



**GRAFEN TEMELLİ POLİMERİK ADSORBAN ÜRETİMİ VE ATIK
SULARDAN BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASI**

Koray BİNİCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Koray BİNİCİ

29/04/2024

GRAFEN TEMELLİ POLİMERİK ADSORBAN ÜRETİMİ VE ATIK SULARDAN
BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Koray BİNİCİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2024

ÖZET

Bu çalışmada grafen temelli polimerik adsorban üretimi amaçlanmış olup sentez aşamasında grafen oksit, polivinil alkol ve sodyum silikat kullanılmıştır. Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla pH, sıcaklık, dozaj ve zaman aralığı çalışmaları ayrı ayrı yapılmış ve bu parametreler için pH 4, 308K sıcaklıkta, 90 dakika temas süresi ve 125 mg adsorban miktarının Rodamin B boya giderimi için en uygun sonuçlar esas alınarak % 97 oranında bir boya giderim verimi elde edilmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulandığında, Langmuir izotermine uygun olarak sentez ürünün, Rodamin B boyar maddesinin sulu çözeltisinde renk giderimi için bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Adsorpsiyon termodinamiği çalışması sonuçları incelendiğinde, sentez ürünün adsorpsiyonunun negatif Gibbs serbest enerji değişimine, negatif adsorpsiyon entalpi ve entropisine sahip olduğu ve fiziksel adsorpsiyon özellikleri taşıdığı belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Adsorban, polimer, nano kompozit, grafen, polivinil alkol, izoterm, silikat
Sayfa Adedi : 88
Danışman : Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

PRODUCTION OF GRAPHENE BASED POLYMERIC ADSORBENT AND
REMOVAL OF DYES FROM WASTEWATER

(M. Sc. Thesis)

Koray BİNİCİ

GAZİ ÜNİVERSİTİ

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2024

ABSTRACT

In this study, it was aimed to produce graphene-based polymeric adsorbent and graphene oxide, polyvinyl alcohol and sodium silicate were used in the synthesis phase. In order to determine the optimum conditions, pH, temperature, dosage and time interval studies were carried out separately and for these parameters, pH 4, 308K temperature, 90 minutes contact time and 125 mg adsorbent amount were based on the most suitable results for Rhodamine B dye removal, resulting in a removal rate of 97% efficiency. When the data obtained in the study was applied to the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models, it was seen that the synthesis product, in accordance with the Langmuir isotherm, could be used as an adsorbent for color removal in the aqueous solution of Rhodamine B dyestuff. When the results of the adsorption thermodynamics study were examined, it was determined that the adsorption of the synthesis product had negative Gibbs free energy change, negative adsorption enthalpy and entropy and it had physical adsorption properties.

Science Code : 20102
Key Words : Adsorbent, polymer, nano compozite, graphen, polyvinyl alcohol, izoterm, silicate
Page Number : 88
Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca desteğini, tecrübesini ve donanımını benden hiç esirgemeyen, beni daima yüreklendiren, başarıma olan inancını her an hissettiren, tezimi tamamlamam için beni motive eden, değerli danışmanım Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a, desteğini esirgemeyen Zeynep SAY'a, her anımda yanımda olan, gösterdiği anlayışla ve sağladığı destekle hayatımı kolaylaştıran eşim Başak ÇANDIR BİNİCİ'ye sonsuz teşekkürlerimle...



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON	3
2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	3
2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	5
2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	5
2.3.1. Adsorbanın yüzey alanı	6
2.3.2. Adsorbatın çözünürlüğü	6
2.3.3. Temas süresi	7
2.3.4. Sıcaklık	7
2.3.5. Çözelti pH'sı.....	8
2.3.6. Dozaj miktarı	9
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.4.1. Langmuir izotermi	10
2.4.2. Freundlich izotermi.....	11
2.4.3. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	12
2.4.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	13

3. ADSORBAN MALZEMELER	15
3.1. Adsorbanların Özellikleri.....	15
3.2. Doğal İnorganik Adsorbanlar.....	16
3.2.1. Zeolit mineralleri	16
3.2.2. Kil mineralleri.....	18
3.3. Doğal Organik Adsorbanlar	18
3.3.1. Canlı organik adsorbanlar.....	18
3.3.2. Cansız organik adsorbanlar	19
3.4. Yapay Adsorbanlar.....	20
3.4.1. Aktif karbon.....	20
3.4.2. Silika jel.....	22
3.4.3. Aktif alümina	22
3.4.4. Uçucu kül.....	23
3.5. Reçineler	23
3.6. Polimerler.....	24
3.7. Sudan Boyar Madde Gideriminde Adsorban Olarak Kullanılan Malzemeler	24
3.7.1. Manyetik adsorbanlar	25
3.7.2. Eş zamanlı adsorpsiyon	26
4. TEZ ÇALIŞMASINDA ADSORBAN YAPIMINDA KULLANILAN MALZEMELER.....	27
4.1. Polivinil Alkol (PVA)	27
4.2. Sodyum Silikat	28
4.2.1. Sodyum silikatların kullanım alanları.....	29
5. GRAFEN	31
5.1. Grafen Oksit (GO).....	31
5.1.1. GO sentez yöntemleri	32

	Sayfa
5.1.2. Literatürde grafen/grafen oksit tabanlı adsorban çalışmaları	37
5.1.3. GO kullanım alanları	42
6. POLİMERİK ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU	45
6.1. XRD (X Işını) Spektroskopisi ile Kristal Yapı Analizi	45
6.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	47
6.3. UV-GB Spektroskopisi	48
6.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Görüntüleme Yöntemi	50
7. DENEYSEL METOT.....	53
7.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar	53
7.2. Adsorbanların Hazırlanması.....	56
7.3. XRD Analizi Sonuçları	58
7.4. FTIR Analizi Sonuçları	59
7.5. UV-GB Spektrofotometre Analizi Sonuçları	60
7.6. SEM Analizi Sonuçları	61
8. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	63
8.1. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	63
8.2. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ...	65
8.3. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Süresi Etkisi	67
8.4. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı (Dozaj) Etkisi.....	68
9. ARAŞTIRMA BULGULARI	71
9.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	71
10. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	75
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ	88

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	5
Çizelge 6.3. Adsorpsiyon ölçümlerindeki terim ve semboller.....	49
Çizelge 8.1. Çalışmada seçilen faktör ve seviyeler.....	63
Çizelge 8.2. pH çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları	64
Çizelge 8.3. Sıcaklık çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları	65
Çizelge 8.4. Adsorpsiyon Süresi Etkisi çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları ...	67
Çizelge 8.5. Adsorban miktarı (dozaj) etkisi çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları	68
Çizelge 9.1. İzoterm verilerine ait denge verileri	71

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.2. Yüksek simetrik polihedronlardan oluşan zeolit yapısı.....	17
Şekil 4.1. Polivinil alkolün kimyasal yapısı.....	28
Şekil 5.1. Grafen sentez yöntemleri.....	33
Şekil 5.2. Modifiye Hummers yönteminde kullanılan kimyasallar	35
Şekil 5.3. Modifiye Hummers Yöntemi gereklilikleri	36
Şekil 5.4. Hummers yöntemi ile değiştirilmiş grafitten GO üretimi.....	36
Şekil 6.1. Bragg Yasası: $2d \sin\theta = n \lambda$	46
Şekil 6.2. FTIR spektromenin şematik görüntüsü	48
Şekil 6.3. UV/GB spektrometre şematik görüntüsü.....	50
Şekil 6.4. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görüntüsü	52
Şekil 7.1. Grafen oksit kimyasal yapısı (A), Rodamin B molekül yapısı (B), polivinil alkol kimyasal yapısı (C)	53
Şekil 7.2. Şematik deney gösterimi.....	57
Şekil 7.3. Grafen oksite ait XRD difraktogramı (A).....	58
Şekil 7.3. Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen ürüne ait XRD difraktogramı (B)	59
Şekil 7.4. Grafen oksite ait FTIR spektrumu (A), Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen ürüne ait FTIR spektrumu (B).....	60
Şekil 7.6. Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen hibrit ürüne ait SEM görüntüsü 20.0 μm (A).....	61
Şekil 7.6. Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen hibrit ürüne ait SEM görüntüsü 3.00 μm (B).....	62
Şekil 8.1. Rodamin B'nin GO/PVA/silikat üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	64
Şekil 8.2. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ..	66
Şekil 8.3. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat üzerine adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi	67
Şekil 8.4. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat üzerine adsorpsiyonuna adsorban miktarının (dozaj) etkisi.....	69

Şekil	Sayfa
Şekil 9.1. Denge verilerine göre Freundlich izotermi.....	71
Şekil 9.2. Denge verilerine göre Langmuir izotermi	72



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 7.1. UV/GB spektrometre cihazı	54
Resim 7.2. FTIR spektroskopisi cihazı	54
Resim 7.3. XRD spektroskopisi cihazı	55
Resim 7.4. SEM görüntüleme cihazı	56
Resim 8.1. pH çalışması.....	65
Resim 8.2. Sıcaklık çalışması	66
Resim 8.3. Adsorpsiyon süresi çalışması.....	68
Resim 8.4. Adsorban miktarı (dozaj) çalışması	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

(A)	Absorbans
Å	Angström
C	Celcius
λ	Dalgaboyu
°	Derece
π	Elektron Konfügrasyonu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
T	Geçirgenlik
R	İdeal Gaz Sabiti
CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
w/w	Kütlece Yüzde
MΩ	Mega Ohm
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
T, K	Mutlak Sıcaklık, Kelvin
ε	Polanyi Potansiyeli

Kısaltmalar

Açıklamalar

BPA	Bisfenol A
cm	Santimetre
ED	Etilendiamin
FGS	Fonksiyonelleştirilmiş Grafen Oksit
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
G	Grafen
g	Gram
GO	Grafen Oksit

Kısaltmalar	Açıklamalar
kJ	Kilo Joule
L	Litre
log	Logaritma
meq	Miliekivalan
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
N	Suya Dayanımsız
NFG	Doğal Pul Grafit
nm	Nanometre
ppm	Milyonda Bir
PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinil Alkol
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
UV-GB	Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
WS	Su Geçirmez
X-RAY	X Işını
XRD	X-Işını Difraktometresi
µm	Mikrometre

1. GİRİŞ

Günümüzde, nanoteknoloji, tekstil endüstrisi için ilgi çekici bir teknolojik alt yapı sunarak çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip farklı nanomalzemelerin hazırlanması yanısıra, yapılan ar-ge çalışmaları neticesinde özellikle tekstil sektörüne yönelik geliştirilen ürünleri de kapsamaktadır. Tekstil boyalarının kirletici yükleri ve atık sularının çevreye vermiş oldukları zararlı etkiler nedeniyle kullanılan tekstil boyalarının adsorbanlar yardımıyla giderilme çalışmaları, geliştirilen polimerik nanokompozit malzemeler ile hız kazanmaya başlamış ve sektör içinde önemli bir rol oynadıkları anlaşılmıştır.

Polimerler, yapılarında kullanılan nanodolgu örnekleri arasında killer, organik maddeler, inorganik maddeler ve karbon nano yapılar bulunmaktadır. Karbon nanodolgu sınıfına ait olan grafen oksit (GO), termal stabilitesi ve düşük ağırlığı nedeniyle dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. GO, üstün mekanik mukavemet, küçük boyut, geniş yüzey alanı ve optik özellikleri nedeniyle nanokompozit üretiminde büyük bir öneme sahiptir.

Grafen oksit yüzeyinde heterojen olarak dağılmış bol miktarda oksijenli fonksiyonel grup içermesi nedeniyle, ileri fiziksel ve kimyasal modifikasyonlara karşı uygun bir madde olarak dikkati çeker [1]. Burada asıl zorluk, polimerik matris içinde grafenin iyi bir dağılımını sağlamak ve güçlü arayüzey etkileşimine uygun bir yöntem tercih etmektir. İç van der Waals etkileşimleri nedeniyle, grafen ve grafen türevleri genellikle kolaylıkla yeniden topaklaşır (agrega olur) ve; bu duruma dispersiyonu ve tabakalarına ayrılmayı zorlaştırır. Bu nedenle grafen ve grafen türevlerinin polimer matrisine dahil edilmeden önce uygun bir çözücü içinde dağıtılması gerekir [2-5]. Örneğin, grafen oksit (GO) suda iyi bir şekilde dağılabildiğinden, dispersiyonu kolaylaştıran hidroksil grupları nedeniyle polivinil alkol (PVA) gibi hidrofilik polimerin kullanıldığı pek çok araştırmaya konu olmuştur. Hidroksil bakımından zengin, suda kolayca çözünen, biyolojik olarak uyumlu ve toksik olmayan bir polimer olan PVA, yakıt hücrelerinde, ilaç dağıtımında, fonksiyonel membranlarda, kaplama malzemelerinde, tekstil haşılmasında ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen (GO), PVA'da molekül seviyesinde iyi bir şekilde dağıldığından, mekanik özellikleri, termal stabilitesi ve elektriksel iletkenliği gibi çeşitli özelliklerinde dikkate değer iyileşmeler sağlar [6-21].

Yürütülen tez çalışması kapsamında polivinil alkol ve sodyum silikat matrisinde grafen oksitin yer aldığı bir adsorban hazırlanarak boya gideriminde hibrit bir adsorban olarak kullanımı amaçlanmıştır. Hazırlanan malzeme ile yürütülen optimizasyon çalışmalarında pH, sıcaklık, zaman ve dozaj parametreleri araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozit malzemenin karakterizasyon çalışmaları FTIR, XRD, UV-GB spektroskopik yöntemleri ve SEM görüntüleme tekniği ile gerçekleştirilmiştir.



2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir malzemenin yüzeyinde başka bir maddenin tutulma sürecini ifade eder. Adsorban, adsorpsiyonun gerçekleştiği katı maddedir. Adsorbat, bu katı yüzey üzerine adsorplanan maddeyi temsil eder. Desorpsiyon ise, adsorban üzerinde tutulan adsorbatın geri salınması veya serbest bırakılması sürecini ifade eder. Bu işlem, adsorbatın yüzeyden çıkarılması anlamına gelir. Adsorpsiyon süreci, adsorbatın katı yüzeyindeki atomları ve molekülleri ile adsorbatın arasında gerçekleşen fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucunda gerçekleşir. Adsorbat, katı yüzey üzerindeki kimyasal veya fiziksel etkileşimler nedeniyle yüzeyde yoğunlaşır. Bu tür etkileşim kuvvetleri, van der Waals kuvvetleri, elektrostatik etkileşimler, kimyasal bağlar veya kapiler etkiler gibi farklı mekanizmalarla gerçekleşebilir.

Adsorpsiyon, birçok endüstriyel uygulama için önemli bir rol oynar. Örnek olarak gazların katı adsorbanlar üzerinde depolanması (örneğin, kömür veya zeolit kullanarak doğalgaz depolama), sıvıların yüzeylerdeki kirleticileri çıkarması (örneğin, aktif karbonla su arıtma), kimyasal reaksiyonların hızlandırılması veya katalizörlerin aktivasyonu sayılabilir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri sıklıkla sırasıyla birbirini takip eden işlemlerdir. Adsorpsiyon sırasında, adsorbat, adsorban yüzeyinde yoğunlaşır ve takip eden süreçte desorpsiyonla adsorbat geri salınır. Bu tür süreçler, özellikle gaz veya sıvı fazından bir bileşenin ayrılması veya saflaştırılması gereken uygulamalarda kullanılır.

Adsorbat ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasındaki zayıf van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimler aracılığıyla gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Bu tür bir süreçte, kimyasal bağ oluşmaz ve elektron alışverişi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyonun bazı özellikleri aşağıdaki gibidir.

(i) Geri dönüşümlü adsorpsiyon: Adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki zayıf etkileşimler sonucu meydana gelir. Bu etkileşimler geri dönüşümlüdür, yani adsorbat molekülleri kolayca serbest bırakılabilir ve adsorpsiyon işlemi tersine çevrilebilir. (ii) Enerji gereksinimi: Fiziksel adsorpsiyon işlemi sırasında çok düşük enerji gerektirir. Bu nedenle, adsorpsiyon olayı genellikle düşük sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleşir. (iii) Kovalent bağ oluşmaz: Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorbat ile adsorban arasında kovalent bağ oluşmaz. Bu etkileşimler, yüzey aktif bölgelerdeki zayıf kuvvetlerle sınırlıdır. (iv) Tanecikler hareketlidir: Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorbat tanecikleri, adsorban yüzeyine tutunurken hareket halindedirler. Bu, adsorbatın yüzeyde rastgele hareket ettiği ve kolayca serbest bırakılabildiği anlamına gelir. (v) Hızlı gerçekleşir: Fiziksel adsorpsiyon, kısa süreler içinde gerçekleşebilir çünkü adsorbat tanecikleri kolayca yüzeye tutunabilir ve serbest bırakılabilir. Fiziksel adsorpsiyon, özellikle gazların katı yüzeylere adsorpsiyonu gibi birçok uygulamada önemlidir. Bu tür adsorpsiyon, gazların depolanması, gazların ayrılması ve yüzey kimyası ile ilgili birçok süreçte etkili bir rol oynar [22].

Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve dipol-dipol etkileşimleri gibi zayıf fiziksel etkileşimler nedeniyle gerçekleştiğinden, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri genellikle aynı anda gerçekleşir. Bu süreçler, adsorbatın yüzeye tutunması ve yüzeyden serbest bırakılması arasında sürekli bir denge durumu oluşturur. Bu denge durumu, adsorbatın yüzeydeki yoğunluğunu etkiler ve adsorpsiyon hızını yavaşlatır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında adsorbat molekülleri yüzeye zayıf şekilde bağlandığı için adsorpsiyon işlemi düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve adsorpsiyon entalpisi negatiftir (yaklaşık -20 kJ mol^{-1} gibi). Bu, adsorpsiyon işleminin enerji açığa çıkardığını gösterir. Fiziksel adsorpsiyonün önemli bir özelliği, adsorpsiyonun tersinir olmasıdır. Yani, adsorbatlar kolayca serbest bırakılabilir ve adsorban yüzeyinden çıkarılabilir. Bu, adsorbanın rejenerasyonu için avantajlıdır, zira adsorban tekrar kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda, bu özellik adsorbanın sık sık yeniden kullanılabilmesi esnasında maliyet tasarrufu sağladığı için avantajlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, gazların depolanması, ayrılması, su arıtma, gaz adsorpsiyonlu soğutma sistemleri ve kimyasal işlemlerde temizleme süreçlerinde kullanılır. Bu tür uygulamalarda, adsorpsiyonun tersinir olması ve adsorbanın rejenerasyonu büyük bir avantaj sağlar [23].

2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyinde adsorplanan taneciklerin, yüzeydeki atomlarla kimyasal bağlar kurarak yüzeye bağlandığı bir adsorpsiyon türüdür. Oluşan bağlar, fiziksel adsorpsiyon bağlarına kıyasla çok daha güçlüdür. Genellikle adsorbatlar yüzeyde ince bir tabaka oluşturur ve bu moleküller yüzeyde hareket etmez. Adsorbanın yüzeyinin büyük bir kısmı mono moleküler tabakalarla kaplandığı için adsorpsiyon gücü tükenerek yüzey doygunluğa ulaşır. Kimyasal adsorpsiyon, nadiren geri dönüşümlü bir süreç olarak bilinir zira, oluşturulan kimyasal bağlar genellikle geri yönde kırılmaz. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak sıcaklık yükselmesi ile azalırken, kimyasal adsorpsiyonun endotermik ve ekzotermik olması ve aynı zamanda aktivasyon enerjisinin sıcaklık değerlerinin artmasıyla değişkenlik gösterebilmesi karakteristik özelliğidir [24].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında farklı özellikler bulunmaktadır. Bu farklar Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [25]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısı buharlaşma gizli ısısından küçüktür.	Adsorpsiyon ısı buharlaşma gizli ısısından büyüktür.
Tek veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Hızlı, tersinir ve aktiflenmiştir.	Yavaş, tersinmez ve aktiflenmemiştir.
Seçiciliği yoktur.	Yüksek derecede seçicidir.
Düşük sıcaklıkta etkilidir	Geniş sıcaklık aralığında olabilir.
Bağ kuvvetleri moleküller arasındadır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir.

2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon, karmaşık bir süreç olup birçok faktör bu sürece etki eder. Endüstriyel uygulamalarda ve laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen araştırmalarda adsorban seçimi ile sonrasında seçilen adsorbanın en elverişli çalışma koşullarının tespit edilmesi için adsorpsiyon işleminde etkili olan değişkenlerin bilinmesi önem arz etmektedir. Bu parametreler genel olarak adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir ve bu sınıflandırmalar adsorpsiyon sürecini anlamak ve optimize etmek için kritik değişkenler olarak kabul edilebilir.

2.3.1. Adsorbanın yüzey alanı

Madde yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, maksimum adsorpsiyon ile adsorbana has yüzey alanı arasında bir orantı (doğru) bulunmaktadır. Bu spesifik yüzey alanına aktif yüzey alan denir ve adsorpsiyonda kullanılan toplam alanı temsil eder. Dolayısıyla, gözenek hacmi fazla ve tanecik yapısı yüksek olan adsorbanların genellikle adsorpsiyon kapasitesi de yüksektir.

Gözenek yapısı bulunmayan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin, parçacık çapı ile ters orantılı olduğu düşünülebilir. Fakat gözenek yapısı çok olan adsorbanlarda, adsorpsiyon kapasitesi parçacık çapından bağılı olmaksızın süreç ilerler. Bu nedenle, adsorbanın birim alanında bulunan taneciklerin ve gözeneklerin sayısının fazla olması, adsorplanan madde miktarında artışa neden olur.

Adsorbanın yüzey alanını belirlemek yerine, adsorbanın birim ağırlığına karşı adsorpladığı miktar kullanımı tercih edilen bir husustur. Diğer taraftan adsorbana ait yüzey alanındaki artış, birim zamandaki adsorplanan madde miktarının da artmasına neden olmaktadır.. Bu özellik, adsorbanın performansını değerlendirirken ve uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılmasını sağlamak için önemlidir.

2.3.2. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli etmenlerden biri de adsorbatın çözünürlüğüdür. Çözeltide içerisindeki madde ile adsorpsiyon kinetiği (hızı) arasında genellikle ters bir ilişki vardır ve bu durum Lundelius Kuralı olarak adlandırılır. Lundelius Kuralı'na göre, çözeltideki çözünürlük arttıkça, adsorbatın çözeltiden çekilmesi zorlaşır ve adsorpsiyon kapasitesi azalır.

Bu kurala istinaden, organik yapılu bazı bileşiklerdeki zincir uzunluğunun artması, dolayısıyla zincire bağlanacak karbon atomlarının sayısının artmasıyla sonuçlanır ve bu durum çözünürlüğü azaltır. Bu da adsorpsiyon işlemi pozitif yönde etkiler. Oluşan bu durum Traube Kuralı ile izah edilmektedir. Kısaca, Alman bilim insanının adıyla anılan bu kural, organik yapıda yer alan CH_2 - gruplarının artışıyla birlikte kapileri aktif organik moleküllerden kaynaklı yüzey gerilimi arasındaki ilişkiyi izah eder. Bununla birlikte

karbon atomları sayısındaki belirgin bir artış, molekül büyüklüğünün de artmasına neden olur. Bu durumda, molekül içindeki boyutsal yapılar adsorban yapısından büyük olabilir ve bu da adsorpsiyon işleminde azalmaya neden olabilir.

Sonuç olarak, adsorbatın çözünürlüğü ve moleküler özellikleri, adsorpsiyon sürecini büyük ölçüde etkileyen önemli faktörlerdir [26].

2.3.3. Temas süresi

Adsorban maddenin sıvı formdaki bir madde (veya çözünmüş haldeki katı madde) tarafından hızlı bir şekilde çevrelenmesi ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi söz konusudur. Adsorban, çözelti ile ilk temas anında adsorpsiyon hızının oldukça yüksek olduğu bir durumda etkileşir.

Adsorpsiyon hızının zaman içinde azalması, başlangıçta hızlı bir adsorpsiyonun ardından bir doygunluğa ulaşıldığını ve artık aynı hızda adsorpsiyonun gerçekleşmediğini gösterir. Bu durum, adsorbanın yüzeyine adsorplanmış olan madde miktarının zamanla doygunluğa ulaşmasıyla ilgilidir. Başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon, adsorpsiyonda gerekli olan ve yüzey enerjisi ortalama yüzey enerjisinin üzerinde bulunan aktif site sayısının fazla olması dolayısıyla sıvı moleküllerin hızla adsorban yüzeyine bağlanması ile açıklanabilir.

Süre ilerledikçe adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine tutunma noktalarının doygunluğa yaklaşması veya adsorban yüzeyinin zamanla doymaya gelmesi nedeniyle adsorpsiyon hızı azaldığı için adsorbanın sıvı formdaki maddeyi adsorplama kapasitesinin sınırlı olduğunu ve belirli bir doygunluk noktasına ulaşıldığını gösterir.

Bu adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın adsorban yüzeyine tutunma sürecinin zaman içindeki gelişimini ve doygunluğa ulaşma noktasını anlamak için önemlidir.

2.3.4. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon işlemindeki hız ve miktar gibi parametreleri etkileyen (değiştirilen) önemli bir faktördür. Sıcaklığa ait değişikliklerin adsorpsiyon üzerindeki etkileri iki ana faktöre dayanır. Bunlardan birincisi difüzyon oranının artışıdır. Sıcaklığın yükselmesi,

çözeltinin yoğunluğundaki değişimler nedeniyle adsorbata ait moleküllerin adsorbanın gözenek yapılarına doğru yüzey sınır tabakasından difüzyon oranında bir artışa neden olabilir. Daha yüksek sıcaklıklar, adsorbatın yüzeyle etkileşime girmesi ve gözeneklere ulaşma hızını artırabilir ve bu durum adsorpsiyon hızının genellikle artmasına neden olur. İkinci olarak denge kapasitesindeki değişimdir. Sıcaklık değişiklikleri, adsorpsiyon işleminin denge kapasitesini etkileyebilir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olması durumuna bağlı olarak, sıcaklık artışı adsorplanan madde miktarını farklı şekillerde etkiler. Ekzotermik adsorpsiyon durumunda sıcaklık artışı, adsorpsiyonun tersine çevrilebileceği veya azalabileceği bir duruma neden olabilir. Endotermik adsorpsiyon durumunda ise sıcaklık artışı adsorplanan madde miktarını genellikle artırır. Sonuç olarak, adsorpsiyon sürecinde sıcaklığın etkisi, sistem ve koşullara bağlı olarak değişebilir. Bu etkilerin anlaşılması, adsorpsiyon işlemlerinin optimize edilmesi ve kontrol edilmesi açısından önemlidir [27].

2.3.5. Çözelti pH'sı

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları, adsorpsiyona ait verimi etkileyen önemli faktörlerdir. Bu iyonlar, çeşitli pH değerlerinde adsorpsiyon sürecine katılırlar. Asidik ve bazik koşullar altında farklı davranış sergilerler.

Asidik bir ortamda, çözeltilerde yüksek miktarda H^+ iyonu bulunur. Adsorban yüzeyi pozitif yüklü H^+ iyonları tarafından kaplanır. Bu durum, negatif yüklü (anyon) adsorbatların adsorban üzerine tutunmasını artırır. Yani, ortamın asidik olması, anyonik adsorbatların adsorban yüzeyine daha güçlü bir şekilde bağlanmasını teşvik eder.

Bazik bir ortamda, çözeltilerde yüksek miktarda OH^- iyonu bulunur. Adsorban yüzeyi negatif yüklü OH^- iyonlarıyla kaplanır. Bu durum, pozitif yüklü (katyon) adsorbatların adsorban üzerine tutunmasını artırır. Yani, ortamın bazik olması, katyonik adsorbatların adsorban yüzeyine daha güçlü bir şekilde bağlanmasını teşvik eder.

Bu pH bağımlı etkiler, özellikle su arıtma uygulamalarında organik kirleticilerin uzaklaştırılması esnasından önemlidir. Genellikle, organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması, çözeltinin asidik koşullara doğru kaymasına bağlı olarak artar. pH değeri

düştükçe, H^+ iyonları tarafından kaplanan adsorban yüzeyi, negatif yüklü kirleticilerin adsorpsiyonunu kolaylaştırır [28].

2.3.6. Dozaj miktarı

Adsorplama miktarı ve hızı, çözeltinin içinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Farklı derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarının değişmesi, adsorban tarafından adsorblanan molekül miktarını da etkiler. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içindeki adsorbat miktarı azaldığından, adsorpsiyonun da yavaşlaması beklenir.

Başlangıç derişiminin etkisi, kullanılan adsorban ve adsorbat türlerine bağlı olarak değişebilir. Örneğin, yüksek adsorbat derişimi (örneğin yüksek metal derişimleri) genellikle adsorpsiyon incelemesi için uygun değildir. Genel olarak, metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri, sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalma eğilimindedir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin doygunluğa ulaşması ve adsorban yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin yarışmaya başlaması ile açıklanabilir.

Bu nedenle, adsorpsiyon çalışmalarında derişim, adsorbat ve adsorban özellikleri göz önüne alınmalıdır. Optimal adsorpsiyon koşullarını belirlemek için farklı derişim değerlerinin etkisi üzerine yapılan deneysel çalışmalar, prosesin daha iyi anlaşılmasına ve optimize edilmesine yardımcı olabilir [29].

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, bir denge olayıdır ve bu denge sırasında adsorplanan madde miktarı, gaz adsorbanlar için denge basıncı ve sıcaklıkla ilişkilidir. Karışım ya da çözeltilerde ise, bir miktar adsorban ile etkileşime girdiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyinde dengeye ulaşana kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan malzemenin çözeltideki derişimi sabitlenir. Tipik olarak, belirli bir sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı, derişimin bir fonksiyonu olarak gösterilir.

Sabit sıcaklık ve denge durumundaki çözeltilerde, çözeltinin derişimine bağlı olarak bir birim adsorplayıcı ağırlığındaki adsorplanan madde miktarının sayısal değerleri belirlenir

ve bu, adsorpsiyon izoterminin fonksiyonel sonuçlarını sağlar. Bu tür deneysel çalışmalar, adsorpsiyonun özelliklerini anlamak ve optimize etmek için önemlidir.

2.4.1. Langmuir izotermi

Teorik olarak geliştirilmiş ilk adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterm eşitliğidir ve birçok uygulama alanına sahiptir. Bu izoterm, adsorpsiyonun teorik modellenmesi için önemli bir araçtır. Langmuir izoterm eşitliği, özellikle klasik fiziksel adsorpsiyon durumlarını ve yüzey reaksiyonlarını açıklamak için idealdir.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon sürecini matematiksel olarak ifade eden ve adsorbatın bir yüzey üzerinde belirli sayıda bağlanma noktasına (aktif siteye) sahip olduğunu varsayan bir teorik modeldir. Bu model, izotermal koşullarda homojen bir yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon için geçerlidir.

Çözelti fazındaki adsorpsiyon için doğrusal Irving Langmuir tarafından geliştirildiği sırasıyla Eş. 2.1 ve Eş. 2.2'de ifade edilen modele göre aşağıdaki hipotezler önem kazanmıştır.

- Belirli bir yapıya ait atom, molekül ya da iyonların yüzeydeki adsorpsiyonu seçili aktif merkez alanlarında gerçekleşir,
- Merkezde bulunan her bir aktif yapıya sadece bir adsorbat türünde tutunma gerçekleşir,
- Adsorplanan her bir türdeki enerji pozisyonu komşu merkezlerdeki boş veya doldurulmuş olmasının etkisi olmaksızın yüzeyde yer alan tüm merkezlerde aynı durumdadır. Bu nedenle Langmuir izoterm modelinde yüzey yapısının tamamen pürüzsüz ve aynı olduğu düşünülebilir ve adsorplanan türler arasındaki yakınsal etkileşimler göz ardı edilir.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

Burada:

q_e , denge durumunda adsorbanın birim miktarı tarafında adsorplanan madde miktarını (mg/g),

C_e , adsorbatın denge derişimini,

K , Langmuir sabiti (L/mg) olarak adlandırılan adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir parametreyi, q_m , tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) temsil eder.

Langmuir izoterm modeli, homojen bir yüzey varsayımına dayanır, ancak çoğu adsorpsiyon süreci enerji açısından ideal homojen yüzeylerde gerçekleşmez. Bu nedenle, elde edilen K değerlerinin bazı durumlarda gerçek sistemle uyumsuz olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Yüzeyin farklılık göstermesi nedeniyle gerçekleşen sapmalar, adsorbat-adsorban arasındaki etkileşimler ile dengelenebilir. Langmuir modeli ile uyumlu doğrusal grafiklere yukarıda bahsedilen sınır durumlar gerçekleştiğinde elde edilebilir. Bundan dolayı, Langmuir izotermi ve diferansiyel adsorpsiyon entalpisi ölçümleri birlikte kullanılarak, elde edilen sonuçların daha kapsamlı bir değerlendirilmesi yapılabilir [30].

2.4.2. Freundlich izotermi

Eş. 2.3'te verilen Freundlich ifadesi üstel bir denklemdir ve bu nedenle adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorban yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunun da arttığını varsayar. Teorik olarak bu ifadeyi kullanarak sonsuz miktarda adsorpsiyon meydana gelebilir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Burada,

C_e boya derişimi (mg/L), K_F Freundlich sabiti ve kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir.

1/n heterojenlik faktörüdür ve dolayısıyla Freundlich izotermi heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılabilir. Uygun adsorpsiyon için 1/n değeri 0 ile 1 arasında olmalıdır.

Freundlich denklemi, orta seviyeli konsantrasyon aralıklarında Langmuir denklemiyle iyi uyum sağlar ancak Langmuir ifadesinin aksine, düşük yüzey kaplamasında doğrusal izoterme (Henry Yasası) indirgenmez. Bu teorilerin her ikisi de, geniş bir konsantrasyon aralığındaki denge verilerinin tek bir sabit seti ile uyumlu olmayışı gibi bir dezavantaja sahiptir [31]. K_F ve 1/n sabitlerini belirlemek için, Eş. 2.4'teki doğrusal formu, $\log(q_e)$ 'ye karşı $\log(C_e)$ grafiğini oluşturmak için kullanılabilir.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2.4)$$

2.4.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich izoterm tipi, adsorbana ait gözenek yapısı, gözeneklerde gerçekleşen adsorpsiyonu inceleyen bir modeldir. Bu model, yüzeydeki enerjinin homojen olmadığını ve adsorpsiyon potansiyelini (kapasitesini) sabit kabul etmez. D-R izoterm parametreleri kullanılarak hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyon prosesinin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyona uygunluğu hakkında bilgi sağlar [32]. Dubinin-Radushkevich izotermi Eş. 2.5 ile ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln q_m - K \epsilon^2 \quad (2.5)$$

q_e : Adsorplanan boya miktarı (mg/g)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

ϵ : Polanyi potansiyelidir

Polanyi potansiyeli (ϵ) ve adsorpsiyon enerjisine bağlı K_D sabiti sırasıyla 2.6 ve 2.7'de verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.6)$$

R: İdeal gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık, K

ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinin eğiminden K_D tespit edilir ve Eş. 2.7 yardımıyla ortalama adsorpsiyon enerjisi E hesaplanır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (2.7)$$

2.4.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi, endüstriyel adsorpsiyon kolonlarının tasarımı için gereklidir. Adsorpsiyon sürecinin doğası, adsorban sisteminin fiziksel veya kimyasal özelliklerine ve aynı zamanda sistem koşullarına bağlı olacaktır. Daha önce birçok araştırmacı, adsorpsiyon sürecine dahil olan mekanizmayı tahmin etmek amacıyla farklı kinetik modelleri kullanmıştır. Bu modeller arasında Lagergren'in yarı birinci derece, yarı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modeli bulunmaktadır. Bu modellerden genellikle adsorpsiyon kinetiği, Lagergren'in yarı birinci derece modeli ile açıklanmıştır [33]. Hali hazırda yalancı ikinci derece model, adsorban adsorbat sistemlerinin çoğu için deneysel verileri iyi temsil etmesi nedeniyle adsorpsiyon sistemleri için yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir.

