyonlardaki boyarmadde çözeltileri 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm ve 10 ppm için sırasıyla 1,68 mmol/g, 2,52 mmol/g, 1,01 mmol /g, 1,23 mmol/g, ve 1,29 mmol/g olarak bulunmuştur.



Şekil 5.9: RR 239 boyarmaddesinin pH 2 , 2-4-6-8-10ppm, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda adsorban miktarı ve dağılım oranı grafiği



Şekil 5.10: RR 239 boyarmadde pH 2, 2-4-6-8-10ppm konsantrasyonlarındaki 0,004 PBO Grafen Katkılı PVDF ile 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda % adsorpsiyon verim grafiği

Şekil 5.10'da 0,004 gram PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzeme ile RR 239 boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki % adsorpsiyon verim grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde konsantrasyon miktarlarının 2-4-6-8-10 ppm konsantrasyonlarında sırasıyla %82,27, %59,22, %10,17, %6,91 ve %4,26 olarak

bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyon verimi %82,27 ile 2 ppm konsantrasyonda çalışma yapılmasına karar verilmiştir.

5.4 Adsorban Miktarının Etkisi

Az miktarda adsorban ile yüksek verimli sonuç elde edebilmek için adsorban miktarının 0,002gram, 0,004gram ve 0,006 gram olarak kullanıldığı deney yapılmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.12: pH:2 ve 2ppm'deki RR 239 boyarmadde adsorpsiyonunda 0,0022 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesinin etkisi

Dakika	Ads (0,0022 g)			
	C _e (mmol/L)	C _{ads} (mmol/g)	% Ads	K _d (0,0022 g)
0	1,806452	0,193548	9,677419	487,013
5	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
10	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
15	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
20	1,677419	0,322581	16,12903	874,1259
25	1,677419	0,322581	16,12903	874,1259
30	1,677419	0,322581	16,12903	874,1259
45	1,612903	0,387097	19,35484	1090,909
60	1,483871	0,516129	25,80645	1581,028
120	1,483871	0,516129	25,80645	1581,028
180	1,483871	0,516129	25,80645	1581,028
240	1,419355	0,580645	29,03226	1859,504
300	1,419355	0,580645	29,03226	1859,504
360	1,419355	0,580645	29,03226	1859,504

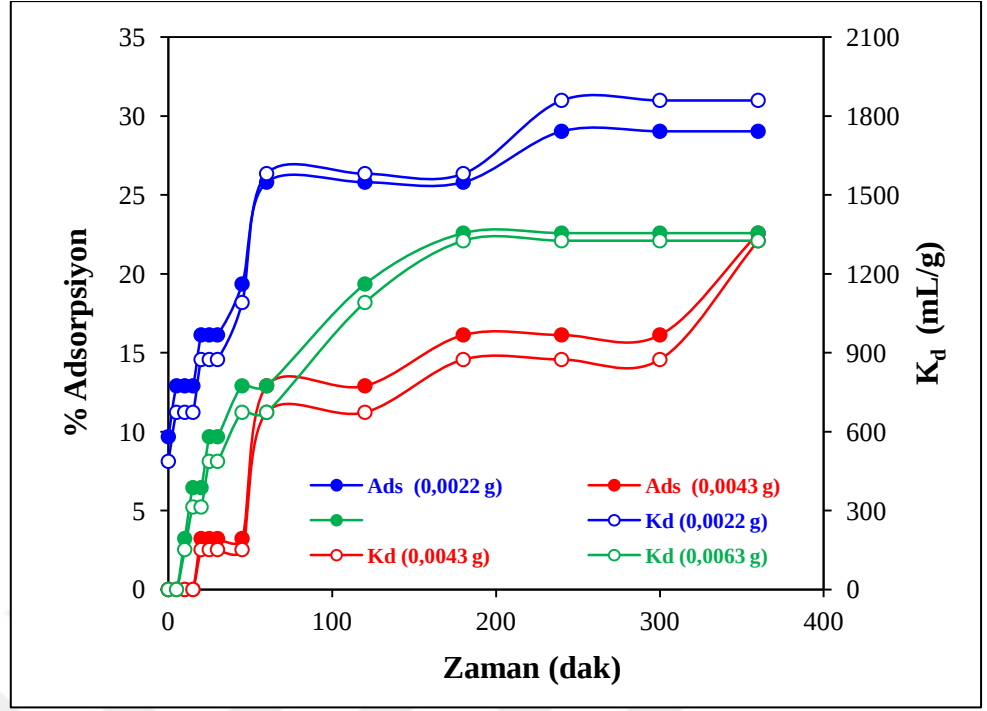
Tablo 5.13: pH:2 ve 2ppm'deki RR 239 boyarmadde adsorpsiyonunda 0,0043 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesinin etkisi

Ads (0,0043 g)				
Dakika	C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	% Ads	K_d (0,0043 g)
0	2	0	0	0
5	2	0	0	0
10	2	0	0	0
15	2	0	0	0
20	1,935484	0,064516	3,225806	151,5152
25	1,935484	0,064516	3,225806	151,5152
30	1,935484	0,064516	3,225806	151,5152
45	1,935484	0,064516	3,225806	151,5152
60	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
120	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
180	1,677419	0,322581	16,12903	874,1259
240	1,677419	0,322581	16,12903	874,1259
300	1,677419	0,322581	16,12903	874,1259
360	1,548387	0,451613	22,58065	1325,758

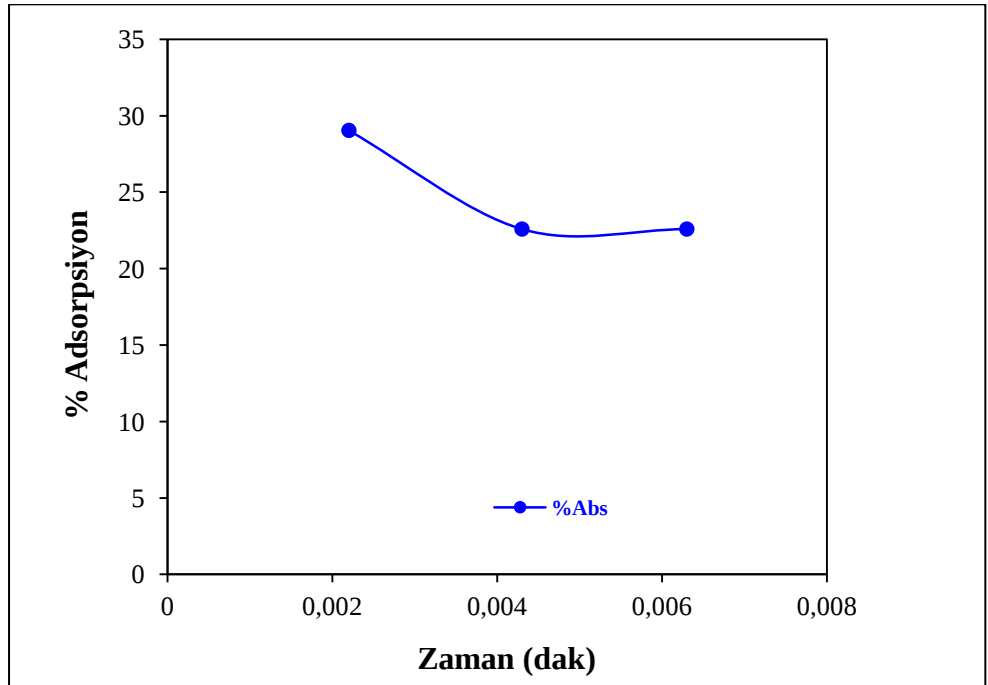
Tablo 5.14: pH:2 ve 2ppm'deki RR 239 boyarmadde adsorpsiyonunda 0,0063 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesinin etkisi