3. ADSORBAN MALZEMELER

3.1. Adsorbanların Özellikleri

Gözenekli yapıya sahip her katı, adsorban madde olarak kullanımı düşünülebilir ancak sınai alandaki uygulamalarda kullanılacak adsorbanlardan belirli özellikler beklenir. İlk olarak, adsorbanın yüksek yüzey alanına sahip olması tercih edilir, çünkü bu özellik, daha fazla adsorpsiyon aktif sitesi sağlar ve daha etkili bir performansa olanak tanır. Ayrıca, adsorbanın kimyasal ve termal stabilitesi önemlidir, çünkü endüstriyel süreçler genellikle yüksek sıcaklık, basınç ve kimyasal etkileşimleri bir arada içerir.

Seçilen adsorbanın spesifik adsorpsiyon özellikleri de dikkate alınmalıdır. Bu durum, belirli kirleticileri veya hedef molekülleri etkili bir şekilde yakalayabilme yeteneğini kapsamaktadır. Adsorbanın rejenerasyon yeteneği de kritiktir, çünkü birçok endüstriyel uygulama sürekli kullanım gerektirir ve adsorbanın düzenli olarak temizlenmesi veya yeniden kullanılabilir olması önemlidir.

Son olarak, adsorbanın maliyet etkinliği ve çevresel etkileri de göz önünde bulundurulmalıdır. Endüstriyel süreçlerde verimlilikle birlikte ekonomik faktörlerin de dikkate alınması, uzun vadeli sürdürülebilirliği sağlar. Bu nedenle, endüstriyel adsorban seçiminde, spesifik uygulama gereksinimleri ve çevresel faktörler göz önünde bulundurularak dikkatlice bir seçim yapılmalıdır. Endüstriyel alanlarda kullanılması istenen adsorbanda olması gereken başlıca özellikler ise;

- Basit ve makul yöntemlerle çok miktarda üretilebilmesi,
- Sağlam ve tekrar kullanılabilmesi adına geri dönüştürülebilmesi,
- Adsorpsiyon içerisinde çözülmemesi,
- Adsorplama kapasitesi ve seçiciliğinin yüksek olması gelmektedir [34-36].

3.2. Doğal İnorganik Adsorbanlar

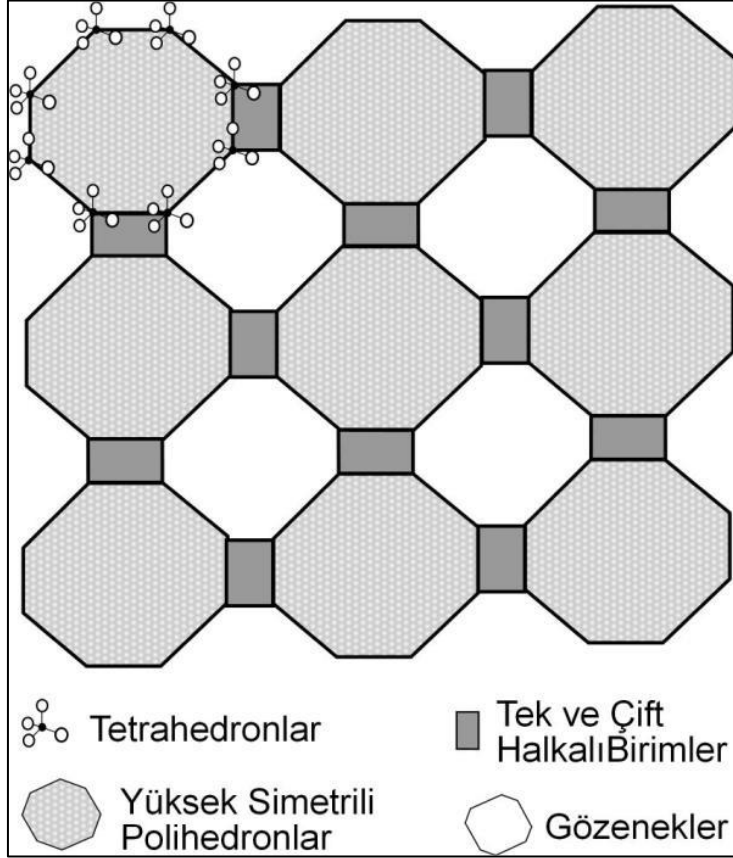
Doğadaki zenginlik, kullanım ve ticari değer açısından özellikle höylandit/klinoptilolit, şabazit ve mordenit tipi zeolitler, smektit ve sepiyolit türü kil mineralleri ile perlit tipi volkanik camlar tarafından temsil edilmektedir.

3.2.1. Zeolit mineralleri

Endüstriyel alanda yirmi birinci yüzyılın hammaddesi olarak düşünülen zeolitler, İsveçli mineralog F.A.F. Cronstedt'in bir bakır madeninde gerçekleştirdiği yeni mineral buluşuyla 1756 yılında başlamıştır. Cronstedt, keşfettiği mineralin ısıtılması durumunda patlaması ve parçacıklara ayrılmasından dolayı etkilenmiş ve bu maddeye eski Yunanca'da "kaynayan taş" anlamındaki "zeolit" adını vermiştir. Bu sayede zeolitler, mineraloji alanında yerini almış ve iki yüz yıl boyunca sadece volkanik porfirlerin gözenek yapılarında bulunan ek mineraller olarak görülmüştür. Bu süre zarfında, yaklaşık 40 farklı zeolit minerali tespit edilmiştir. Ancak, zamanla zeolitlerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda değerli olduğu anlaşılmış ve bu minerallerin önemi giderek artmıştır.

20. Yüzyılın başında, zeolitler ilginç kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle dikkat çekmeye başlamıştır. Kimyacılar, bu özellikleri sayesinde zeolitleri "adsorban" ve "iyon değiştirici" olarak değerlendirmişlerdir. 1920-1935 yılları arasındaki ilk çalışmalar, susuz zeolitlerin kanal çaplarından daha küçük molekülleri adsorplayabileceğini kanıtlamış ve bu özelliğinden dolayı "moleküler elek" olarak isimlendirilmiştir. Ancak, zeolitlerin seçimli gaz ayırma ve yüzey absorpsiyonu için olağanüstü potansiyelleri, 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla ortaya çıkmıştır [37,38]. Bu dönemde, zeolitlerin ilk önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak, volkanik kayaçlardaki zeolit miktarının endüstriyel talepleri karşılamak için yetersiz olması, kimyacıları zeolit sentezi konusunda araştırmaya yöneltmiştir. 1945-1960 yıllarında yapılan büyük çalışmalardan sonra, "moleküler elek" özelliğinden dolayı doğal zeolitlerden çok daha başarılı olan bir zeolit kristali (Linde A) üretilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda, bu zeolitlerin türünün kullanılmasında önemli bir adımdır. Son yıllarda, 3 Å ve 4 Å gözenek çapındaki zeolit-türevi toz moleküler elekler üretilmiş ve bunlar içerik olarak sodyum, potasyum ve kalsiyum yapıları farklılaşmış

zeolitlerdir. Bu çeşitlilik, zeolitlerin giderek genişleyen bir uygulama yelpazesine sahip olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.2. Yüksek simetrlili polihedronlardan oluşan zeolit yapısı [39]

Zeolit mineralleri mikro-gözenekli bir yapıya sahip, adsorplayıcı, iyon değiştirici, moleküler elek ve katalizör olarak kullanımları nedeniyle kullanım alanları oldukça geniştir. Gram başına 3-4 meq'a kadar iyon değişim kapasitesine sahip olan zeolitler oldukça başarılı iyon değiştiricilerden sayılabilir. Ek olarak, doğal zeolitler oldukça ekonomik bir sınai hammadde olarak (sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında) öne çıkar. Bu özellikleri, zeolitlerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılmasını sağlar, bu da onları değerli bir malzeme yapar.

Doğal zeolitlerin yakın zamanda giderek önemli bir endüstriyel hammaddeye evrilmesi, çeşitli kullanım alanlarında adsorpsiyon etkileri dikkate alınarak farklı başlıklar altında toplanabilir [37,38]. Atık yönetimi (radyoaktif yapılı atıkları durdurma; atık suların (arıtılması gibi), baca gazlarının, denize boşaltılan yağ ve petrol türevi zararlı madde

sızıntılarının temizlenmesi/ayrıştırılması, oksijen üretimi, enerji tasarrufu (kömürlerin gazlaştırılması, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisi depolama, petrolün saflaştırılması), tarım ve hayvancılık (gübre ve toprak ıslahı, tarımsal/yabani ot, böcek ve mantarlarla mücadele, hayvan yemlerindeki katkı malzemesi, hayvan dışkılarının bertarafı, su kültürü/tarla balıkçılığı), metalürji, kâğıt ürünleri, tıp ve yapı ürünleri sayılabilir.

3.2.2. Kil mineralleri

Tane boyutu 2 µm'den küçük malzemelere kil, tane boyutu 2 µm'nin altındaki tabakalı silikatlara ise kil mineralleri denilmektedir. Genel formülü $[Si_{3-4}Al_{0-1}O_{10}] (Al, Mg, Fe)_{2-3} (Ca, Mg, Na, K) (OH)_{2-8}.nH_2O$ şeklinde olan kaolinit, illit, smektit ve vermikülitler, kil minerallerine örnektir. Kil mineralleri, toz halinde dağılan taneciklere sahip olmaları, su ile kıyaslandığında plastik davranışında bulunmaları, her türlü organik-inorganik iyonla yer değiştirme ve adsorpsiyon kabiliyetleri, ayrıca katalitik özellikleri sayesinde önem arz eden endüstriyel hammaddelerdendir. Özellikle sepiyolit bentonitik ve smektit, kil mineralleri içinde önemli bir yere sahip adsorplayıcılardandır. Bu özellikleri, kil minerallerini çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan değerli malzemeler haline getirir [39].

3.3. Doğal Organik Adsorbanlar

Canlı organik adsorbanlar genellikle mikroorganizmalardan oluşur. Bu mikroorganizmalar, çeşitli sebze ve meyvelerin kabukları, çekirdekleri, sapları ve köklerinin posalarını içerir. Ayrıca, tarımsal faaliyetlerden, endüstriyel işlemlerden ve evsel atıklardan kaynaklanan organik atıklar da cansız organik adsorbanları oluşturur.

3.3.1. Canlı organik adsorbanlar

Canlı hücrelerin metal katyonlarını toplama ve biriktirme özelliği bilinmekte olup, ağır metal iyonlarının mikroorganizmalar tarafından seçici olarak yakalama yeteneklerinden dolayı araştırmalar oldukça yeni bir alanı oluşturmaktadır. Bitki hücre duvarlarından veya hayvanların hücre zarlarından biyolojik sistemlere giren ağır metaller, bitki hücrelerinde vakuol/kofuller yapılarında depolanmaktadır. Bu depolama, içi sıvı dolu boşluklar olarak bilinir ve birçok yaşamsal faaliyetin düzenlenmesine katkıda bulunarak enzimlerle etkileşir.

Bununla birlikte ağır metallerin aşırı miktarda bulunması yaşayan hücreler üzerinde toksik etkilere neden olabilir. Bu nedenle, belirli sınır değerleri aşan ağır metal derişimleri, aktif çamur işlemlerinin (prosesleri) aktivitelerini engelleyebilir [40].

3.3.2. Cansız organik adsorbanlar

Çay endüstrisinde ortaya çıkan çay atıkları, özellikle içerdikleri karboksilik gruplar sayesinde metal tutma özelliğine sahiptir. Bu çay atıklarının yapısında yüksek oranda bulunan selüloz, lignin ve polifenolik bileşikler, özellikle karboksilik grup içerirler ve bu nedenle ağır metal temizlenmesinde etkili olabilirler. Çay atıkları, özellikle çay üretimi sırasında ortaya çıkan çay yaprakları ve diğer bitkisel malzemelerin yan ürünleridir [41]. Çay yapısında bulunan bileşenler, özellikle hidrolize tanen, flavonoid, terpen gibi maddeler, sulu çözeltiye geçebilir ve metallerle kompleks oluşturabilir. Bu bileşenler, metal adsorpsiyon işlemine girişimde bulunabilir ve bu nedenle çay atıklarının metal temizleme uygulamalarında etkili olmalarını engelleyebilir.

Doğal veya atölyelerden çıkan talaş malzemeleri, özellikle kurutulma ve öğütülme işlemlerinden sonra adsorplayıcı olarak bu malzemelerden yararlanılmaktadır [42]. Kullanılacak durumda olmayan materyallerin geri dönüştürülmesi açısından önemli bir avantajdır. Özellikle içerdikleri pektin ve tanin gibi bileşenlerle dikkat çeken bazı ağaçların dış kısmı (kabukları), ağır metallerin katyonlarının ayrıştırılmasında önemli birer adsorplayıcı malzeme olarak kullanılabilirler.

Geçmişten bugüne metal gideriminde kullanılan yün üzerine yapılan araştırmalar, özellikle koyun ve/veya keçi yününün metal katyonlarını sudan uzaklaştırma yeteneği üzerine odaklanmıştır. Bu araştırmalar, yün liflerinin yüzey özellikleri, kimyasal bileşimi ve yapıları göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir [43-47]. İşlem görmemiş ya da yıkama, kurutma, sokslet ekstraksiyonu, değitirme, şartlandırma gibi çeşitli ön hazırlık aşamalarından geçirilen yün örnekleri değerlendirilmektedir [48].

Selüloz doğada bol miktarda bulunan bir polimerdir ve bitki hücre duvarlarında bulunur. Bu doğal polimer, üç adet reaktif hidroksil grubu içerir ve bu özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel uygulamada kullanılabilir. Özellikle, adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle, selülozun metal iyonlarını giderme potansiyeli vurgulanmıştır.

Çin'de yapılan bir araştırmada, selülozun krom giderimindeki kullanımını incelenmiş ve pH 6'da 73,46 mg Cr⁺³/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bu, selülozun metal iyonları ile etkileşime girebilme ve bu iyonları adsorbe edebilme yeteneğini gösterir. Bu özellik, selülozun su arıtma, atık yönetimi ve endüstriyel arıtma gibi uygulamalarda potansiyel bir adsorplayıcı olarak kullanılmasını sağlar.

Selülozdan sonra doğada en çok yer alan kitosan (kitin yapılı) ikinci doğal polikatyonik biyopolimerdir. Kitosanın moleköl yapısı, türetilmiş bir polisakkarit olarak kitinden elde edilir. Kitosan, selülozun benzer bir moleköl yapısına sahip olmasına rağmen, özellikleri ve avantajları nedeniyle kitinden daha kullanılışlıdır. Kitosanın özellikle ağır metaller için etkili bir tutucu olması, çeşitli araştırma alanlarında artan kullanımına neden olmuştur. Kitosan, alkali N-deasetilasyon süreci ile kitinden elde edilir. Bu süreç, kitosanın su çözünürlüğünü artırır ve polimerin pozitif yüklü gruplarını ortaya çıkarır; bu da ağır metallerle etkileşime girebilme yeteneğini artırır. Özellikle, atık su arıtımında etkili bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Bu malzemenin çeşitli avantajları arasında doğal kaynaklardan elde edilmesi, biyoçözünürlüğü, biyo-uyumluluğu ve düşük toksisitesi bulunur. Ayrıca, ucuz bir adsorbana olan ihtiyaç, atıkların çevresel sorunlarını azaltma çabaları ve sentetik reçinelerin artan maliyetleri, kitosanın atık su arıtımında etkili bir malzeme olarak kullanılmasını teşvik etmiştir.

3.4. Yapay Adsorbanlar

Silika jel aktif karbon ve aktif alümina, endüstriyel alanlardaki atıklardan uçucu kül, ayrıca reçine ve polimerler (tekli, çoklu ve/veya hibridik) en çok tercih edilen ticari türlerdir.

3.4.1. Aktif karbon

Günümüzde, yüksek gözenekli yapıya sahip olmalarının etkisiyle aktif karbon, endüstriyel kaynaklı çevre kirliliğinin kontrol edilmesi amacıyla Türkiye ve dünyanın birçok yerinde kullanılan adsorplayıcıların en önemlisidir [34-36]. Aktif karbonlar ticari olarak birçok farklı hammaddenin işlenmesiyle üretilir ve geniş bir uygulama yelpazesi için çeşitli özelliklere sahiptirler. Ticari olarak yaygın bir biçimde kullanılan aktif karbon türlerinin bazıları ve hammaddeleri:

- Odun kömürü aktif karbon: Odun hammaddesinden elde edilen aktif karbonlar genellikle yüksek yüzey alanına ve gözenek yapısına sahiptir.
- Kömür aktif karbon: Farklı kömür türlerinden (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü) elde edilen aktif karbonlar, özellikle gaz fazında kirleticilerin giderilmesinde kullanılır.
- Kemik aktif karbon: Hayvan kemikleri üzerinden üretilen aktif karbonlar genellikle özel kimyasal işlemlerle aktifleştirilir ve geniş bir yüzey alanına sahiptir.
- Tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbon: Kabuklar, hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık vb. tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar, çeşitli atık geri dönüşüm projelerinde kullanılır.
- Meyve çekirdekleri aktif karbon: Meyve çekirdekleri, özellikle meyve işleme endüstrisinden elde edilen atıklardan aktif karbon üretiminde kullanılır.
- Yağ ürünlerinden elde edilen aktif karbon: Yağ ürünleri, özellikle bitkisel yağların işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan elde edilen aktif karbonlar, bazı özel uygulamalarda kullanılır.

Bu farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar, su arıtımı, hava temizleme, endüstriyel işlemler ve kimyasal işlemler gibi birçok alanda etkili bir adsorban malzeme olarak kullanılır.

Aktif karbonlar farklı şekillerde (toz, taneseli, pellet) üretilirler. Toz haldeki aktif karbonlar karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilirler. Tanesel ürünler ve pelletler gaz aktivasyonu ile yapılan genelde gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında taneseli ve toz haldeki aktif karbonlar çok başarılı sonuçlar vermektedir. Üretiminde kullanılan hammaddeler ve alansal üretim yöntemi, işlem şekli, ortamdaki bertaraf edilecek maddelerin özellikleri ve maliyet unsurları gibi çeşitli etkenlere göre aktif karbon seçimi yapılır.

Büyük kristal ve geniş iç gözenek yapısına (geniş iç yüzey alanı) sahip olan aktif karbon, karbon tabanlı adsorplayıcıları tanımlamak adına kullanılan genel bir tabirdir. Çözelti içerisindeki farklı yapıları (molekül veya iyon), gözenekleri yardımıyla iç yüzeylerine çekebilmeleri nedeniyle adsorplayıcı olarak adlandırılırlar. Aktif karbon adsorpsiyon

mekanizması fiziksel, kimyasal ve elektrostatik olmak üzere üç farklı süreçte gerçekleşebileceği belirtilmektedir.

3.4.2. Silika jel

I. Dünya Savaşı döneminde geliştirilen silika jel, özellikle Allied tipi gaz maskelerinin içeriğinde kullanılmıştır. Özellikle yüksek miktardaki penisilini kuru tutmak için II. Dünya Savaşı yıllarında kullanılmıştır. Günümüz koşullarında ise yüksek kapasiteli bir adsorban olarak çeşitli uygulama alanlarında yer almaktadır.

Gözenekli bir yapıya sahip olan silika jel yapay olarak sodyum silikattan imal edilir. Farklı türleri vardır ve bu türler genellikle beyaz, mavi, turuncu, N tip (suya dayanımsız) ve WS tip (su geçirmez) olarak adlandırılır.

Silika jelin iç yapısı mikro-gözenekler ve içerisindeki bağlı halde olan kılcal bir ağ yapısından oluşmaktadır. Özgül yüzey alanı 550-720 m²/g, gözenek hacmi 0,3-0,6 mL/g ve gözenek büyüklüğü 0,7-7,5 nm arasında değişkenlik göstermektedir [47,48]. Ortalama bir çay kaşığı kadar silika jelin içerisinde yaklaşık bir futbol sahasına ait yüz ölçümü kadar adsorpsiyon alanı yer almaktadır. Silika jel, fiziksel adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma ile nemi ve/veya gaz moleküllerini gözenekleri yardımıyla tutabilmektedir.

Gıdaları, ilaçları, duyarlı elektronik aletleri, fotoğraf ve diğer hassas filmleri, ayrıca birçok malzemeyi kuru ve nemsiz bir halde tutmak/saklamak için suda çözünmeyen ve zehirli olmayan silika jeller kullanılmaktadır.

3.4.3. Aktif alümina

Alüminyum tabanlı korund Al₂O₃, gipsit/hidrarjilit Al(OH)₃, diyaspor-böhmit AlO(OH) gibi minerallerin temelini oluşturmaktadır. Alüminyum-hidroksit/oksihidroksit mineralleri, Bayer ve/veya sinter işlemleri kullanılarak çeşitli alümina türlerine dönüştürülebilirler. Kimyasal alüminalar (Al(OH)₃) ve metalurjik alümina (metalik Al), aktif alümina ve kalsine alümina (-Al₂O₃) endüstriyel uygulamalarda kullanılan türlerindedir.

Standartlara uygun biçimde aktifleştirilmiş alümina, yüksek yüzey alanı (155 m²/g) ve gözenek hacmine (% 28) ve düşük gözenek büyüklüğüne (5,8 nm) sahiptir. Birçok endüstriyel tip kurutma işleminde adsorplama kapasitesinin yanı sıra aktif yatak desteği de sağlar. Florür, arsenik ve sulu çözeltilerde bulunan metallerin saflaştırılmasında, sıvı ve gaz fazlarının kurutulma ve nem çekme işlemlerinde aktif alümina kullanılmaktadır.

3.4.4. Uçucu kül

İnorganik bileşenleri içeren atık suların arıtımında düşük maliyetli ve işletme atığı olarak kolayca temin edilebilen malzeme olarak uçucu külün kullanılması son yıllarda dikkat çeken bir konu olmuştur. Özellikle kağıt endüstrisinde oluşan atık suların arıtımında uçucu kül, amonyum nitrat (ile nitrit ve fosfat tuzları) gibi kirlilik yapan iyonların adsorpsiyon yöntemi yardımıyla giderilmesi için bir seçenek olarak değerlendirilebilir. Bu uygulama, çevre dostu bir yaklaşımdır ve atık suların etkili bir şekilde arıtılmasına katkı sağlar. Uçucu külün kullanılması, hem atık yönetimi hem de kirlilik kontrolü açısından çeşitli avantajlar sunduğu bilinmektedir [51, 52].

3.5. Reçineler

Sentetik reçineler, iyon değiştirici olarak bilinen ve değişebilir iyonları taşıyan çözünmez katı maddelerdir. Bu reçinelerin yapısı, üç boyutlu hidrokarbon ağına ve hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış iyonlaşabilir bazik veya asidik gruplardan oluşur. Organik ağlar genellikle sabittir ve genel olarak laboratuvar koşullarında kullanılan çözücülerde çözünmez ve tepkimeye girmez. Bununla birlikte, bu reçineler matrikse bağlı olarak aktif iyonları içerebilir. İyon değiştirici reçineye ait kimyasal tepkimeleri, hidrokarbon yapısındaki fonksiyonel grupların kendi özelliklerine bağlı olarak değişir. İki tip ana iyon değiştirici grup bulunur. Katyon değiştiriciler, su ortamındaki katyonlarla tepkimeye girebilen fonksiyonel grupları içerirken, anyon değiştiriciler sulu ortamların anyonlarıyla tepkimeye girebilen fonksiyonel grupları içerir. Amfoterik iyon değiştiriciler ise hem anyon hem de katyon değişim yeteneğine sahip olan reçinelerdir. Genel kullanımları, endüstriyel sulardaki Ca, Fe, Mg, ve Mn iyonlarının bertaraf edilmesi (ve suyun yumuşatılması), şekerin saflaştırılması, Ag, Au ve U gibi değerli, esterleşme ve hidroliz reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmalarıdır [53, 54].

3.6. Polimerler

Polimerler, birçok düşük molekül ağırlıklı molekülün bir araya gelmesiyle oluşan ve oldukça yüksek molekül ağırlığındaki bileşikler olarak tanımlanabilir. Bu moleküler yapılar, ya tek bir monomerden (homopolimer) ya da iki veya daha fazla farklı monomerden (kopolimer) türemiş polimerlerdir [55]. Kopolimerler, ardışık, rastgele, aşırı veya blok olmak üzere dört ayrı şekilde düzenlenebilirler. Genellikle bir ve üç boyutlu olmak üzere polimerler iki kategoriye sahiptir. Bir boyutta uzun zincirlerden oluşan polimerler, ısıtıldıklarında yumuşayan ve tekrar şekil alabilen termoplastiklerdir. Tek boyuta sahip polimerler ise çizgisel ve dallanmış olmak üzere iki alt grubu bulunmaktadır. Öte yandan, çapraz bağlı ağ örgü sistemli üç boyutlu polimerlerde zincir yapısı kuramsal olarak sonsuza kadar devam eder; böylece supramolekülleri oluştururlar. Bu tür polimerlere çapraz bağlı polimerler veya termosetler de denir.

Son yıllarda çözeltilerdeki anyon ve katyonların tutulması için çeşitli fonksiyonel grup içeren çapraz bağlı polimerler adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır [56]. Bu tür polimerler, içerdikleri fonksiyonel grupların miktarına ve türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon kapasitesini kontrol edebilir. Bu özellik, inorganik adsorbanlara kıyasla geniş bir pH aralığında kullanılabilme ve içerdikleri fonksiyonel gruplara bağlı olarak seçicilik gösterme avantajları sağlar.

3.7. Sudan Boyar Madde Gideriminde Adsorban Olarak Kullanılan Malzemeler

Yapay adsorbanlar, endüstriyel ve tarımsal atıklardan, tarımsal ürünlerden ve polimerlerden elde edilebilir. Bu tür adsorbanların, tasarımda esneklik ve genellikle yüksek adsorpsiyon verimleri gibi önemli avantajlara sahip olduğu gözlenmiştir. Aktif karbon, boya maddeleri ve çeşitli kirleticilerin atık sularından uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olmasına rağmen, yüksek maliyeti, araştırmacıları alternatif adsorbanlara yönlendirmiştir.

Bu alternatif arayış, esneklik, mukavemet, ayarlanabilir fizikokimyasal özellikler, geniş adsorpsiyon yüzeyi, seçicilik, hidrofilik yüzey kimyası, çapraz bağlanma ve boya maddelerine karşı afinite gösterme gibi özelliklere sahip malzemelerle tasarlanabilen polimerik adsorbanların atık sularından boya gideriminde etkili bir performans

sergilemesine olanak tanımıştır. Bu özellikler, polimerik adsorbanların çeşitli endüstriyel uygulamalarda etkili bir şekilde kullanılmasını desteklemektedir. Yüksek performansları ve çeşitli uygulama seçenekleri, bu alternatif adsorbanların çevresel sorunlara karşı daha sürdürülebilir çözümler sunma potansiyelini artırmaktadır [57, 58].

3.7.1. Manyetik adsorbanlar

Adsorbanın etkili bir şekilde adsorpsiyon ortamından uzaklaştırılabilirliği ve tekrar kullanılabilirliği, endüstriyel uygulamalardaki maliyeti önemli ölçüde etkileyebilir. Bu hedeflere yönelik olarak, su kirliliğinin giderilmesinde manyetik ayırma ile uygulanan adsorpsiyon proseslerinin araştırılması ve kullanımı son yıllarda önemli bir yaygınlık kazanmıştır.

Manyetik ayırma, adsorbanın yüzeyine entegre edilen manyetik partiküller aracılığıyla adsorbanın mıknatıslanabilir özellik kazanmasını sağlar. Bu özellik, adsorbanın su içerisindeki kirleticilerle etkileşime girdikten sonra bir manyetik alan yardımıyla kolayca çekilebilmesine olanak tanır. Bu yöntem, adsorbanın hızlı ve etkili bir şekilde geri kazanılabilmesini sağlar ve böylece tekrar kullanım mümkün hale gelir.

Manyetik ayırma ile uygulanan adsorpsiyon prosesleri, su arıtma ve atık su yönetimi gibi birçok endüstriyel alanın ilgisini çekmiştir. Bu yöntem, hem adsorbanın verimliliğini artırarak çözümlenenden kirleticileri etkili bir şekilde uzaklaştırır hem de adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini sağlayarak süreç maliyetlerini düşürür. Bu nedenle, manyetik ayırma ile adsorpsiyon, sürdürülebilir ve ekonomik bir su arıtma çözümü olarak giderek daha fazla tercih edilmektedir [59].

Manyetik alanın etkisiyle adsorbanın hızlı bir şekilde çekilmesi, su içerisindeki kirlilikleri etkili bir şekilde temizlemeyi mümkün kılar. Ayrıca, bu özellik, adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini artırarak süreç maliyetlerini düşürür. Manyetik adsorbanların hızlı geri alımı, santrifüjleme ve filtrasyona göre daha verimli bir yöntem olarak öne çıkar ve endüstriyel uygulamalarda daha etkili bir su arıtma sürecini destekler.

Bu nedenle, manyetik adsorbanların kullanımı, su arıtma endüstrisinde zaman ve kaynak tasarrufu sağlamak amacıyla giderek daha fazla benimsenmektedir [60].

Özetle manyetik adsorbanlar, bir temel adsorbanın Fe, Co, Ni ve Cu gibi metallerin oksitleri olan manyetik parçacıklarla gömülü olduğu bir adsorban sınıfıdır. Harici bir manyetik alan uygulandığında, manyetik adsorban sudan hızlı ve kolay bir şekilde ayrılabilir [61].

Manyetik nano ölçekli adsorbanlar, son yıllarda oldukça dikkat çeken yeni bir adsorban kategorisidir. Düşük maliyet ve toksisite, yüksek yüzey alanı ve bir mıknatıs vasıtasıyla kolay ayırma gibi manyetik nano-adsorbanların avantajları, kimyasal ayırma için büyük bir potansiyel sağlamaktadır [62].

3.7.2. Eş zamanlı adsorpsiyon

Gerçek bir atık suda organik bileşikler, ağır metaller, evsel atıklar ve boyar maddeler gibi birçok kirletici madde bir arada bulunur. Özellikle üretim proseslerinde boyar madde kullanan endüstriler üretim sonucunda birden fazla boyar maddenin karışımını içeren atık suyu açığa çıkarır [63].

Atık suların çevreye bırakılmadan önce yüksek oranda kirleticilerden arındırılması, çevrenin korunması ve ekosistemdeki döngünün sağlıklı bir şekilde devam etmesi açısından son derece kritiktir. Genellikle atık suların arıtılmasında adsorpsiyon yöntemi kullanılarak, çoğu zaman tek bir kirletici türünün giderilmesine odaklanan çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, bu kirleticilerden herhangi birine odaklı arıtma işlemi, atık sularda tam bir arıtma sağlamayabilir. Dahası, diğer kirleticilerin uzaklaştırılması için yapılan her çalışma, daha fazla zaman kaybına ve maliyet artışına neden olabilir ki bu durum endüstriyel açıdan dezavantaj oluşturabilir. Bu dezavantajları en aza indiren veya ortadan kaldıran daha etkili ve maliyeti düşük bir adsorpsiyon işlemi için, eş zamanlı adsorpsiyon üzerine yapılan araştırmaların artırılması ve birden fazla kirletici için işlevsel olan yeni adsorbanların geliştirilmesi son derece önemlidir [64].

4. TEZ ÇALIŞMASINDA ADSORBAN YAPIMINDA KULLANILAN MALZEMELER

4.1. Polivinil Alkol (PVA)

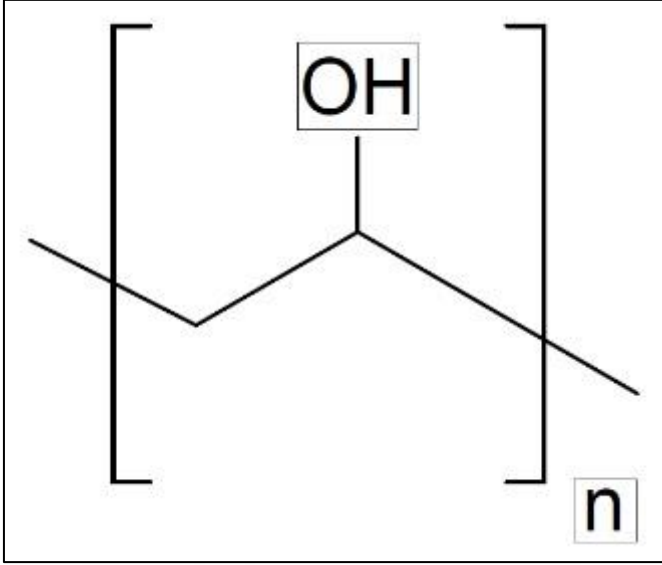
Polivinil alkol (C_2H_4O)_n, suda çözünebilen, renksiz ve termoplastik bir polimerdir. Bir polivinil ester (polivinil asetat) hidrolizi ile hazırlanır. PVA'nın saf sulu çözeltileri nötr veya asidiktir.

PVA, biyoyumluluk, yüksek düzeyde hidrofobiklik, mükemmel mekanik mukavemet, esneklik, termal stabilite ve toksisitenin olmaması, bulunabilirlik ve göreceli ucuzluk gibi niteliklerin bir kombinasyonu nedeniyle ilgi çekici biyomedikal polimerler arasında yer alır [65].

PVA, yaygın olarak kullanılan bir polimer modifikasyon bileşeni olup, mekanik özellikleri ve kolay modifiye edilebilme özelliği sayesinde öne çıkar. Bu özelliklerinden dolayı, PVA'nın istenilen kullanım alanlarına göre kolayca modifiye edilerek çeşitli kompozit malzemeler oluşturulabilmektedir. Bu esnek modifikasyon yeteneği, PVA'nın çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmasına olanak tanır.

PVA, geniş bir kullanım alanına sahip bir polimer olarak özellikle yapıştırıcı imalatı, çimentolama, kâğıt, tekstil ve tarım endüstrilerinde çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Yüksek yapıştırma özellikleri sayesinde yapıştırıcı üretiminde sıklıkla kullanılırken, çimentolama süreçlerinde de etkili bir malzeme olarak görev alabilir. Ayrıca, kâğıt endüstrisinde özellikle emici özellikleri nedeniyle tercih edilirken, tekstil sektöründe de özellikle dayanıklılık ve esneklik sağlamak için kullanılmaktadır. Tarım endüstrisinde de su tutma kapasitesi gibi özellikleri nedeniyle kullanım bulabilir. PVA'nın çok yönlü özellikleri, farklı sektörlerde çeşitli ihtiyaçlara uygun olarak mümkün kılar.