Ads (0,0063 g)				
Dakika	C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	% Ads	K_d (0,0063 g)
0	2	0	0	0
5	2	0	0	0
10	1,935484	0,064516	3,225806	151,5152
15	1,870968	0,129032	6,451613	313,4796
20	1,870968	0,129032	6,451613	313,4796
25	1,806452	0,193548	9,677419	487,013
30	1,806452	0,193548	9,677419	487,013
45	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
60	1,741935	0,258065	12,90323	673,4007
120	1,612903	0,387097	19,35484	1090,909
180	1,548387	0,451613	22,58065	1325,758
240	1,548387	0,451613	22,58065	1325,758
300	1,548387	0,451613	22,58065	1325,758
360	1,548387	0,451613	22,58065	1325,758

Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzeme farklı miktarlarda (0.002 gram, 0.004 gram ve 0.006 gram) alınarak 2 ppm RR 239 çözeltisine pH:2 ve 24°C 'de 300 rpm hızla manyetik karıştırıcıdaki çözelti içerisine ilave edilmiştir. Adsorban miktarının artması ile belirli bir miktara kadar adsorpsiyon miktarında Şekil 5.11 'deki gibi sırasıyla 0,58 mmol/g, 0,45 mmol/g ve 0,45 mmol/g olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 5.11: Adsorban miktarının adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği; 2 ppm RR 239, pH:2, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda



Şekil 5.12: Adsorban miktarının RR 239 ile 2 ppm, pH 2, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda %Adsorpsiyon verimi grafiği

Şekil 5.11’de farklı gramlarda kesilen Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemelerdeki RR 239 boyarmadde adsorpsiyon verimleri gösterilmektedir. 0,002 gram, 0,004 gram ve 0,006 gram için sırasıyla %adsorpsiyon verimleri %29,03, %22,58, ve %22,58 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.11’de adsorbans maddenin artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi %29,03 ile 0,002 gram olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu değer çok küçük olduğu için tartımlarda yaşanan sıkıntılardan bu değer alınmamasına karar verilmiştir. 0,004 gram ve 0,006 gram için ise 7 saatin sonucunda adsorpsiyon verimlerinin aynı olduğu ama 0,006 gramın 0,004 grama göre daha hızlı adsorplama yaptığı gözlemlenmiştir. Bunlar göz önüne alınarak daha az madde kullanarak daha uzun zamanda aynı verime ulaşılabilmesinin daha uygun olduğu kararına varılmıştır. Deneylerde bu nedenle 0,004 gram Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban malzemesi kullanılmıştır.

5.5 Çözelti Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi

Tablo 5.15: 2ppm, pH:2 ve farklı sıcaklıklardaki deney sonuçları

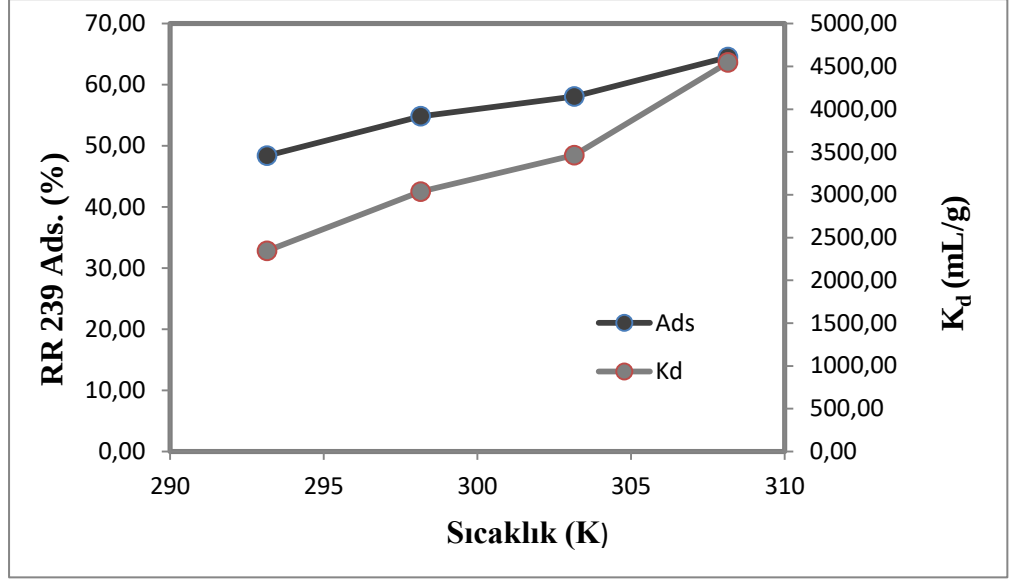
Süre (Dakika)	Sıcaklık (°C)			
	20	25	30	35
0	0,027	0,024	0,022	0,019
5	0,026	0,024	0,021	0,018
10	0,025	0,024	0,021	0,017
15	0,025	0,023	0,02	0,017
20	0,025	0,023	0,02	0,016
25	0,025	0,022	0,02	0,016
30	0,025	0,022	0,019	0,016
45	0,023	0,022	0,019	0,016
60	0,023	0,022	0,018	0,015
120	0,022	0,019	0,017	0,014

180	0,021	0,018	0,015	0,014
240	0,018	0,016	0,014	0,012
300	0,017	0,016	0,013	0,012
360	0,016	0,015	0,013	0,012
420	0,016	0,014	0,013	0,011
480	0,015	0,014	0,013	0,011

RR 239 boyarmaddesinin adsorpsiyonu, 20 – 35°C aralığında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Tablo 5.18 ‘de, RR 239 boyarmaddenin Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF üzerine adsorpsiyonunu göstermektedir. Farklı çözelti sıcaklıklarında 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C ‘lerdeki % Ads değerinin sırasıyla %48,39, %54,84, %58,06 ve %64,52 olduğu araştırılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte % Adsorpsiyon değerinin ve dağılım oranı’nın (K_d) de arttığı Tablo 5.16’de görülmektedir.

Tablo 5.16: RR 239 çözeltisinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon ölçümü

Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C_o (ppm)	Abs (ppm)	C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	% Ads	K_d (mL/g)
0,004	20	480	2	2	0,016	1,032258	0,967742	48,3871	2343,75
0,004	25	480	2	2	0,014	0,903226	1,096774	54,83871	3035,714
0,004	30	480	2	2	0,013	0,83871	1,16129	58,06452	3461,538
0,004	35	480	2	2	0,011	0,709677	1,290323	64,51613	4545,455



Şekil 5.13: 2 ppm RR 239, pH 2, 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF ve farklı sıcaklıklarda, 300 rpm hız, 10 mL çözeltideki adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği

Tablo 5.18. ve Şekil 5.13. incelendiğinde sıcaklık artarken K_d 'nin değerinin de yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu durumda oluşan tepkime endotermik tepkime olarak bulunmuştur.

5.6 Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Fonksiyonların Hesabı

Tepkime hız sabiti (k) sıcaklık ile değişim formülü denklem (5.1) 'deki gibidir.