PVA, hem kimyasal hem de fiziksel çapraz bağlanma yöntemleri kullanılarak hidrojel oluşturabilme özelliğine sahiptir. Bu benzersiz özellik, polivinil alkolün kullanım alanlarını genişletme ve çeşitlendirme imkânı tanır. Kimyasal yapısı, Şekil 4.1'de gösterilen polivinil alkol, bu çapraz bağlanma yeteneğini belirler. Bu özellik, polivinil alkolün özellikle modifikasyon yapılarak farklı sektörlerde kullanılabilmesine olanak sağlar.



Şekil 4.1. Polivinil alkolün kimyasal yapısı

4.2. Sodyum Silikat

Sodyum silikatlar ($\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_x$), alkali tuzları sınıfına ait ve çeşitli endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahip olan bileşiklerdir. Sodyum silikat, suda çözünebilme özelliğine sahip, alkali karakterli bir madde olup, çözüldüğünde alkali bir çözelti meydana getirir. Bu özellik, çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda sıkça tercih edilmesine neden olmaktadır. Sodyum metasilikat olarak bilinen ve formülü Na_2SiO_3 olan bu serinin en tanınmış üyesi, genellikle renksiz veya beyaz olan saf bir bileşimi temsil eder. Ancak, ticari örneklerde demir içeren yabancı maddelerin varlığı nedeniyle, genellikle yeşilimsi veya mavi bir renk tonuna sahiptir.

Sodyum silikat, su camı veya suda çözünen cam olarak da adlandırılır ve kristal yapısına bağlı olarak farklı sınıflandırmalara tabi tutularak birçok alanda kullanılır. Endüstriyel alanda kullanılan sodyum silikatın dikkatlice kullanılması gereklidir, çünkü bileşimindeki özelliklere göre uygulama alanları ve kullanım koşulları değişebilir [66].

Sodyum silikat, genellikle diğer silika ve silikatların hazırlanması için sulu çözeltilerde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [67].

4.2.1. Sodyum silikatların kullanım alanları

Sodyum silikat, çeşitli su arıtma işlemlerinde kullanılarak suyun sertliğini azaltma ve metal iyonlarını çözme işlevi görür. Özellikle korozyon kontrolü ve demir ile mangan stabilizasyonu için doğrudan su arıtmada kullanılan aktif silika pıhtılaştırıcı yardımcıların bir bileşeni olarak öne çıkar.

Ayrıca, sodyum silikatın çok yönlü kullanım alanları şunları içerir:

- Deterjanlarda temizleyici gücü artırmak ve pH'ı dengelemek amacıyla kullanılır.
- Yalıtım malzemelerinin üretiminde ve betonun dayanıklılığını artırmada katkı maddesi olarak görev alır.
- Bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır.
- Yanmazlık özelliğini artırmak amacıyla belirli malzemelerde kullanılır.
- Hidrolik kırılma kuyu stabilizasyonundan toprak stabilizasyonuna, beton imalatından silika jellere, boyalardan kaplamalara kadar çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda yapıştırıcı ve gıda katkı maddesi olarak kullanılır.

Bu geniş uygulama alanları, sodyum silikatın çeşitli endüstrilerde ve süreçlerde önemli bir rol oynamasını sağlar.



5. GRAFEN

Grafen, altıgen bir kafeste düzenlenmiş tek bir karbon atomu tabakasıdır. Grafen, yüksek yüzey alanı nedeniyle bir hayli uygulamada yerini almıştır [68-69].

Grafenin elektrik iletkenliği, özellikle elektronik uygulamalarda dikkate değer bir özelliktir. Yapısındaki bağlanma düzeni, grafeni mükemmel bir iletken yapar ve aynı zamanda fotovoltaik hücrelerde şeffaf bir iletken malzeme olarak elektrik iletimi için uygundur [70].

Grafen, olağanüstü mekanik dayanıklılık, elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve adsorpsiyon kapasitesine sahip bir materyaldir. Grafen, iki boyutlu bir atom kalınlığına sahip karbon levhalarından oluştuğundan, çeşitli alanlardaki araştırmacılar arasında büyük bir ilgi çekmektedir [69].

5.1. Grafen Oksit (GO)

GO, oksijenli fonksiyonel gruplarıyla modifiye edilmiş bir grafen türevidir. Fonksiyonel oksijen gruplarının bulunması, GO'nun hidrofilik bir yapıda bulunmasına neden olur; bu da suda çözünebilir olduğu anlamına gelir zira grafen hidrofobiktir [71-72].

Ayrıca, GO, epoksi, hidroksil, karboksil ve karbonil gibi hidrofilik oksijen içeren grupları içerir ki; bu özellik GO'nun kovalent ve kovalent olmayan bağlanma yaklaşımlarıyla işlevselleştirilmesine olanak sağlar [73]. GO'nun elektron taşıma yetenekleri, fizikokimyasal özellikleri, mekanik özellikleri ve yüksek yüzey alanı, tez çalışması kapsamında kullanılmasını desteklemektedir [73-74]. Ayrıca, GO'nun elektriksel özellikleri, GO'nun fotodinamik terapide ve yapı iskelelerinin veya nöron aktivitesinin invaziv olmayan yapısal fonksiyonel izlenmesinde kullanılmasına olanak sağlar [75]. Hücre türleri, grafen filmlerde diğer yöntemlere kıyasla daha iyi yapışır ve büyür. GO'nun varlığı, hücre proliferasyonunu etkiler ve ayrıca kök hücrelerin osteojenik türevini katalize eder, yani hücre farklılaşmasını etkiler [76].

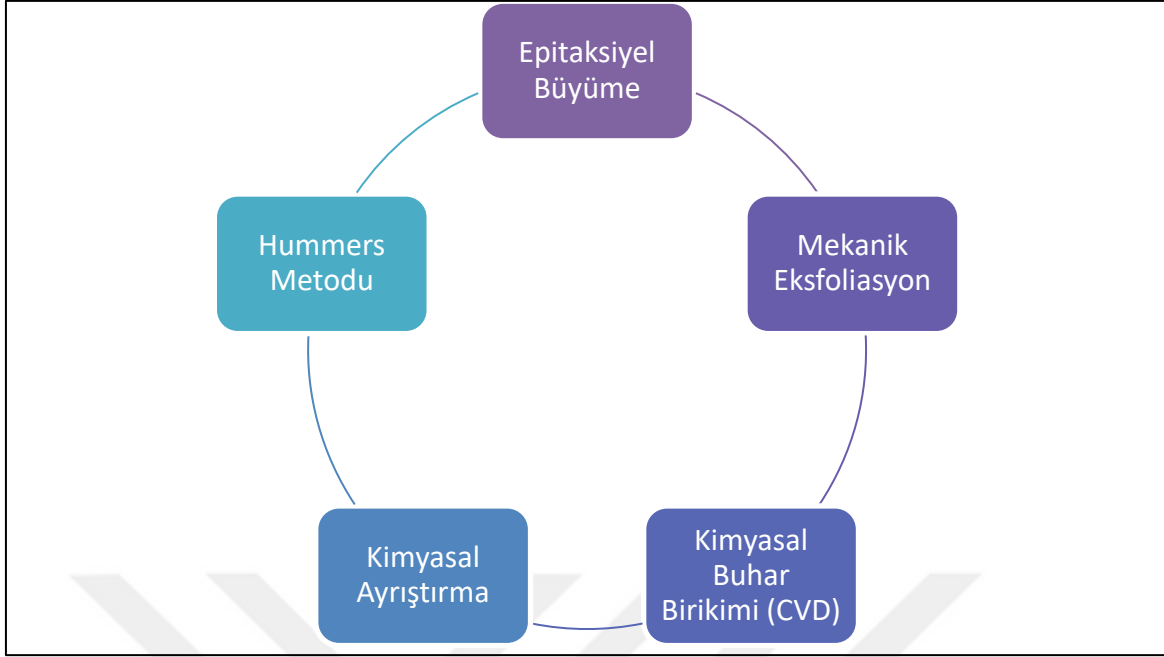
Diğer taraftan güçlendirilmiş kompozitler için grafenin üstün bir katkı maddesi olma potansiyeli dikkat çekicidir. Dolayısıyla, grafen yapısının polimer matrisi üzerindeki

mekanik özelliklerindeki tesiri üzerine oldukça fazla araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar geniş bir yelpazede bulunsa da çoğu zaman polimer-grafen lifleri gibi yüksek dayanıma sahip ve performanslı kompozit yapılar üretme veya oldukça düşük grafen katkıma düzeylerinde bile bariz bir şekilde güçlendirilmiş kompozitler üretmek amacını taşımaktadır.

Tipik olarak, polimer/grafen nanokompozitleri, kovalent veya non-kovalent şekilde modifiye edilmiş grafenden yararlanılarak polimerizasyon, çözülden harmanlama veya eriyikten karıştırma yoluyla üretilir. Endüstri bakış açısından, eriyikten harmanlama, çözücü kullanımının az olduğu ve özel bir hat geliştirmeyi gerektirmediği için pratik bir yaklaşımdır [77].

5.1.1. GO sentez yöntemleri

Grafen sentezi, her geçen yıl daha etkin ve güvenli ürünler elde etmek amacıyla sürekli olarak yenilenmektedir. Literatürde önerilen grafen sentezi yöntemleri, hedeflenen katman sayısına bağlı olarak çeşitlenmektedir. Bugüne kadar yapılan grafen araştırmalarının büyük bir kısmı, mekanik katman ayrımı, grafit oksidin kimyasal indirgeme yoluyla, sıvı fazın grafitten ayrıştırılması, epitaksiyel büyüme ve grafit oksidin kimyasal dispersiyonu gibi yöntemleri içermektedir. Özellikle tekli grafen levhaların etkili bir şekilde üretimi üzerine odaklanılan çalışmalarda, grafitin oksidanlarla etkileşime girerek üretilen grafit oksidin kimyasal veya termal indirgenmesi, en yaygın kabul gören uygulamalardan biri olarak öne çıkmaktadır. Bu uygulama aynı zamanda bir ya da birden çok grafen tabakasının üretiminde avantajlar sunmaktadır. Şekil 5.1'de grafenin sentez yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Grafen sentez yöntemleri

Epitaksiyel büyüme

Bu metot, grafen katmanlarının silisyum karbür (SiC) tabakası üzerinde büyütüldüğü bir süreç içerir. Sıcaklığın 1150 ile 2000 °C arasında olduğu bu yöntemde, SiC içindeki silikon atomları süblimleşmekte ve arta kalan karbon atomları epitaksiyel bir tabaka oluşturmaktadır. Bu işlem, grafenin tek tabakadan birkaç tabakaya ulaşmasını hedefler [78]. Bu yöntemde, reaksiyonun kontrolü pul pul dökülme yöntemine göre daha kolay olsa da, SiC altlığının yüksek maliyeti sebebiyle bu yöntem maliyetli hale gelir. Ek olarak, yüksek işlem sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, epitaksiyel büyüme yönteminde grafen daha kırılabilir ve kusurlu olabilir. Bu durum, SiC molekülleri arasındaki nispeten büyük kafes uyumsuzluğu nedeniyle oluşma eğilimindedir [75]. Ancak, birkaç katmanın meydana gelmesinden sonra Si atomlarının uzaklaştırılmaması nedeniyle saflık değeri yeterince yüksektir. SiC'den grafenin epitaksiyel büyümesi, elektronik cihazların yapılmasında kullanılabilir bir yöntem sağlamıştır [75].

Mekanik eksfoliasyon

Tabaka ayırma olarak da bilinen bu yöntemde, grafit tabakaları arasındaki zayıf bağlar, van der Waals gibi, mekanik olarak kırılır [74]. Daha istisnai katmanlı yapılar elde etmek

amacıyla ayırma işlemi birkaç kez tekrarlanabilir. İncelemeyi giderek daha ince hale getirmek için grafitten başlanarak, tek katmanlı grafene ulaşana kadar (100 katman kalınlığında) bölünme işlemi gerçekleştirilir ancak bu yöntem önemli miktarlarda üretim sağlayamaz [69]. Bu yöntemle, 100 µm büyüklüğündeki grafen parçacıkları hazırlanabilir. Sonuç olarak, grafen katmanlarından kaynaklanan optik kontrast farklılıkları çıplak gözle görülebilir. Ayrıca, elde edilen grafitten, başlangıçta yüksek kaliteli bir tek kristal grafit kaynağı kullanıldığında, en yüksek elektriksel ve yapısal kaliteye sahip olunur. Bu durum, mikromekanik ayırma süreci için önemlidir [79].

Kimyasal buhar birikimi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, geçiş metallerinin karbon atomlarını biriktirerek grafen tabakalarının oluşturulmasına dayanmaktadır [80]. Bu yöntemle birçok metal yüzey üzerinde tek katmanlı grafit veya grafen büyütülebilir. Grafit tabakası, bir ayırıcı madde kullanılarak alınır. CVD işleminde en çok kullanılan metal bakırdır (Cu). Cu, öğütülmesi kolay, maliyeti düşük ve grafen ile fiziksel etkileşim düzeyine sahip bir metal olduğu için bazı kullanım avantajlarına sahiptir ancak metal ayırıcı olarak Ni ve Pd de tercih edilen diğer metaller arasındadır [80]. Bu süreçte genellikle karbon kaynağı olarak metan kullanılmaktadır. Bu yöntem, toplu grafen üretimi için en ucuz ve en kaliteli yöntemlerden biridir ancak katmanlarda bazı kusurların oluşma olasılığı bulunmaktadır [80].

Kimyasal ayrıştırma

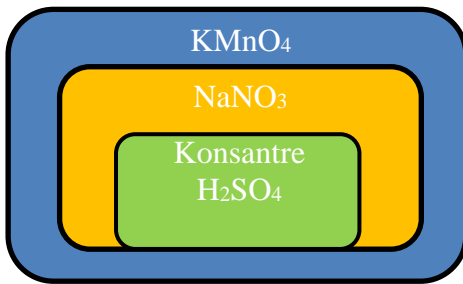
Grafen oksit sentezi için öncü bir prosedür, modifiye edilmiş Hummers yöntemidir. Grafen sentezi, her geçen yıl daha verimli ve güvenli ürünler elde etmek amacıyla sürekli olarak geliştirilmektedir. Grafenin birkaç oluşum yöntemi bulunsa da, Modifiye Hummers Yöntemi en eski yöntem olmasına rağmen grafen üretimi için en yaygın ve uygun yöntemlerin başında gelir. Grafen büyük oranlarda bu yöntemle üretilebilir. Grafitin asitler ile oksitlenmesi ve ayrıştırılması işlemi sayesinde, Grafen oksit (GO) veya indirgenmiş Grafit oksit olarak adlandırılan grafen elde edilebilir [69]. Grafen oksit, karboksil, hidroksil, epoksi gibi birçok oksijen içeren işlevsel gruplara sahiptir. Yapısal oksijen grupları, grafen oksidin farklı moleküllere karşı fonksiyon kazanmasını sağlar. Karbon/oksijen oranı, bu oksidasyon işleminin etkinliğinin bir göstergesidir. Yapısı

hakkında bazı belirsizlikler olsa da, genelde bazal düzlem kenarlarındaki karboksil gruplarının, hidroksil ve epoksi gruplarının ise bazal düzlem içinde bulunduğu ile ilgili bir görüş birliği bulunmaktadır [73].

Modifiye Hummers Metodu ile grafen oksit (GO) sentezi

Grafen oksit (GO), saflaştırılmış doğal pul grafitin (NFG) modifiye edilmiş Hummers yöntemiyle oksitlenmesiyle hazırlanır. GO, bu NFG tozu kullanılarak kolayca sentezlenebilir. Doğal pul grafit, toplu grafen oluşumunun en yaygın kaynağıdır [81]. Modifiye Hummers deneyleri, GO'nun birkaç katlı sentezi için NaNO_3 indirgeme miktarının değiştirilmesi ve KMnO_4 miktarının artırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon, reaksiyonun verimliliğini artırmak ve toksik gaz miktarını azaltmak konusunda başarılı olmuştur. Reaksiyon, 9:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ karışımı hacminde gerçekleştirilir. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bileşeni, pH değerini korumak amacıyla reaksiyonda kullanılır.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), daha sonra GO'nun termal veya kimyasal indirgemesi ile elde edilebilir. Bu bağlamda, GO, grafen sentezi için termal indirgeme işlemleri için bir öncü olarak kullanılır [76]. Ancak, prosedürdeki bahsedilen küçük bir değişiklik, yüksek derecede oksitlenmiş GO'nun [82] üretimi için gözden geçirilmiş ve basit bir protokol sunmuştur.