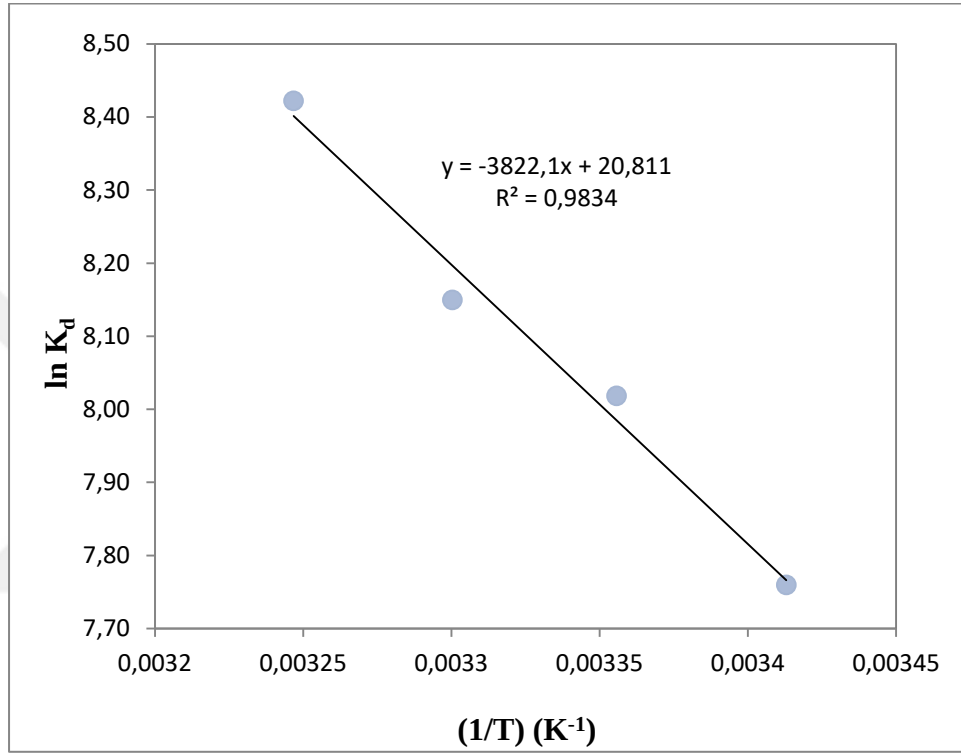
$$\ln K = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (5.1)$$

Aktivasyon enerjisinin bulunabilmesi için Şekil 5.14'te gösterildiği gibi $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği çizilmiştir.

Tablo 5.16'deki veriler kullanılarak Tablo 5.17 elde edilmiştir.

Tablo 5.17.: $\ln K_d$ ve $1/T$ tablosu

1/T	0,003412969	0,003355705	0,00330033	0,003246753
$\ln K_d$	7,76	8,02	8,15	8,42



Şekil 5.14: $\ln K$ değerlerinin $1/T$ ile değişim grafiği

RR 239 boya adsorpsiyonunun termodinamiğini incelemek için nanofiber, üç ana termodinamik faktör, entalpi (ΔH^0), entropi (ΔS^0) ve Gibbs içermeyen enerji (ΔG^0), aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Konicki ve diğ. 2013).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5.2)$$

Tablo 5.18: Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorbanın RR 239 adsorpsiyonunda farklı sıcaklıktaki çalışmaların termodinamik değerleri

ΔS (kJ/mol K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)			
		293 K	298 K	303 K	308 K
0,173	31,78	-18,9187	-19,7838	-20,6489	-21,514

Doğruların eğimi ve kayma değerlerinden ΔH , ΔS ve ΔG değerleri Tablo 5.14'deki gibi hesaplanmıştır. Tablo 5.20 de görüldüğü gibi ΔH ve ΔS değeri pozitif bulunurken ΔG değerleri negatif hesaplanmıştır. Sıcaklığın artması ve derişimin azalması ile ΔG değerinin negatifliğinin arttığı burada gözükmemektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşme olasılığının da arttığı ifade edilmektedir.

Derişim arttıkça ΔS değerinin düştüğü gözlemlenmektedir. ΔS 'in pozitif olması, sistemdeki adsorpsiyon sonrası toplam düzensizliğin arttığını yani su moleküllerine bağlı boyarmadde moleküllerinin serbest kalması ile toplam düzensizliğin artması şeklinde açıklanabilir.

5.7 Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisi, 2 ppm RR 239 çözeltisi içerisinde 10 mL alınarak pH 2'de 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban ile ve farklı sıcaklıklarda ve 300 rpm hızda incelenmiştir. Boyarmadde adsorpsiyonu 5 ile 480 dakika aralığında, zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen boyarmadde üzerine araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.21, Tablo 5.22, Tablo 5.23, ve Tablo 5.24'te gösterilmektedir.

Tablo 5.19: 2ppm, pH:2 ve 20°C’de adsorpsiyon sonuçları

293.15 K			
C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	%Ads. (293,15 K)	K_d (293.15 K) (mL/g)
1,742	0,258	12,903	361,337
1,677	0,323	16,129	469,043
1,613	0,387	19,355	585,366
1,613	0,387	19,355	585,366
1,613	0,387	19,355	585,366
1,613	0,387	19,355	585,366
1,613	0,387	19,355	585,366
1,484	0,516	25,806	848,356
1,484	0,516	25,806	848,356
1,419	0,581	29,032	997,783
1,355	0,645	32,258	1161,440
1,161	0,839	41,935	1761,518
1,097	0,903	45,161	2008,608
1,032	0,968	48,387	2286,585
1,032	0,968	48,387	2286,585
0,968	1,032	51,613	2601,626

Tablo 5.20: 2ppm, pH:2 ve 25°C’de adsorpsiyon sonuçları

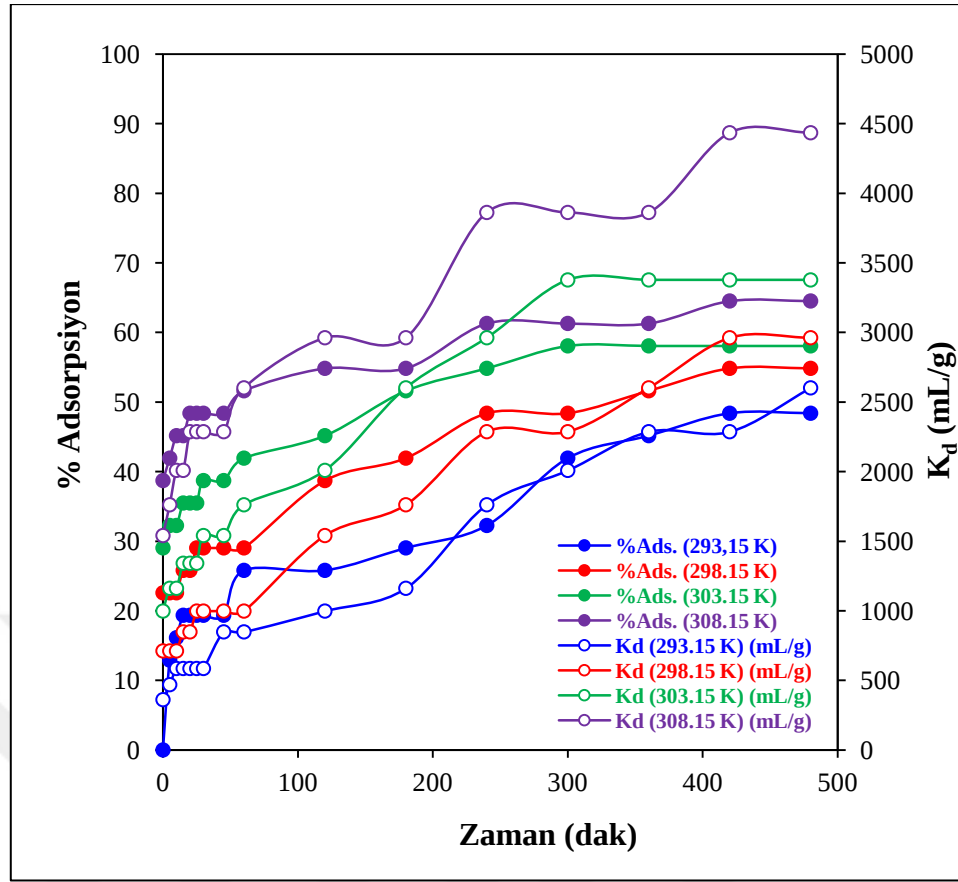
298,15 K			
C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	%Ads. (298.15 K)	Kd (298.15 K) (mL/g)
1,548387	0,452	22,58065	711,382
1,548387	0,452	22,58065	711,382
1,548387	0,452	22,58065	711,382
1,483871	0,516	25,80645	848,356
1,483871	0,516	25,80645	848,356
1,419355	0,581	29,03226	997,783
1,419355	0,581	29,03226	997,783
1,419355	0,581	29,03226	997,783
1,419355	0,581	29,03226	997,783
1,225806	0,774	38,70968	1540,436
1,16129	0,839	41,93548	1761,518
1,032258	0,968	48,3871	2286,585
1,032258	0,968	48,3871	2286,585
0,967742	1,032	51,6129	2601,626
0,903226	1,097	54,83871	2961,672
0,903226	1,097	54,83871	2961,672

Tablo 5.21: 2ppm, pH:2 ve 30°C’de adsorpsiyon sonuçları

303,15 K			
C _e (mmol/L)	C _{ads} (mmol/g)	%Ads. (303.15 K)	K _d (303.15 K) (mL/g)
1,419355	0,581	29,03226	997,783
1,354839	0,645	32,25806	1161,440
1,354839	0,645	32,25806	1161,440
1,290323	0,710	35,48387	1341,463
1,290323	0,710	35,48387	1341,463
1,290323	0,710	35,48387	1341,463
1,225806	0,774	38,70968	1540,436
1,225806	0,774	38,70968	1540,436
1,16129	0,839	41,93548	1761,518
1,096774	0,903	45,16129	2008,608
0,967742	1,032	51,6129	2601,626
0,903226	1,097	54,83871	2961,672
0,83871	1,161	58,06452	3377,111
0,83871	1,161	58,06452	3377,111
0,83871	1,161	58,06452	3377,111
0,83871	1,161	58,06452	3377,111

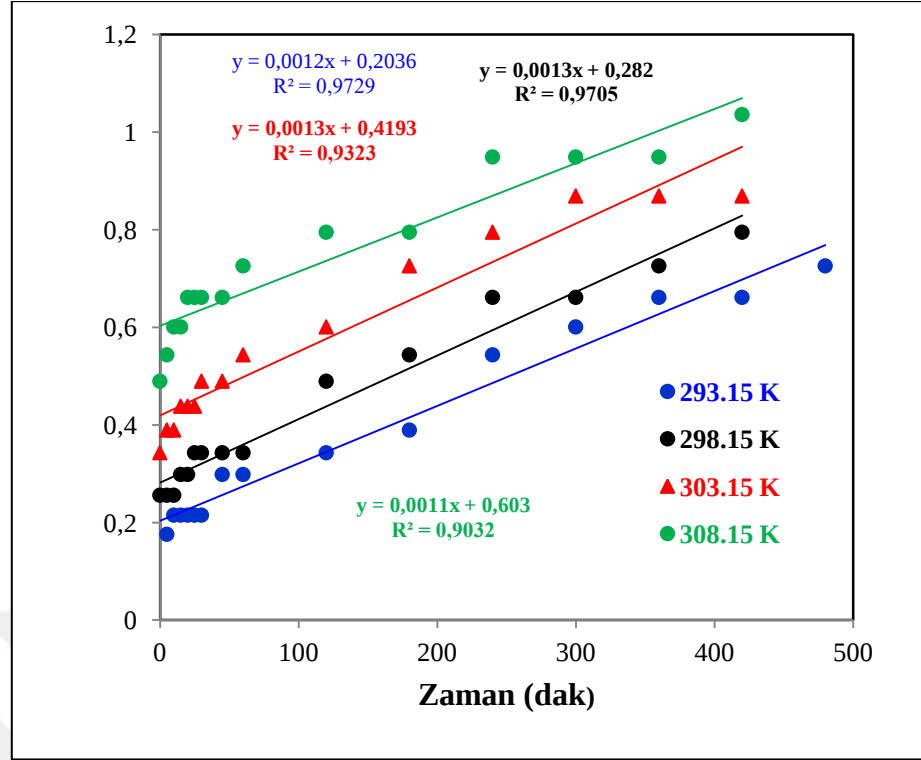
Tablo 5.22: 2ppm, pH:2 ve 35°C’de adsorpsiyon sonuçları

308,15 K			
C_e (mmol/L)	C_{ads} (mmol/g)	%Ads. (308.15 K)	K_d (308.15 K) (mL/g)
1,225806	0,774	38,70968	1540,436
1,16129	0,839	41,93548	1761,518
1,096774	0,903	45,16129	2008,608
1,096774	0,903	45,16129	2008,608
1,032258	0,968	48,3871	2286,585
1,032258	0,968	48,3871	2286,585
1,032258	0,968	48,3871	2286,585
1,032258	0,968	48,3871	2286,585
0,967742	1,032	51,6129	2601,626
0,903226	1,097	54,83871	2961,672
0,903226	1,097	54,83871	2961,672
0,774194	1,226	61,29032	3861,789
0,774194	1,226	61,29032	3861,789
0,774194	1,226	61,29032	3861,789
0,709677	1,290	64,51613	4434,590
0,709677	1,290	64,51613	4434,590



Şekil 5.15: 2 ppm RR 239, pH:2, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda temas süresinin adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği

2 ppm RR 239 çözeltisi içerisinde 10 mL alınarak pH 2'de 0,004 g Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorban ile ve 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C'lerde ve 300 rpm hızda incelenmiştir. Şekil 5.15'te görüldüğü gibi zamana karşı farklı sıcaklıklardaki K_d ve adsorpsiyon yüzdelerinin değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.16:: 2 ppm RR 239, pH:2, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda $\ln C_0/C$ 'ye karşı zaman grafiği

R^2 'nin 1'e en yakın olduğu sıcaklıklar olan 20°C, ve 25°C'de hız denkleminde bakıldığında 20°C için k_1 'in 0,0012 ve 25°C için ise k_1 'in 0,0013 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar göz önüne alındığında 1. dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür.