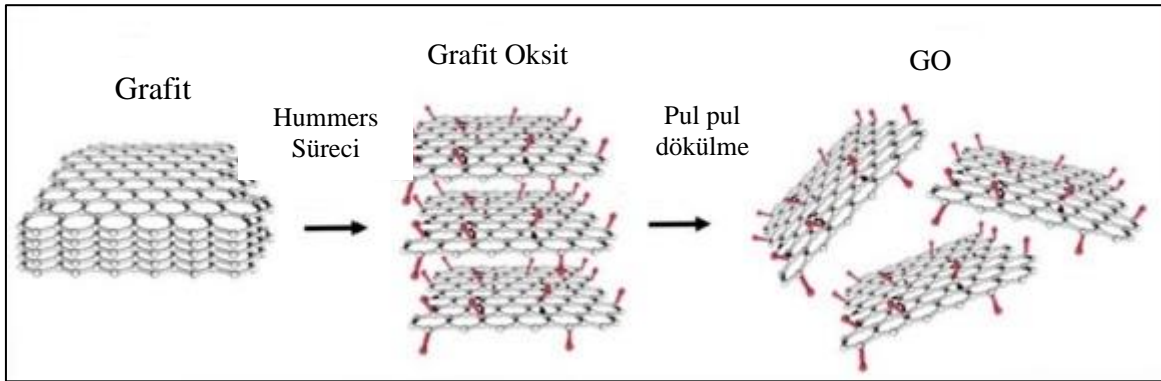


Şekil 5.2. Modifiye Hummers yönteminde kullanılan kimyasallar



Şekil 5.3. Modifiye Hummers Yöntemi gereklilikleri

Hummers yöntemi, yüksek verimliliği ve reaksiyon güvenliği nedeniyle büyük ilgi görsede, birkaç dezavantaja da sahiptir. Oksidasyon işleminden sonra NO_2 ve N_2O_4 gibi zehirli gazlar açığa çıkarken bu gazların GO'nun sentezlenmesi ve saflaştırılması işlemlerinden kaynaklanan atık sıvıdan uzaklaştırılması zordur [72]. Şekil 5.3'te Hummers modifiye yöntemi gereklilikleri açıklanmıştır. Şekil 5.4'te Hummers yöntemi ile grafitten GO üretimi gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Hummers yöntemi ile değiştirilmiş grafitten GO üretimi

5.1.2. Literatürde grafen/grafen oksit tabanlı adsorban çalışmaları

Grafen oksit üzerine odaklanan literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, atık sulardaki organik ve inorganik kirlilikleri giderme amacıyla bir dizi önemli araştırmanın yayımlandığı görülmektedir. Ağır metal, tıbbi ve boyar madde atıklarının uzaklaştırılması adına gerçekleştirilen uygulamalarda, grafen, grafen oksit ve fonksiyonlaştırılmış grafen gibi malzemelerin adsorpsiyon prosesinin etkinliğini artırmak amacıyla kullanıldığına dair birçok çalışma literatürde bulunmaktadır.

Ramesha ve ekibinin boya adsorpsiyonu üzerine yaptığı çalışma, grafenin etkisini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Araştırmada farklı boyalar (rodamin B, metil menekşesi, metilen mavisi) kullanılarak, grafen ve grafen oksidin bu boyalar içerisindeki adsorpsiyon kapasiteleri test edilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçlarına bakılarak, grafen oksidin yüzeyinde bulunan hidroksilik ve karboksilik gruplar nedeniyle negatif bir yük taşıdığı, dolayısıyla katyonik boyalar ile etkileşime girerek yüksek düzeyde adsorpsiyon yeteneği sergilediği belirlenmiştir. Bu bulgular, grafen oksidin boya adsorpsiyonu alanında potansiyel bir etkinlik gösterdiğini vurgulamaktadır [83].

Adsorpsiyon sonrası ayırma işlem maliyetlerini düşürmek için, grafene manyetik özellik kazandırmak ve bu şekilde adsorpsiyon prosesleri için kullanmak önem taşımaktadır. Ai ve arkadaşları, sulardan boya giderimi için grafen/manyetit kompozit sentezlemiş, sulu çözültideki metilen mavisinin kaldırılması ve adsorplama yetenekleri bakımından aktif karbon/manyetit, çok duvarlı karbon nanotüp/manyetit ile karşılaştırmıştır. Sonuç olarak aktif karbon-manyetit > grafen-manyetit > çok duvarlı karbon nanotüp/manyetit olarak adsorplama kabiliyetleri izlenmiştir. Ayrıca grafen/manyetit adsorban maddesinin beşinci kez kullanımından sonra da manyetik özelliğini taşıdığı görülmüştür [84].

Li ve arkadaşları, (CoFe₂O₄-FGS) hidrotermal yöntemle manyetik CoFe₂O₄-grafen nano kompozit tabakalarını üretmişlerdir. Bu sentezlenen materyal, metil oranj boyar maddesinin (~pH 8) adsorplanmasında test edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 71,54 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmaların sonuçlarına göre, adsorpsiyona ait kinetik denklemin yalancı ikinci mertebeye kinetik modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Sentez süresince, grafen oksitin yüzey tabakasında bulunan oldukça fazla işlevsel oksijen merkezinin varlığı, Fe^{3+} ve Co^{2+} iyonlarının yüzeydeki bu merkezlerle güçlü bir etkileşim kurmasına ve reaksiyonun başlamasına olanak tanımıştır. Yüzeyde $CoFe_2O_4$ nano partiküllerinin oluşması hidrotermal iyileştirme sürecinde sağlanmıştır. FGS (Fonksiyonelleştirilmiş Grafen) ve $CoFe_2O_4$, farklı kütle değerlerinde sentezlenmiş ve elde edilen sonuçlar, artış gösteren FGS miktarıyla beraber adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir. Nispeten, bu davranışın artan $CoFe_2O_4$ miktarıyla aktif adsorpsiyon merkezlerinde azalmaya sebep olduğu yönünde açıklanmıştır [85].

Deng ve ekibi, ağır metal iyonları ve iyonik boya atıklarının eş zamanlı adsorpsiyonu için grafen/manyetit üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada, metilen mavisinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi % 63,23, oranj G için % 20,84 ve Cd (kadmiyum) iyonunda % 91,29 olarak belirlenmiştir. pH'ın yüksek olduğu değerlerde (>3.5), manyetik grafen oksitin (negatif yüklü), Cd (pozitif yüklü) iyonu ve metilen mavisi ile elektrostatik çekim kuvveti aracılığıyla etkileşim gösterdiği, ancak anyonik olan oranj G boyasını tutmadığı gözlenmiştir.

İlk rejenerasyon işleminden sonra adsorbanın tekrar kullanılması durumunda, Cd iyonunda % 67,55, metilen mavisinde % 55,76 ve oranj G'de ise % 83,01 verim elde edilmiştir. Dördüncü kez kullanımda ise Cd iyonunda, metilen mavisinde oranj G'de bu oranlar sırasıyla % 33,78, % 42,25 ve % 47,32 değerlerine ulaşılmıştır [86]. Bu bulgular, grafen/manyetit kompozitinin etkili bir şekilde ağır metal iyonları ve iyonik boya atıklarının aynı anda giderimin işlemlerinde kullanılabilenliğini göstermektedir [86].

Madadrang ve arkadaşları, çalışmalarında grafen oksiti etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) kullanarak modifiye etmişlerdir (EDTA-GO). Modifiye edilmiş bu adsorban maddesini, atık sularından Pb^{2+} ye ait iyonları bertaraf etmek amacıyla kullanmışlardır. Erişilen deney sonuçlarına ait veriler, sentez ürünün yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir (pH 6,8 da adsorpsiyon kapasitesi 479 mg/g). Bu yüksek adsorpsiyon kapasitesinin en olası nedeni olarak, EDTA'nın şelat yapma özelliğinin yüksek olması olarak açıklanmaktadır. Deneysel sonuçlar, adsorpsiyonun Langmuir modeline göre ilerlediğini göstermekte; yapılan testlerin sonuçlarına göre, adsorbanın onuncu deneme sonrasında bile başlangıç kapasitesinin % 80 oranında korunduğu belirlenmiştir. Bu

sonuçlar, EDTA-GO'nun etkili bir şekilde kurşun iyonlarını giderme potansiyeline sahip bir adsorban olduğunu ortaya koymaktadır [87].

İçme sularındaki arseniğin (As (III) ve As (V)) giderimi için grafen oksit sentezlenmiş ve Fe₃O₄ ve MnO₂ nano partiküllerinden yararlanılmış iki aşamaya sahip birlikte çöktürme metodu ile teknik açıdan özelleştirilmiştir. Çeşitli indirgenmiş grafen oksit ve MnO₂ oranlarında (33/4-3/8-3/12) adsorban sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, manyetik özellik gösteren Fe₃O₄-RGO-MnO₂ adsorbanları üretilmiştir. Adsorpsiyon testlerinde, 10 mL çözelti, 5 mg/mL adsorban ve 0,01-10 ppm değerlerinde değişen oranlarda arsenik kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, artış gösteren MnO₂ miktarıyla beraber yüzey alanının azaldığı gözlenmiş, hazırlanan tüm adsorbanlar için manyetik ayırma tekniğinin olası olduğu belirlenmiştir. Deney verilerine göre adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline hesaplamalarla uygunluk göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine, 3/8 oranındaki sentez adsorban ile ulaşılmıştır (As (III) için 14,04 mg/g ve As (V) için 12,22 mg/g). Ayrıca, kinetik çalışmalar neticesinde adsorpsiyon sonuçlarının daha çok yalancı ikinci merteye kinetiğine yakın olduğu görölmüştür. Bu çalışmada ortamdaki pH etkisi de araştırılmış ve elde edilen verilere göre, pH miktarındaki artış ile birlikte adsorpsiyonda azalma olduğu gözlemlenmiştir. pH değerlerinin yüksek olduğu durumlarda (pH>10), MnO₂'nin arsenik için oksitleme yeteneğinde azalma ve neticesinde adsorpsiyona ait giderim veriminin düştüğü ifade edilmiştir. Buna rağmen geniş bir pH aralığında (2-10) adsorbanın etkili olduğu yapılan çalışmada netleştirilmiştir [88].

Farklı bir çalışmada, atık sulardaki metil oranj ve rodamin B boyar maddelerinin giderimi adına bir tutum benimsenmiştir. Bu alışmada, ZnFe₂O₄ nano partikülleri ile grafen oksit yapısı desteklenmiş ve hidrotermal reaksiyonun süper manyetik ZnFe₂O₄/rGO adsorbanı eldesinde kullanılmıştır. 2 mg/mL oranında adsorban ve 100 mL çözeltiden faydalanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Adsorbana ait karakterizasyon çalışma sonuçlarına bakılarak, homojen bir dağılım sağlandığı ve hidrotermal yönteminin elverişli olduğu görölmüştür. Sentez sırasında çeşitli oranlardaki grafen oksit kullanılmıştır. Artış gösteren grafen oksit miktarı ile (% 0 - % 40 m/m) adsorbana ait manyetik çekim kuvveti ve adsorpsiyon veriminin de azalma olduğu belirlenmiştir. alışmalar, en başarılı sonuç ise kütlece % 15 grafen oksit kullanımında ulaşıldığı göstermiştir [89].

Bir çalışmada Bisfenol A (BPA) organik bileşiğinin bertarafı için, grafen oksit ile Fe_2O_4 fonksiyonize edilmiş ve Fe_2O_4/GO sentezi gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon test sonuçları sentez adsorbanın süper manyetik özellikte olduğu tespit edilmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon testleri, adsorbanın mezoporöz (orta ölçekli gözenek boyutu) bir yapıya olduğunu ortaya koymuştur. Yapılan çalışmalar, adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetiğe ve Freundlich izotermine uyduğunu göstermiştir.

Karbon tabanlı maddelerde elektrostatik etkileşim, hidrojen bağları ve aromatik yapıların π - π etkileşimi gibi üç mekanizmanın adsorpsiyon durumunda rol oynadığı belirtilmiştir. pH'nin büyük olduğu durumlarda ($pH > 8$), BPA'nın anyonik halde olduğu ve bu nedenle BPA anyonları ile adsorban arasında elektrostatik bir itme gücünün kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca, grafen oksidin π elektronu verici ve alıcı bölgelere sahip olduğu ve bu özelliği sebebiyle $-OH$ gibi π elektronu verici ve $-NH_2$ gibi de π elektronu alıcı grupların yüzeye tutunmasına neden olduğu ifade edilmektedir [90].

Chella ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışma, $MnFe_2O_4$ ile grafen oksit tabanlı bir adsorban ($MnFe_2O_4-G$) sentezlenmiş, oluşturulan sentez maddenin, sudaki Pb ve Cd iyonlarının adsorpsiyonları ile birlikte antibakteriyel aktivitesi (*E.Ceoli* üzerinde) incelenmiştir. Sonuçlara göre, grafen oksit ve $MnFe_2O_4$ 'e göre $MnFe_2O_4-G$ 'nin daha hızlı bir şekilde dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Pb ve Cd iyonları için grafen oksidin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 30,30 ve 15,57 mg/g olmasına karşı, $MnFe_2O_4$ ilavesiyle bu değerlerin 100 ve 76,90 mg/g değerlerine yükseldiği görülmüştür. Antibakteriyel aktivitede ise, grafen oksitli ortamda bakteri kaybı % 37 iken, $MnFe_2O_4-G$ 'li ortamda bu oran %82 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, $MnFe_2O_4-G$ 'nin manyetik özellik gösterdiği vurgulanmış ve bu özellik sayesinde ayırma işleminin rahatlıkla yapılabileceği ifade edilmiştir [91].

Grafen ile etilen diamin fonksiyonlaştırılması (ED-G) üzerine yapılan çalışmalarda, organik tıbbi kirleticiler ile sulardaki nötral karbamazepin, pozitif atenolol ve negatif ibuprofene ait adsorpsiyonlar incelenmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, grafen oksit yüzeyini anyonik kirleticilere karşı aktifleştirerek, kirletici maddelerin adsorban yüzeyine tutunma kapasitesini yükseltmektir. Ulaşılan sonuçlara göre, ED-G'nin anyonik ibuprofeni adsorplama kapasitesinin, literatürde rapor edilen grafen oksit ve aktif karbon adsorpsiyon kapasite değerlerinden daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, tekrar kullanım

çalışmalarında beşinci kez kullanım sonrasında ED-G'nin adsorpsiyon yeteneğini yeterli ölçüde korunduğu saptanmıştır [92].

Tan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, grafen oksit membranlar sentezlenerek bu membranların sulu çözeltiler içindeki Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını adsorpsiyonlaması için kullanılmıştır. Çalışmada grafen oksit (GO) ile polivinil alkol (PVA) seçilmiş ve en verimli sonuç GO/PVA:1/3 oranı olarak bulunmuştur. Bu oranın seçilmesinin sebebi, fazlaca oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile ağır metal iyonlarının daha etkili bir şekilde bağlanmasını sağlamaktır. Elde edilen sonuçlara göre, maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} için sırasıyla 1,21, 0,81 ve 1,08 mmol/g olarak belirlenmiştir. Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının bulunduğu ikili sistemde, belirli bir süreden sonra adsorplanan Cd^{2+} miktarının azalmaya başladığı gözlenmiştir. Bu durum, Cd^{2+} iyonları ile Ni^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sebebiyle gerçekleştiği açıklanmaktadır. Aynı şekilde, üç metal iyonlu sistemde, Cu^{2+} iyonlarının diğer iyonlara nazaran daha olumlu davrandığı ve adsorplanan Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyon miktarlarının zamanla azaldığı bulgulanmıştır [93].

Farklı bir çalışmada, grafen oksit (GO) katkılı bir hidrojel sentezlenmiş ve Pb (II), Cd (II), Ag (II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygunluğu vurgulanmıştır. En yüksek adsorpsiyon değerleri Pb (II), Cd (II), Ag (II) iyonları için sırasıyla 142,50, 112,50 ve 132,12 mg/g şeklinde bulunmuş olup, tekrar kullanım deneylerinin dördüncü aşamasında kullanıldığında adsorpsiyon veriminde sadece % 6'lık kayba neden olduğu tespit edilmiştir [94].

Bir başka çalışmada, pH'a duyarlı $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ (indirgenmiş grafen oksit) sentezlenip bu malzemenin fotokatalitik etkisinden yararlanılarak, atık sulardaki reaktif kırmızı 141 boyar maddesinin giderilmesinde kullanılmıştır. Eş zamanlı çöktürme ve hidrotermal yöntemleri kullanılarak $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ sentezlenmiştir. Sentez ürününün manyetik ayırma özelliği ile ayrılabilme yeteneğini kobalt ve demirin birlikte kullanılmasının artırdığı ve fiziksel-kimyasal kararlılık sağladığı belirtilmektedir. Karakterizasyon çalışmalarında, sentez ürününün üniform (değişmez) bir dağılım gösterdiği ve grafen oksit (GO) tabaka kalınlıklarının 1,5 nm olarak ölçüldüğü ifade edilmiştir. Optimum şartlarda, grafen tabakalarının kalınlığı 0,34 nm'dir. Ortaya çıkan farkın, fonksiyonel gruplar sebebiyle oluştuğu belirtilmiştir [95].

Fakhria ve arkadaşları yaptığı çalışmada, heteropoli asit ve etilen diamin ile grafen oksit fonksiyonize edilmiş ("Mo₄W₈@EDMG" olarak adlandırılmıştır), seryum ve metilen mavisi maddelerinin sudan gideriminde kullanılmıştır. Adsorban miktarı olarak 50 mg / 30 mL belirlenmiştir. Heteropoli asitlerin kuvvetli Bronsted asidi ve kuvvetli foto-oksidatif etkiye sahip olmalarından dolayı ışık altında boya kirliliklerini kolaylıkla oksitleyebileceği belirtilmiştir. Deney sonuçlarına göre, metilen mavisi boyasının tümünün pH 8'de 50 dakika içerisinde parçalandığı gözlemlenmiştir. Ce³⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda en uygun pH'nin 6 olduğu bulunmuştur. Asidik ortam içerisinde adsorban yükünün negatif olduğu ve ortamdaki hidronyum ve seryum iyonlarının negatif merkezlere ulaşmak için rekabetçi davrandığı, bu durum sonucunda adsorpsiyon veriminin azaldığı literatürdeki yazarlarca ifade edilmiştir [96].

5.1.3. GO kullanım alanları

Tek katlı, çift katlı ve çok katlı grafen türleri, farklı alanlarda geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Bu benzersiz malzeme, ışığı etkili bir şekilde ilettiği için özellikle bilgisayar ve dijital cihazlardaki optik levhaların üretiminde tercih edilmektedir. Elektriksel ve termal iletkenliği sayesinde, grafenin elektronik endüstrisiyle sınırlı olmayan bir kullanım alanı bulunmaktadır. Grafen, sadece bu sektörde değil, aynı zamanda hafifliği, esnekliği ve mukavemeti sayesinde bir dizi farklı alanda kullanılacak potansiyele sahiptir.

Bu özellikleri nedeniyle grafen, malzeme mühendisliğinden biyomedikal uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Hafif yapısı, uçak ve uzay endüstrisinde kullanım için uygunluğunu artırırken, esnekliği ve mukavemeti tekstil endüstrisinde, elektrikli araçlarda ve spor malzemelerinde avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, grafenin termal iletkenliği, enerji depolama sistemleri ve termal yönetim uygulamalarında kullanımını desteklemektedir. Bu nedenle, grafenin çok yönlü özellikleri, bilim ve endüstri dünyasında pek çok farklı alanda inovasyona olanak tanımaktadır:

Hafif Uçak ve Uyduların Üretimi: Karbon fiber yerine grafen kullanarak kompozit malzemelerin üretilmesi, havacılık ve uzay endüstrilerinde daha hafif ve dayanıklı uçak ve uyduların tasarlanmasına olanak sağlar.

Mukavemetli ve Hafif Polimerlerin Üretimi: Grafenin eklenmesiyle, polimer malzemelerin mukavemeti artar ve aynı zamanda hafif kalır. Bu özellik, güçlü ve hafif malzemelerin talep edildiği birçok endüstri için idealdir.

Pillerin Dayanıklılığını Arttırma: Grafen, pil teknolojisinde kullanılarak pil performansını artırabilir, daha dayanıklı ve uzun ömürlü pillerin üretilmesine katkı sağlar.

Güneş Pilleri ve Ekranlar İçin İletken Şeffaf Kaplama: Grafenin iletken özellikleri, güneş pilleri ve elektronik cihaz ekranları için şeffaf kaplamaların üretiminde kullanılabilir.

Daha Verimli Rüzgâr Türbinleri: Grafenin hafifliği ve mukavemeti, rüzgâr türbinlerinin yapısal bileşenlerinde kullanılarak daha verimli ve dayanıklı enerji üretim sistemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunabilir.

Sağlam İmplantlar Üretimi (Sağlık): Grafen, biyouyumlu ve dayanıklı malzeme olarak kullanılarak daha sağlam ve uzun ömürlü implantların üretilmesine olanak tanır, bu da tıbbi alanda önemli bir ilerleme sağlar.

Spor Ekipmanlarının Üretimi: Grafenin mukavemeti, spor ekipmanlarının tasarımında kullanılarak daha dayanıklı ve hafif spor malzemelerinin üretilmesine imkân verir.

Süper Kapasitörlerin Üretimi: Grafen, yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle süper kapasitörlerin üretiminde kullanılabilir, bu da enerji depolama sistemlerinde daha etkili çözümler sunar.

Esnek Dokunmatik Ekranların ve Ekranların geliştirilmesi: Grafenin esnekliği ve yüksek iletkenliği, elektronik cihazlarda esnek dokunmatik ekranların ve ekranların geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Grafen bazlı malzemeler, geleneksel olarak kullanılan malzemelere kıyasla daha hafif, dayanıklı ve esnek ekranların üretilmesine olanak sağlar. Bu özellikleri, giyilebilir teknolojilerden katlanabilir cep telefonlarına kadar birçok uygulama için çeşitli tasarım seçeneklerini mümkün kılar.

Elektriksel İletken Plastiklerin Üretimi: Grafen, plastik malzemelerle entegre edilerek elektriksel iletken plastiklerin üretimine katkı sağlar. Elektriksel iletken plastikler, ısıtma

elemanlarından sensörlere kadar bir dizi uygulamada kullanılır. Grafenin iletkenliği sayesinde, plastik ürünlere elektriksel özellikler kazandırılabilir. Bu özellik, özellikle otomotiv sektöründe, tıbbi cihazlarda ve elektronik ekipmanlarda kullanılabilir.

Bu uygulamalar, grafenin çok yönlü özelliklerinin bir dizi endüstri ve teknoloji alanında kullanımını göstermektedir.

Grafenin üretimi üzerindeki sınırlamalar günümüzde halen mevcut olsa da, teknolojideki ilerlemelerle bu durumun değişmesi ve grafenin daha geniş bir uygulama yelpazesine sahip olması oldukça olasıdır. Şu anda, grafen genellikle elektronik, fizik, kimya, sağlık, enerji ve sporculuk gibi öncelikli alanlarda kullanılmaktadır. Ancak, gelecekte teknolojinin gelişmesiyle birlikte grafenin daha çeşitli sektörlerde kullanılması beklenmektedir.

Özellikle, grafenin çelikten çok daha yüksek mukavemet özelliklerine sahip olması, inşaat sektöründe potansiyel bir devrim yaratabilir. Grafenin betonla entegrasyonu, yapıların dayanıklılığını artırabilir ve aynı zamanda daha hafif ve güçlü yapıların inşa edilmesine olanak tanır. Bu, özellikle büyük yapı projeleri için önemli bir avantaj sağlayabilir.

Bu bağlamda, grafenin büyük hacimlerde üretilmesi için yapılan araştırma ve geliştirmelerin artmasıyla, inşaat sektöründeki kullanımını daha yaygın hale gelebilir. Dolayısıyla, grafenin sadece mevcut teknolojiyle sınırlı olmadığını, gelecekte daha geniş bir endüstri yelpazesine hitap edebileceğini söylemek mümkündür [97].

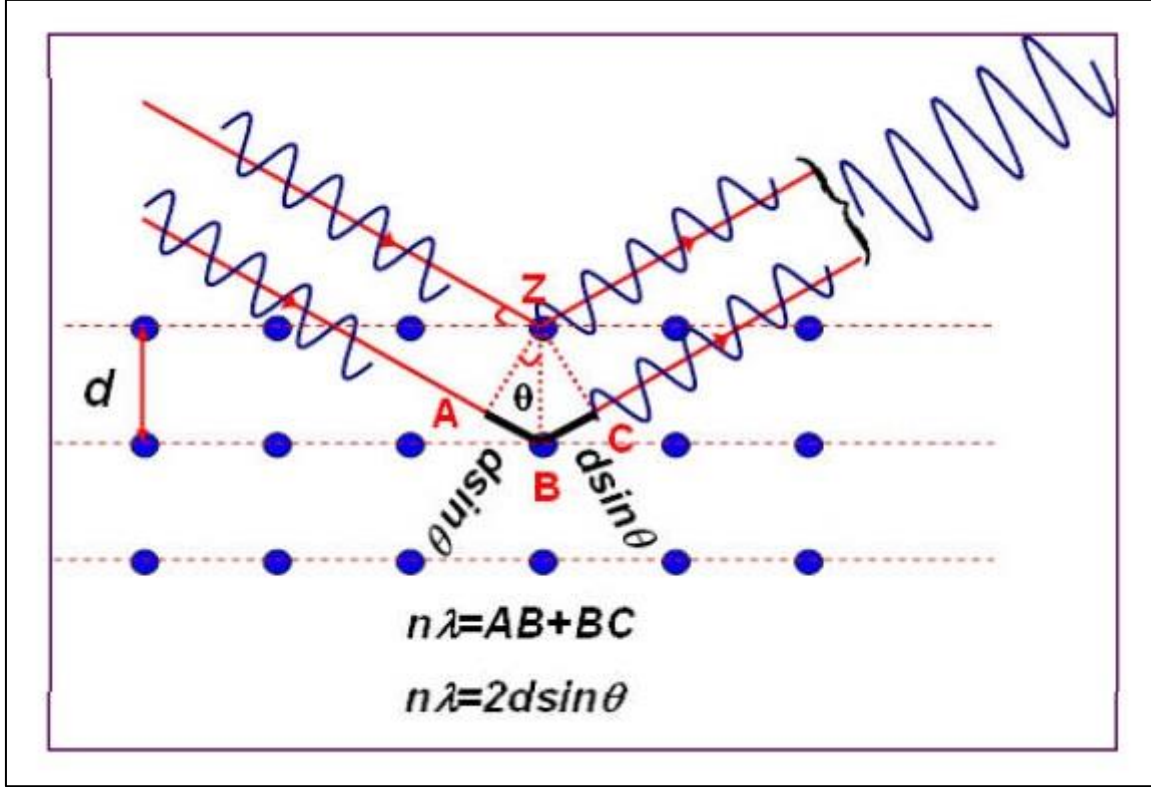
6. POLİMERİK ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU

6.1. XRD (X Işını) Spektroskopisi ile Kristal Yapı Analizi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), elektromanyetik spektrumun çok kısa dalga boylarında yer alan x-ışınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilmesine dayanır. Bu x-ışınları, numunenin kristal yapısındaki atomlarla etkileşime girer, çarpıtılır ve eş uyumlu (coherent) biçimde yansıtılır. XRD tekniği, bir mineralin kristal sınıfını, birim hücre parametrelerini ve kristal halindeki çeşitli atomların pozisyonlarını belirlemek için kullanılır.

X-ışını kırınımı spektroskopisi yönteminin en önemli özelliklerinden biri, inceleme sırasında örnek tüketmemesidir. Bu, çok az miktardaki örneklerin (sıvı, toz, kristal ve ince film gibi) incelenmesine olanak tanır. Yani, numune üzerine gönderilen x-ışınları, kristal yapıdaki düzenlemeleri kırınım desenleri olarak kaydeder; bu desenler de analiz edilerek numunenin kristalografik özellikleri belirlenebilir. Bu özellik, malzeme bilimi, mineraloji, kimya ve fizik gibi birçok bilim alanında kullanılan güçlü bir karakterizasyon tekniği olarak XRD'yi önemli kılar.

X-ışını difraksiyonu, Bragg yasasını temel alarak çalışır. Bu kanun, x ışınlarının kırınımında en sık kullanılan teorem olarak Bragg tarafından geliştirilmiştir. Kristal düzlemleri arasındaki mesafe 'd' olan düzenli yapılar, x-ışınları tarafından saçılır ve bu saçılma, 'λ' dalga boyuna sahip x-ışınları ile belirli bir 'θ' açısını oluşturur. Işınlardan geliş ve yansıma arasındaki optik yoldaki fark, $n\lambda = 2d \sin\theta$ formülüyle ifade edilir ve bu ilişkiye Bragg Yasası adı verilir.



Şekil 6.1. Bragg Yasası: $2d \sin \theta = n \lambda$

Numune hazırlama aşaması doğru bir x-ışını kırınımı için oldukça önemli bir aşamadır. İyi hazırlanmış bir numunenin kristalit ve partikül boyutları, aralığı 1-5 μm aralığında olmalıdır. Kristalitlerin rastgele bir yönlendirmeye sahip olması gerekmektedir, yani belirgin bir tekstür olmamalıdır. Ayrıca, kristalitler tamamen düz bir yüzeye sahip olmalıdır.

Analiz için hazırlanan örnek öğütücülerde, 23 mikron altındaki boyutlara ve toz formuna getirilmelidir. Kullanılan öğütücünün temizliği son derece önemlidir. Örnek miktarı genellikle 1-2 gram olarak yeterli olacaktır. Toz haline getirilen örnek, en az yönlendirmeye (dik) preslenerek analiz için uygun hale getirilir. Killer içindeki numuneler, saf su ile süspansiyona alınır. Bu süreçte saf su, killer arası katyonu bozmaz. Stocks kuralına göre, tane boyutu 2 mikrondan büyük olanlar çöker ve 2 mikrondan küçük olanlar ise yüzeyde kalır; böylece killer ayrıştırılır. Hazır bulunan kataloglar ve belirlenmiş pikler arasında değerlendirme yapılması sonucunda mineral tespiti gerçekleştirilir. İnce filmlere ait numuneler, 1x1 boyutlarına getirilerek hazırlanmalı ve kalınlığı <7 mm'den küçük olmalıdır.

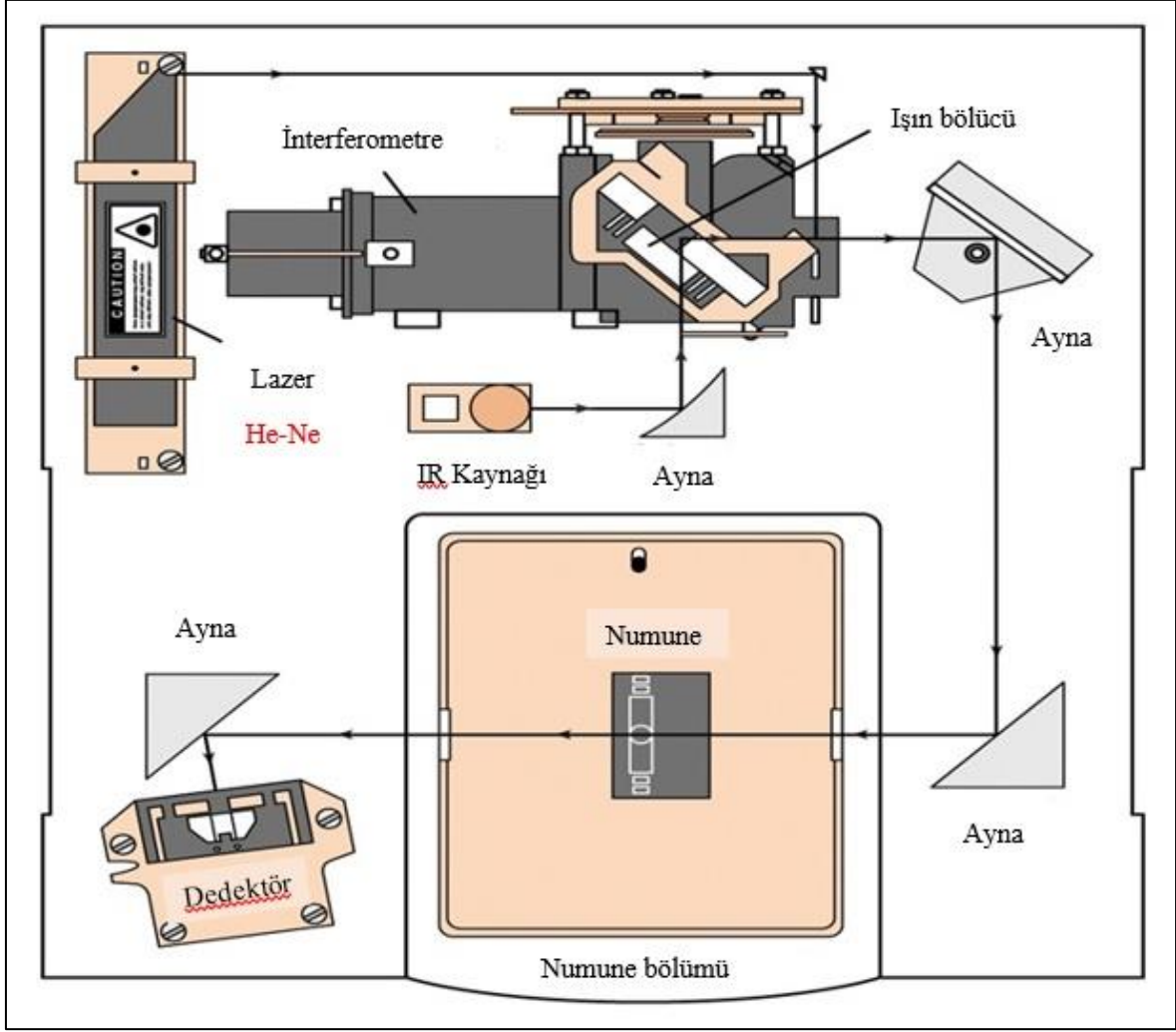
6.2. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

1950'li yıllarda uzakta bulunan yıldızların infrared spektrum araştırmalarını yapan bilim adamları, Fourier transform spektroskopisini geliştiren ilk kişilerdi. Bu teknik, alınan zayıf sinyallerin çevresel faktörlerden ayrıştırılabilmesini sağlamak açısından kritik bir rol oynamaktadır. İlk kimyasal uygulamaları ise uzak-infrared bölgesinde gerçekleştirilmiştir ve bu teknik, özellikle 1960'lı yılların sonunda orta-infrared ve uzak infrared ($10-400\text{ cm}^{-1}$) bölgelerde çalışabilen cihazların üretilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur.

Fourier transform spektroskopisi, moleküler spektroskopi adı verilen bilim dalında önemli bir rol oynamaktadır. Bu yöntem, katı, sıvı ve çözelti durumundaki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupları, aynı veya farklı iki bileşiğin karşılaştırılmasını, bağların durumunu, bağlanma yerlerini, ve yapının aromatik ya da alifatik yapıda bulunup bulunmadığını saptayabilir. FTIR, biyokimyasal analizlerde, karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapısının belirlenmesinde kullanılan önemli bir araçtır.

FTIR, özellikle ilaç (farmakoloji) ve adli (kriminal) analizlerde tercih edilirken, malzeme bilimleri, seramik ve kimya alanında da geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bu teknik, çeşitli numunelerin niteliksel ve niceliksel analizlerini gerçekleştirme yeteneği ile bilinir, bu özellik onu araştırma ve endüstriyel alanlarda çok yönlü bir analitik araç haline getirir.

Bağ içeren türlere IR ışığının pulslar halinde gönderilmesi ve elde edilen absorbanların kaydedilmesi işlemi bilgisayar vasıtasıyla birleştirilirse FTIR işlemi yapılmış olur. IR aktif maddelerin, infrared ışığını absorpsiyonunun ölçülmesine dayanan IR spektroskopisinde özellikle organik maddelere ait spektrumlarda; 1000 cm^{-1} 'den küçük dalga sayısına ait bölge, parmak izi bölgesi olarak adlandırılır [98]. Spektrumda bulunan veri, farklı moleküler bağlardan kaynaklanan farklı titreşim frekanslarını temsil eder. Bu sayede, analiz edilen malzemenin moleküler yapısı hakkında kapsamlı bilgi elde edilebilir.