5.8 İzoterm Modelleri

5.8.1 Langmuir İzotermi

Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF membranın adsorpsiyon davranışını daha iyi anlamak için adsorpsiyon izotermi de araştırıldı. Çözeltideki başlangıç RR 239 konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin kademeli olarak arttığı açıkça görülmektedir. Benzer şekilde, adsorpsiyon davranışı, aşağıda gösterildiği gibi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak ayrıca analiz edilir. Langmuir modeli (Langmuir, 1916):

$$\frac{C_e}{C_{ads}} = \frac{1}{Qb} + \frac{C_e}{Q} \quad (5.3)$$

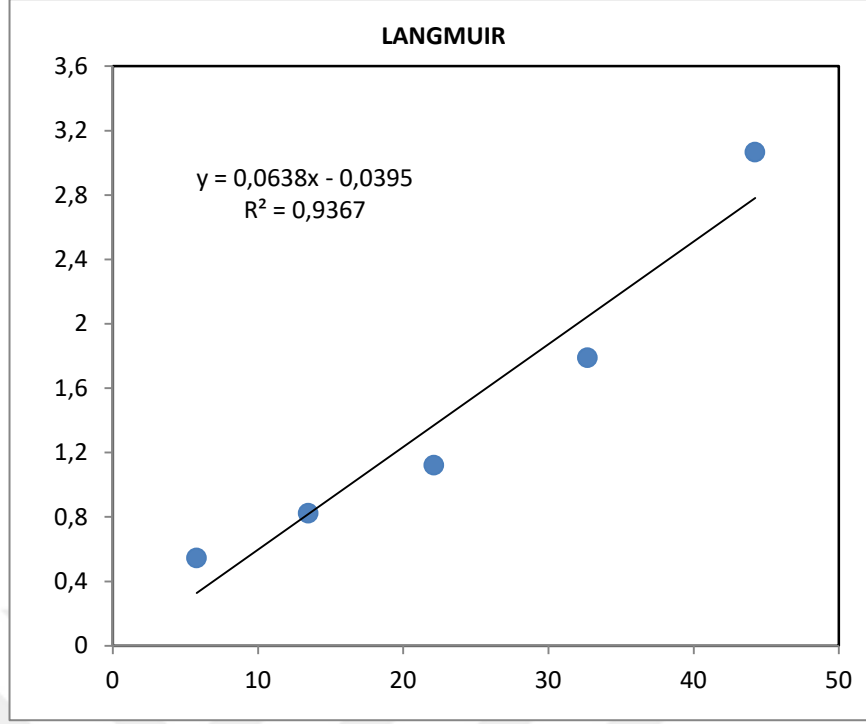
Burada C_e çözeltideki boyarmaddenin denge konsantrasyonudur. C_{ads} Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorblanan boyarmadde molekül sayısıdır. Q adsorpsiyon kapasitesi ve b adsorpsiyon enerjisi Langmuir sabitleridir.

Tablo 5.23: Langmuir denkleminde göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı

PVDF miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dk)	C₀ (ppm)	C_e (mmol/L)	V (L)	%abs	q_e	C_e/q_e
0,004	25	360	10	5,7692308	0,01	42,31	10,576923	0,545455
0,004	25	360	20	13,461538	0,01	32,69	16,346153	0,823529
0,004	25	360	30	22,115385	0,01	26,28	19,711538	1,121951
0,004	25	360	40	32,692308	0,01	18,27	18,269230	1,789474
0,004	25	360	50	44,230769	0,01	11,54	14,423076	3,066667

Tablo 5.24: İzoterm için kalibrasyon tablosu

Konsantrasyon (ppm)	ABS
10	0,095
20	0,2
30	0,3
40	0,41
50	0,512



Şekil 5.17: Langmuir, Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF üzerine RR 239 boyarmadde adsorpsiyonu için grafik

Boyarmadde moleküllerinin tüm konsantrasyon aralığı boyunca ifadesi Şekil 5.17’de gösterilmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi $Q=0,0638$ mg/g olarak bulunmuştur. Buradan adsorpsiyon enerji değeri $b=1,615$ (L/mg) olarak hesaplanmıştır.

Regresyon sabitinin 0,9367 çıkmasından dolayı boyarmadde Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF membranı tarafından doğru adsorpsiyon davranışını, sözde birinci dereceden model tarafından iyi bir şekilde tanımlanabileceği gösterir ve Langmuir izotermine uymaktadır.

5.8.2 Freundlich İzoterm Modeli

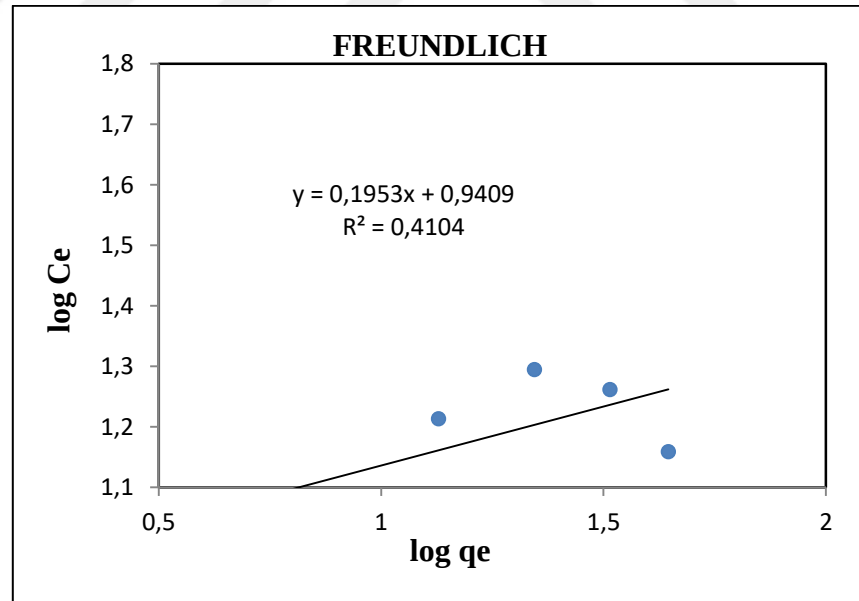
En yaygın kullanılan matematiksel tanımlardan biri olan Freundlich adsorpsiyon izotermi, genellikle geniş bir konsantrasyon aralığında deneysel verilere uyar. Bu izoterm, yüzey heterojenliğini ve aktif bölgelerin üstel dağılımını ve enerjilerini kapsayan bir ifade verir. (Freundlich, 1899):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.4)$$

Tablo 5.25: Freundlich denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı

$\log C_e$	$\log q_e$
0,761118	1,024359
1,129095	1,213416
1,344694	1,294721
1,514446	1,26172
1,645724	1,159058

Tablo 5.23'teki C_e ve q_e verilerinin logaritması alınarak Tablo 5.25 elde edilmiştir. Şekil 5.18'de ise $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek Freundlich izoterm modeli elde edilmiştir.



Şekil 5.18: RR 239 'un Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorbantı ile Freundlich adsorpsiyon grafiği

Regresyonun düşük olduğu gözlemlenmiştir ve bu nedenle Freundlich izotermine uymadığı görülmektedir.

5.8.1 Dubinin İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich izotermi boyar madde iyonlarının Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF üzerindeki adsorplanmasını tanımlamak için kullanılmıştır. Bu denklem (5.5) 'deki gibidir:

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (5.5)$$

Burada C_{ads} adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen boyar madde miktarının sayısıdır (mg/g), X_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi , β ortalama adsorpsiyon enerjisi ile ilgili aktivite katsayısı ve ε Polanyi potansiyelidir. Bu denklem (5.6) 'daki gibidir. (J. Wang ve Guo 2020).

$$\varepsilon = RT \ln (1+1/C_e) \quad (5.6)$$

Burada R gaz sabitidir ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ve T sıcaklıktır (K). X_m doygunluk sınırını temsil edebilir. Adsorpsiyon potansiyeli sıcaklıktan bağımsızdır ancak adsorban ve sorbentin doğasına göre değişir (Khan ve diğ. 1995).

Adsorpsiyon enerjisi denklem (5.7) 'de ki gibi hesaplanabilir

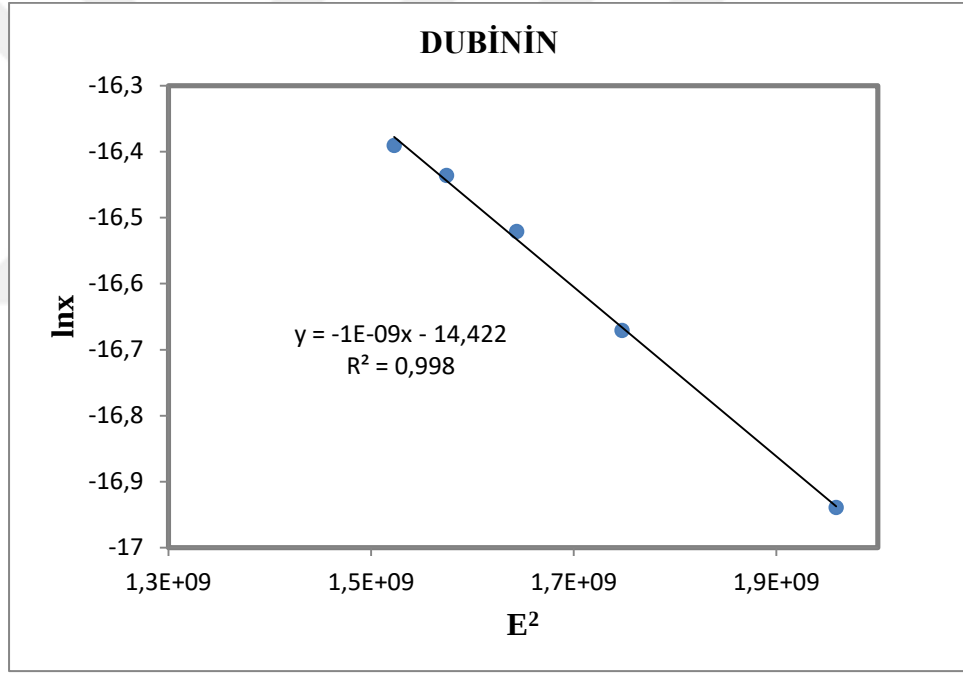
$$E = 1/\sqrt{-2\beta} \quad (5.7)$$

C_{ads} karşı ε^2 boyar madde iyonunun adsorpsiyonu Şekil 5.19.'da gösterilmektedir. Çizginin eğiminden Tablo 5.27'deki parametreler hesaplanır. Boyarmaddenin adsorpsiyonu üzerine E değerleri farklı konsantrasyonlarda sırasıyla 44,260 kJ/mol, 41,805 kJ/mol, 40,542 kJ/mol, 39,679 kJ/mol ve 39,023 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 5.26: Dubinin-Radushkevich izotermine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri

PVDF miktarı (gram)	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	C _e (mol/L)	R.T.ln (1+1/C _e)	E ²	X (absorblanan miktar)	ln x
0,004	10	5	1,76E-08	44260,13	1958959059	4,40017E-08	-16,939
0,004	20	13,461538	4,74E-08	41805,11	1747667247	5,75407E-08	-16,6708
0,004	30	22,403846	7,89E-08	40542,41	1643686990	6,68487E-08	-16,5208
0,004	40	31,730769	1,12E-07	39679,65	1574474342	7,2772E-08	-16,4359
0,004	50	41,346154	1,46E-07	39023,52	1522835236	7,61568E-08	-16,3905

Şekil 5.19’da doğrunun eğiminden E² değeri 66,98 kJ/mol olarak hesaplanır.



Şekil 5.19: RR 239 ‘un Grafen Katkılı PVDF adsorbantı ile Dubinin-Radushkevich izotermine göre adsorpsiyon grafiği

Regresyon sabitinin 0,998 çıkmasından dolayı boyarmadde Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF membranı tarafından doğru adsorpsiyon davranışını gösterir ve Dubinin izotermine uyduğu görülür.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

RR 239 boyarmaddesinin uygun dalga boyunu bulabilmek için 100 ppm’de UV-1800 spektrometre cihazında dalga boyu taraması yapıldı ve uygun dalga boyunun 415 nm olduğuna karar verildi. Geri kalan deneyler bu dalga boyunda yapıldı. Kalibrasyon grafiği oluşturmak için dalga boyu 415’te ve 0,5–10 ppm aralığında ölçümler yapıldı ve kalibrasyon eğrisi bulundu.

Çözeltideki pH’ın etkisini bulmak için 2ppm’de 2–10 pH aralıklarında Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorbanı ile ölçümler yapıldı ve en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin pH:2’de olduğu ve pH seviyesinin yükseldikçe adsorpsiyon yüzdesinin düştüğü gözlemlendi. Bu nedenle deneylerin geri kalanının pH:2’de yapılmasına karar verildi.

Boyarmadde konsantrasyonunun etkisini bulmak için pH:2’de 10–20 ppm aralığında deney yapıldı ve en yüksek adsorpsiyon veriminin 10 ppm’de olduğu gözlemlendi. 10 ppm’den daha düşük derişimlerde daha yüksek verim alınabileceği düşünüldü ve 2–10 ppm aralığında deney tekrarlandı. Sonuçlara bakıldığında 2 ppm’in 10 ppm’e göre yüzde adropsiyonu daha fazla olduğu fark edildi ve deneyler 2 ppm’de yapılması kararına varıldı.

Adsorpsiyon miktarının etkisi incelenmek için Doplanmış PBO Grafen Katkılı PVDF adsorbanının miktarını 0,002, 0,004 ve 0,006 gram olarak alınıp 2 ppm, 2 pH’ta deney yapıldı. Sonuçlarda belli süre sonunda 0,004 ve 0,006 gram adsorbanın aynı yüzde adsorbana eriştiğini ancak 0,006 gram adsorbanlı çözeltinin daha hızlı adsrobe edildiği gözlemdi. Daha az madde miktarı kullanarak daha uzun süreli deneylerin madde miktarı tasarufu göz önüne alındığında 0,006 gram adsorbanın kullanılmamasına karar verilmiştir. 0,002 gram adsroban madde kullanılarak hazırlanan çözeltinin yüzde adsorbanı daha fazla çıktığı ancak gramajın o derece küçük boyutlarda kullanılması ve tartılmasında yaşanan sıkıntılardan dolayı 0,004 gram adsorban kullanılmasına karar verilmiştir.

Çözeltinin sıcaklığının adsorpsiyona etkisini incelemek için 2 ppm, 2 pH ve 0,004 gram adsorban malzeme ile 20°C, 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklarda deney yapılmış ve en yüksek adsorpsiyon 35°C’de yakalanmıştır. Temas süresinin etkisi ise zaman arttıkça yüzde adsorpsiyonun ve dağılım oranının arttığı görülmüş ve aralarında doğru bir orantı olduğu fark edilmiştir.

İzoterm modelleri incelendiğinde ise Langmuir ve Dubinin izotermine uyduğunu fakat Freundlinch izotermine uymadığı gözlemlenmiştir.



7. KAYNAKLAR

Aranovich, G. L., "The theory of polymolecular adsorption", *Langmuir*, 8(2), 736-739, (1992).

Armagan, B., Turan, M. and Çelik, M., "Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite" *Desalination*, 170, 33-39, (2004).

Arora, S., "Textile dyes: it's impact on environment and its treatment", *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 5 (3), 1, (2014).

Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., Kim, S.S. and Pinnavaia, T.J., "Sorption of reactive dyes from aqueous solution by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons" *Micropor. Mesopor. Mater.*, 117, 257-267, (2009).

Aurich, A., Hofmann, J., Oltrogge, R., Wecks, M., Gläser, R., Blömer, L. and Giannis, A. "Improved Isolation of Microbiologically Produced (2 R, 3 S)-Isocitric Acid by Adsorption on Activated Carbon and Recovery with Methanol", *Organic Process Research & Development*, 21 (6), 866-870, (2017).

Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R., "Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review", *Bioresource Technology*, 58 (3), 217-227, (1996).

Barstugan, R., Barstugan, M., and Ozaytekin, I., "PBO / graphene added β - PVDF piezoelectric composite nano fiber production", *Composites Part B*, 158, 141–148, (2019).

Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M. and Çelik M.S., "Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors" *Water Res.*, 39, 487-493, (2005).

Bingol, D., Tekin, N. and Alkan, M., “Brilliant yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design”, *Appl. Clay Sci.*, 50, 315-321, (2010).

Brunauer, S., Emmett P.H., and Teller, E., "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American chemical society*, 60 (2), 309-319, (1936).

Buscio, V., Crespi, M. And Gutiérrez-Bouzán, C., “Application of PVDF ultrafiltration membranes to treat and reuse textile wastewater”, 8090-8096, (2015).

Chen, Y.S., Liang, J.J., Wang, Y., Huang, Y., Ma, Y.F., Liu, Z.F., Cai, F.M., Zhang, C.D. and Gao, H.J., *Carbon*, 47, 922–925, (2009).

Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H. and Xia, Z., “Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange”, *Chem. Eng. J.*, 171, 1150-1158, (2011).

Choi, K.S., Liu, F., Choi, J.S. and Seo, T.S., *Langmuir*, 26 ,12902–12908, (2010).

Crini G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye”, removal: a review *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085, (2006).

Cristóvão, O., Tavares, A.P.M., Ribeiro, A.S., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A.R. and Macedo, E.A., “Kinetic modelling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes”, *Bioresour. Technol.*, 99, 4768-4774, (2008).

Cristóvão, R.O., Tavares, A.P.M., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A., Macedo, E.A. and Ferreira, L.A., “Modeling the discoloration of a mixture of reactive textile dyes by commercial laccase *Bioresour. Technol.*”, 100, 1094-1099, (2009).

Dias, N.C., Alves, T.L.M., Azevedo, D.A., Bassin, J.P. and Dezotti, M., "Brazilian Journal Of Chemical Engineering", 37 (3), 495–504, (2020).

Domingues, S..H., Salvatierra, R.V., Oliveirab, M.M. and Zarbin, A.J.G., Chem. Commun., 47, 2592–2594, (2011).

Donlon, B., Razo-Flores, E., Luijten, M., Swarts, H., Lettinga, G. and Field, J., "Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor", Applied Microbiology and Biotechnology, 47 (1), 83-90, (1997).

Du, C.H., Zhu, B.K. and Xu, Y.Y., "PVDF-HFP kopolimer ve PVDF-HFP/PMMA karışımlarında viniliden florür segmentlerinin faz yapısı üzerinde söndürmenin etkileri", J. Mater. bilim, 41 (2), 417–421, (2006).

Du, X., Skachko, I., Barker, A. and Andrei, E.Y., Nat Nanotech 3, 491, (2008).

Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., and Khudiev, A., "What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?", Adsorption, 15 (1), 65-73, (2009).

Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., and Ismaiel, A.M. "Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent", "Journal of Environmental Protection", 5, 1667-1681, (2014).

Estrade-Villegas, G.M., Gonzalez-Perez, G. And Bucio, E., "Adsorption and relase of caffeeine from smart PVDF polyampholyte membrane", 28 (8), 639–647, (2019).

Ezzati, R., "Derivation of pseudo-first-order, pseudo-second-order and modified pseudo-first-order rate equations from Langmuir and Freundlich isotherms for adsorption", Chemical Engineering Journal, 392, 123705, (2020).

Foo, K. Y., and Hameed, B. H., "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", Chemical engineering journal, 156 (1), 2-10, (2010).

Freundlich, H., "Über die adsorption in lösungen", Zeitschrift für physikalische Chemie, 57 (1), 385-470, (1907).

Gaabour, L.H. and Hamam, K.A., "The change of structural, optical and thermal properties of a PVDF/PVC blend containing ZnO nanoparticles", SILICON 10 (4), 1403–1409, (2018).

Giannelis, E.P., Ansari, S. and Polym, J., Sci. Pol. Phys., 47, 888–897, (2009).

Gök, Ç., Özcan, A.S. and Özcan, A., "Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19", aqueous solutions onto modified bentonite Appl. Surf. Sci., 256, 5439-5443, (2010).

Guo, X., and Wang, J., "Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm", Journal of Molecular Liquids, 296, 111850, (2019).

Gürdal, G. E., "Sulu Çözeltilerden Maxilon Golden Yellow Gideriminde Farklı Ortam Koşullarının Adsorbent (Ham Ve Modifiye Kil) Davranışına Etkileri", Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir, (2019).

Halimoon, N., and Yin, R. G. S., "Removal of heavy metals from textile wastewater using zeolite", Environment Asia, 3, 124-130, (2010).

Halsey, G., & Taylor, H. S., "The adsorption of hydrogen on tungsten powders", The journal of chemical physics, 15 (9), 624-630, (1947).

Hameed, B.H, Ahmad, A.A. and Aziz, N. ., “Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash”, Chem. Eng. J., 133, 195-203, (2007).

Ismach, A., Druzgalski, C., Penwell, S., Schwartzberg, A., Zheng, M., Javey, A., Bokor, J. and Zhang, Y., Nano Lett., 10, 1542–1548, (2010).

Jain, R., and Sikarwar, S., "Adsorptive and desorption studies on toxic dye erioglaucine over deoiled mustard", Journal of Dispersion Science and Technology, 31 (7), 883–893, (2010).

Jin, X., Jiang, M., Shan, X., Pei, Z. and Chen, Z., “Adsorption of methylene blue and orange II”, onto unmodified and surfactant-modified zeolite J. Colloid Interf. Sci., 328, 243-247, (2008).

Kapdan, I. K., and Kargi, F., “Removal of textile dyestufes from wastewater by adsorptive biodegradation”, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 24 (3), 161-170. (2000).

Karadag, D., Turan, M., Akgul, E., Tok, S. and Faki, A.,, “Adsorption equilibrium and kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in aqueous solution”, onto surfactant-modified zeolite J. Chem. Eng. Data, 52, 1615-1620, (2007).

Kelarakis, A., Giannelis, E.P. and Yoon K., “PVDF/(etilen-vinil asetat) kopolimer karışımlarına dayalı kil nanokompozitlerde yapı-özellik ilişkileri” Polimer , 48 (26), 7567–7572, (2007).

Khrueakham, A., Srithai, P.U., Samree, K., Painmanakul, P. and Sairiam, S., “Desalination And Water Treatment”, 207, 437 – 445, (2020).

Kim, H. and Macosko, C.W., Macromolecule, 41, 3317–3327, (2008).

Langmuir, I., W. clarke,. 252. (1916).

Lee, J.H., Shin, D.W., Makotchenko, V.G., Nazarov, A.S., Fedorov, V.E., Kim, Y.H. ve diğerleri, Adv Mater 21 (43), 4383, (2009).

Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, J., *Adv. Funct. Mater.*, 18, 1518–1525, (2008).

Liu, Y., Dong, X. and Chen, P., *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2283-2307, (2012).

Liu, H.L. and Chiou, Y.R., “Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology” *Chem. Eng. J.*, 112, 173-179, (2005).

Llyas, H., Shawuti, S., Siddiq, M., Niazi, JH. and Qureshi, A., “PEG functionalized graphene oxidesilver nano-additive for enhanced hydrophilicity, permeability and fouling resistance properties of PVDF-co-HFP membranes”, *Colloids Surf, A* 579:123646, (2019).

Macosko C. W. and Kim, H., *Polymer*, 50, 3797–3809, (2009) .

Macosko, C.W., Kim, H. and Miura, Y., *Chem. Mater.*, 22, 3441–3450, (2010).

Mall, I.D., Srivastava, V.C. and Agarval, N.K., “Removal of orange-G and methyl violet by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses Dyes Pigments”, 69, 128-136, (2006).

Mercimek, H. “*Trametes versicolor*’ın tekstil boyalarının gideriminde kullanım olanakları”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 1, 74, (2007).

Muhammad, S., Niazi, J.H. and Qureshi, A., “Silver nanoparticles decorated polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocages as an effective nanoadditive for improved structural and biological properties of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofiltration membrane”, *Mater Today Chem* 23:100643, (2022).

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V, Jiang, D., Zhang, Y., and Dubonos, S.V, *IV Grigorieva, AA Firsov Bilim*, 306, 666, (2004).

Özdemir, O., Armagan, B., Turan, M. and Celik, M.S., “Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals Dyes Pigments”, 62, 49-60, (2004).

Pagga, U. and Brown, D., “The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests”, Chemosphere, 15 (4), 479-491, (1986).

Patro, T.U., Mhalgi, M.V. and Khakhar, D.V., “Poli(viniliden florür)-kil nanokompozitleri üzerine çalışmalar”, Farklı kil değıştiricilerin etkisi Polimer, 49 (16), 3486–3499, (2008).

Qiu, M., Qian, C., X, J., Wu, J. and Wang, G., “Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite Desalination”, 243, 286-292, (2009).

Rahmani, R., Dadbin, S. and Frounchi M., “Poliviniliden florür/nanokil kompozitlerinin kristal yapısında elektron ışını kaynaklı modifikasyonlar”, 60, 1–6, (2014).

Rashed, M.N., ”Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater”, Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment, 7, 167-194, (2013).

Redlich, O. J. D. L., and Peterson, D. L., "A useful adsorption isotherm", Journal of physical chemistry, 63 (6), 1024-1024, (1959).

Santos, S.C. and Boaventura, R.A., “Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite”, Applied Clay Science, 42 (1-2), 137-145, (2008).

Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H. ve diğeri, J Phys Chem B, 110 (17), 8535, (2006).

Sener, S., “Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies”, Chemical Engineering Journal, 138 (1-3), 207-214, (2008).

Sips, R., "On the structure of a catalyst surface", The journal of chemical physics, 16 (5), 490-495, (1948)

Sismanoglu, T., Kismir, Y. and Karakus, S., “Single and binary adsorption of reactive dyes”, aqueous solutions onto clinoptilolite J. Hazard. Mater., 184, 164-169, (2010).

Slejško, F.L., “Adsorption Technology” , Marcel Dekker, New York, (1985).

Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., Nature, 442, 282–286. (2006).

Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y. ve diğeri, Carbon 45 (7), 1558, (2008).

Suzuki, M., “Adsorption Engineering” , Elsevier, Amsterdam, (1990).

Talarposhti, A.M., Donnelly, T. and Anderson, G.K., “Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor”, Water Research, 35 (2), 425-432, (2001).

Turksoy, R., Terzioğlu, G., Yalcin, İ.E. , Turksoy Terzioğlu, O. and Demir, G., “Removal of heavy metals from textile industry wastewater” Frontiers in Life Sciences and Related Technologies, 44-50, (2021).

Uzal, N., Yılmaz, L., and Yetis, U., “İndigo boyama atıklarının ön arıtımı: kimyasal çöktürme ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırılması”, 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 429-437, (2005).

Vuluga, D., Thomassin, J.M., Molenberg, I., Huynen, I., Gilbert, B., Jerome, C., Alexandre, M. and Detrembleur, C., Chem. Commun., 47, 2544–2546, (2011).

Wang, C., Boithias, L., Ning, Z., Han, Y., Sauvage, S., Sánchez-pérez, J., Kuramochi, K., and Hatano, R., "Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale", Agricultural Water Management, 180, 205–211, (2017).

Wang, C., Li, J., Wang, L., Sun, X. and Huang, J., "Adsorption of dye from wastewater by zeolites synthesized", from fly ash: kinetic and equilibrium studies Chinese J. Chem. Eng., 17, 513-521, (2009).

Wang, S. and Ariyanto E., "Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite" J. Colloid Interf. Sci., 314, 25-31, (2007).

Wang, S. and Peng, Y., "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment", review Chem. Eng. J., 156, 11-24, (2010).

Wang, S. and Zhu, Z.H., "Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution" J. Hazard. Mater., B136, 946-952, (2006).

Wang, X., Bai, H., Yao, Z., Liu, A. and Shi, G., J. Mater. Chem., 20, 9032–9036, (2010).

Wang, X., Zhi, L. and Müllen, K. Nano Lett 8 (1), 323, (2008).

Wang, X.S., Zhou, Y., Jiang, Y. and Sun, C., "The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products" J. Hazard. Mater., 157, 374-385, (2008).

Weber, T. W., and Chakravorti, R. K., "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers", AIChE Journal, 20 (2), 228-238, (1974).

Wu, J., Pisula, W. and Mullen, K. Chem Rev 107 (3), 718, (2007).

Yang, H., Zhang, Q., Shan, C., Li, F., Han, D. and Niu, L., Langmuir, 26, 6708–6712, (2010).

Yao, C.C. Chinese Journal Of Chemical Engineering, Chemical Industry Press CO LTD, volume: 12 (2), 297–301, (2004).

Yoonessi, M. and Gaier, J.R., ACS Nano, 4, 7211–7220, (2010).

Zacharia, R., Ulbricht, H. and Hertel, T., Phys. Rev. B, 69, 155406, (2004).

Zaheer, Z., Al-asfar, A., and Sha, E., "Adsorption of methyl red on biogenic Ag @Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms", *Journal of Molecular Liquids*, 283, 287–298, (2019).

Zhang, X., Wang, Y., You, Y.T., Meng, H., Zhang, J.H. and Xu, X.X., "Preparation performance and adsorption activity of TiO₂ nanoparticles entrapped PVDF hybrid membranes", 263, 660-665, (2012).

Zhao, X.H., Li, J., Mu, S.Y., He, W., Zhang, D., Wu, X., Wang, C.Y. and Zeng, H.H., "Efficient removal of mercury ions with MoS₂-nanosheet-decorated PVDF composite adsorption membrane", 171, 55-70 (2021).

Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B. and Zoubir, D., "Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide", *Chem. Eng. J.*, 136, 295-305, (2008).