Şekil 6.2. FTIR spektromenin şematik görüntüsü

6.3. UV-GB Spektroskopisi

200 ile 800 nm dalga boyundaki ışınların moleküler türler tarafından absorpsiyonunu inceleyen yönteme ultraviyole-görünür bölge (UV/GB) spektroskopisi adı verilir. Bu spektroskopik yöntem, analit tarafından absorplanan monokromatik ışının ölçülmesiyle gerçekleşir. Bu teknik, ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyon ölçümlerini kullanarak birçok organik ve inorganik bileşiğin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, bir cm ışın yolundaki ışının geçirgenliği olan bir hücrede bulunan çözeltiliye ait geçirgenliği (T) ve absorpsiyonunun (A) ölçülmesi ile ilişkilidir. Absorpsiyon, absorpsiyon oluşturan analitin konsantrasyonu ile Eş 6.3'teki gibi doğrusal olarak değişir [99].

$$A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon \cdot b \cdot c \cdot l \quad (6.3)$$

Eşitlikteki değişkenler Çizelge 6.3'te tanımlanmıştır. Bu eşitlik Beer yasasının matematiksel bir ifadesidir.

Çizelge 6.3. Absorpsiyon ölçümlerindeki terim ve semboller [99]

Terim ve Sembol	Tanımı	Diğer İsim ve Sembolü
Işın gücü P, P ₀	Dedektörün 1 cm ² 'lik alanına bir saniyede düşen ışının enerjisi (erg)	Işın şiddeti I, I ₀
Absorbans A	Log P ₀ /P	Optik yoğunluk D; ekstinksiyon E
Geçirgenlik T	P/P ₀	Transmittans T
* Işın yolu b	-	l, d
* Absorptivite a	A/bC	Ekstinksiyon katsayısı k
** Molar absorptivite ε	A/bC	Molar ekstinksiyon katsayısı

* c: veya diğer konsantrasyon birimleri cinsinden verilebilir; b cm ya da farklı uzunluk birimleri cinsinden yazılabilir.

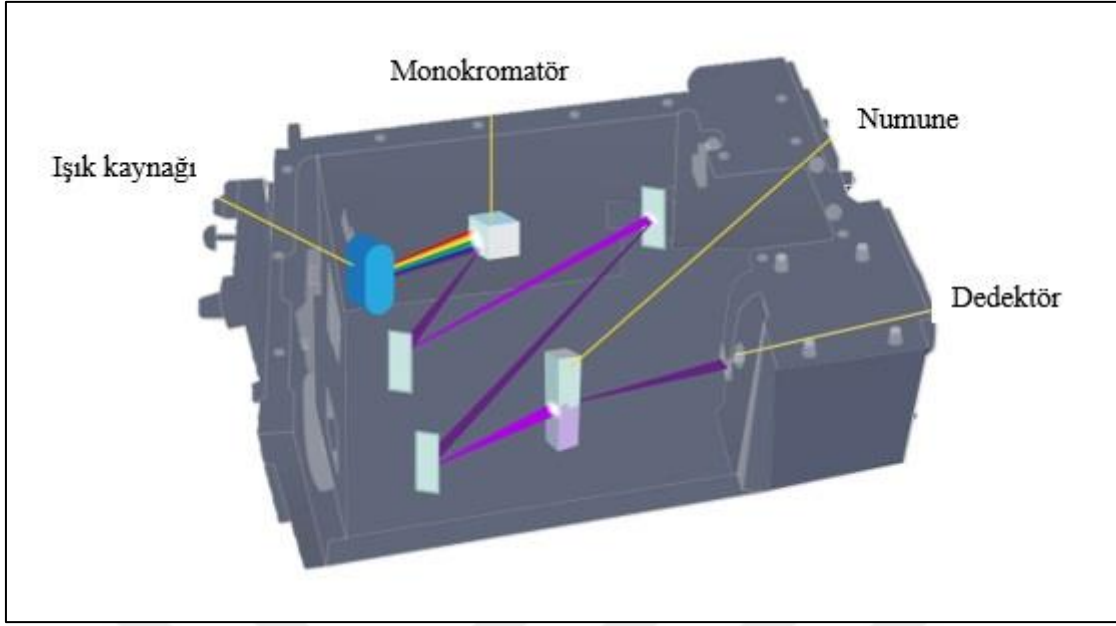
** c:cinsinden verilir; b cm cinsinden verilir.

UV/GB spektroskopisi ölçümünde kullanılan cihaz genellikle UV/GB spektrofotometresi olarak da adlandırılır. Spektrofotometreler, elektromanyetik spektrumun belirli bölgelerindeki ışığın absorbansını ölçmek için kullanılan cihazlardır. UV/GB spektrofotometreleri, özellikle ultraviyole (UV) ve görünür (GB) bölgelerdeki ışığın absorbansını ölçmek üzere tasarlanmıştır. Dizayn bakımından, spektrofotometreler iki temel türe ayrılabilir:

Tek Dalga Boylu (Single Wavelength) Spektrofotometreler: Tek bir belirli dalga boyundaki ışığın absorbansını ölçen basit spektrofotometrelerdir. Genellikle belirli bir dalga boyunda analiz yapmak için kullanılırlar.

Çok Dalga Boylu (Multi-Wavelength) Spektrofotometreler: Genellikle geniş bir dalga boylarındaki ışığın absorbansını ölçebilen daha gelişmiş spektrofotometrelerdir. Spektral tarama özelliği ile birçok dalgaboyundaki absorbansı aynı anda ölçme yeteneğine sahiptirler.

Her iki tür de laboratuvar ortamlarında çeşitli analitik uygulamalarda kullanılan önemli araçlardır.



Şekil 6.3. UV/GB spektrometre şematik görüntüsü

6.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Görüntüleme Yöntemi

Hızlandırılmış elektron demetinin bir örnek yüzeyini tarayarak, istenilen yüzeyden bir görüntü elde etmeyi sağlayan elektron mikroskop görüntüleme yöntemi olan SEM, elektronların örnek atomlarıyla etkileşim kurarak değişik sinyaller göndermelerine dayanmaktadır. Bu sinyaller, detektörler tarafından tespit edilir ve bize örnek yüzeyin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. Manfred von Ardenne tarafından 1937 yılında Berlin'de icat edilen SEM, ilk ticari sürümünü Cambridge Scientific Instrument Company tarafından 1965 yılında üretmiş ve "Stereoscan" adıyla DuPont firmasına göndermiştir. Numune ve elektron arasında oluşan etkileşimlerdeki sinyaller, numunenin morfolojisi (iç yapılarındaki fiziksel özellikler), kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve dağılımı hakkında önemli bilgiler sağlar. SEM analizlerinde, malzeme içindeki mikro (10^{-6} m) ve nano (10^{-9} m) boyutlarda görüntüleme yapılabilir. Bu teknik, çözünürlük, derinlik ve büyütme gibi avantajlar sunarken, vakum gereksinimi, iletken numune gerekliliği ve sarf malzeme maliyetleri gibi dezavantajları da vardır.

Taramalı elektron mikroskop kullanımında, numunelerin temiz olması kritiktir. Ayrıca, örneklerin boyutu da büyük önem taşır. Özellikle örneklerin yüksek vakuma dayanabilmeleri gerekir. Elektron ışını ile taranan yalıtkan örnekler, şarj birikmesine eğilimli olduğundan, bu tür örnekler elektriksel olarak iletken bir malzeme ile ince bir

tabaka oluşturacak şekilde kaplanır. Bu kaplama, analiz görüntüleme kabiliyetini etkilemez, ancak adsorplanan elektronların topraklanmasına neden olur. Eğer yüzeyden görüntü alınacaksa, iletken malzeme genellikle yüksek atom numarasına sahip metaller (bakır (Cu), altın (Au), platin (Pt), gümüş (Ag)) olmalıdır. Bu, etkileşim hacmini daraltır ve güçlü sinyal olarak ayırma gücünü artırır. Kimyasal analiz yapılacaksa, karbon ile kaplama uygulanabilir. Zira, karbon ile kaplama (düşük atom numaralı) enerji dağılım spektroskopisi (EDS) sistemince tespit edilemez.

Taramalı elektron mikroskopunun çalışma aşamaları şu temel bileşenleri içerir:

Elektron Tabancası: Elektron mikroskopunun optik kolunda, elektron demetinin kaynağı olan bir elektron tabancası bulunur. Bu tabanca, elektron üretir ve hızlandırma aşamasına hazırlar.

Anot Plakası: Elektron demetini numune üzerine hızlandırmak için yüksek gerilim uygulandığı plaka (anot) bulunur. Bu plaka, elektron demetinin hız kazanmasını sağlar.

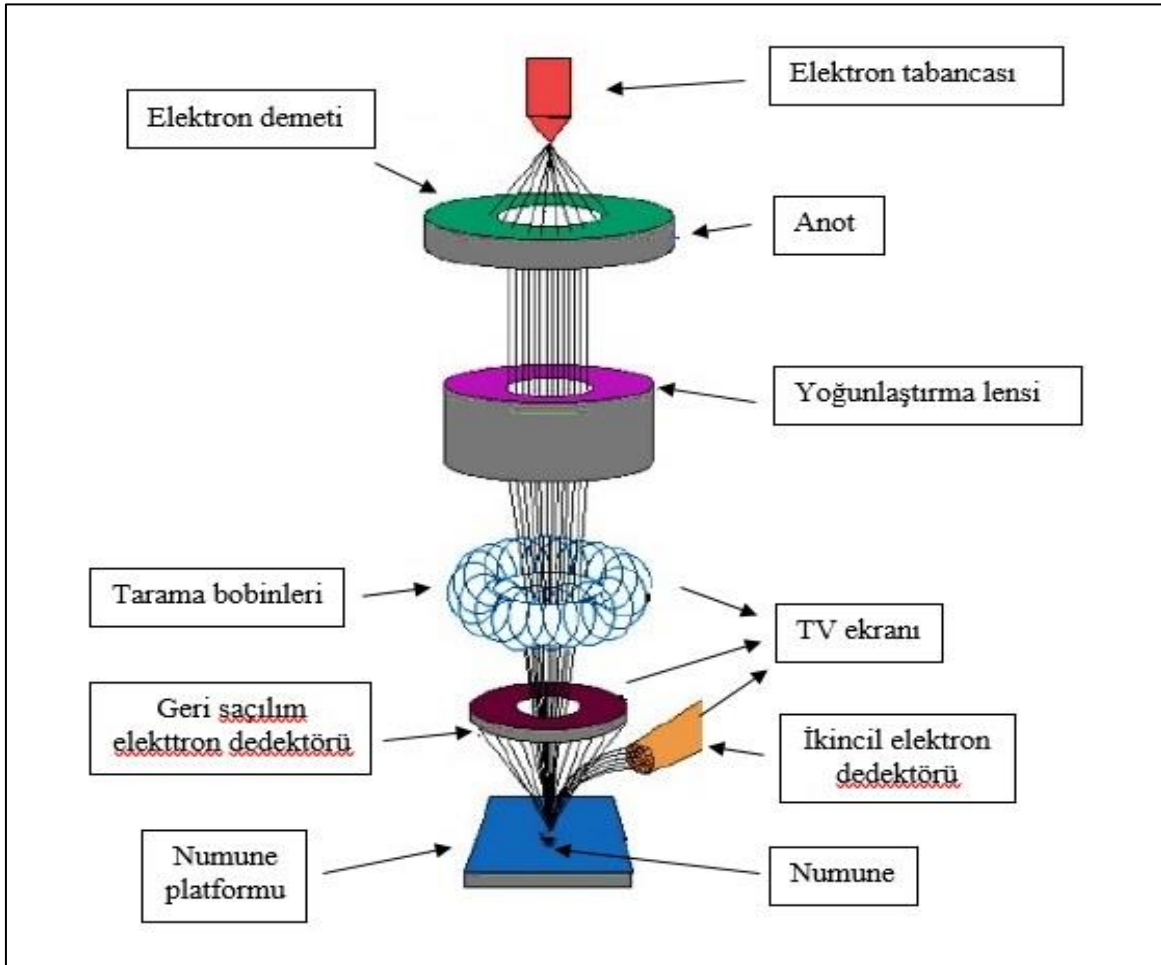
Kondenser ve Objektif Mercekleri: Elektron demetini toplamak ve yönlendirmek için kondenser ve objektif mercekleri kullanılır. Bu mercekler, elektron demetini odaklayarak numuneye yönlendirir.

Tarama Bobinleri: Elektron demetini sınırlamak ve numune yüzeyini taramak için tarama bobinleri kullanılır. Bu bobinler, demeti belirli bir desende tarayarak numune üzerinde detaylı bir görüntü elde edilmesini sağlar.

Taramalı elektron mikroskopunun bu temel bileşenleri, elektron demetinin üretimi, hızlandırılması, odaklanması ve numune üzerinde tarama yapılması gibi işlemleri gerçekleştirerek detaylı görüntüler elde edilmesini sağlar. Bu aşamalar, numunenin yüksek çözünürlükte ve detaylı bir şekilde incelenmesini mümkün kılar.

Optik kolunun alt tarafından numune ocağına açılan bölümde, üç yönlü hareket edebilen numune kızıağı bulunmaktadır. Bu kızıak, numune ile elektron demeti arasındaki etkileşim sonucu oluşan çeşitli sinyallere duyarlı algılayıcılar içerir. Mikroskobun elektronik ekipmanı, mercek akımı, flaman akımı ve uyarma gerilimini kararlı bir şekilde tutarak

algılayıcılardan gelen sinyalleri işler ve numunenin farklı özelliklerini yansıtan görüntüler oluşturur. Bu sistem, numune üzerinde gerçekleşen elektronik etkileşimleri tespit eder ve bu bilgileri detaylı görüntülere dönüştürerek kullanıcının analiz yapmasına olanak tanır. Algılayıcılar, numunenin yüzey topografisi, kimyasal bileşimi veya diğer özellikleri hakkında bilgi sağlamak için tasarlanmıştır, bu da taramalı elektron mikroskopunun yüksek çözünürlükte ve detaylı incelemeler yapabilmesini sağlar.



Şekil 6.4. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görüntüsü

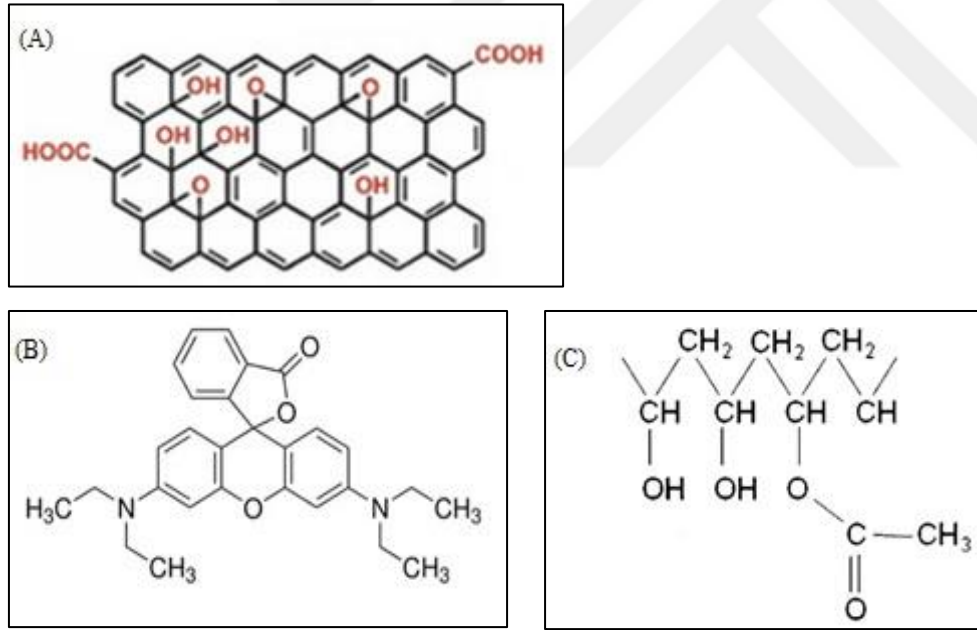
Elektronlar, örnek üzerinde ya da yakınındaki atomlarla etkileşimde bulunarak çeşitli sinyaller ortaya çıkarır; bu da örnek yüzeyinin topografisi, yapısı ve diğer özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Cihazda üretilen sinyaller arasında ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, karakteristik x-ışınları, örnek akımı ve geçen elektronlar yer alır.

7. DENEYSEL METOT

Bu bölümde deneysel çalışma aşamasında kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve analiz materyallerinin hazırlama basamaklarından bahsedilecektir.

7.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

Grafen oksit (GO), % 5'lik polivinil alkol (Merck, % 98), jelleştirici olarak sodyum silikat (Ege Kimya, Egenat 3203), renklendirici olarak Rodamin B (Merck), pH ayarlamaları için 2, 4, 6, 8 ve 10 buffer çözeltileri (Merck) tercih edilmiştir. Çözelti hazırlama aşamalarında ise ultra saf su (18,2 M Ω) kullanılmıştır. Karakterizasyon amaçlı kullanılan cihaz ve ekipmanlar hakkındaki bilgiler, cihaz ile elde edilen sonuçlar kısmında ayrı ayrı yer almaktadır.



Şekil 7.1. Grafen oksit kimyasal yapısı (A), Rodamin B molekül yapısı (B), polivinil alkol kimyasal yapısı (C)



Resim 7.1. UV/GB spektrometre cihazı



Resim 7.2. FTIR spektroskopisi cihazı



Resim 7.3. XRD spektroskopisi cihazı



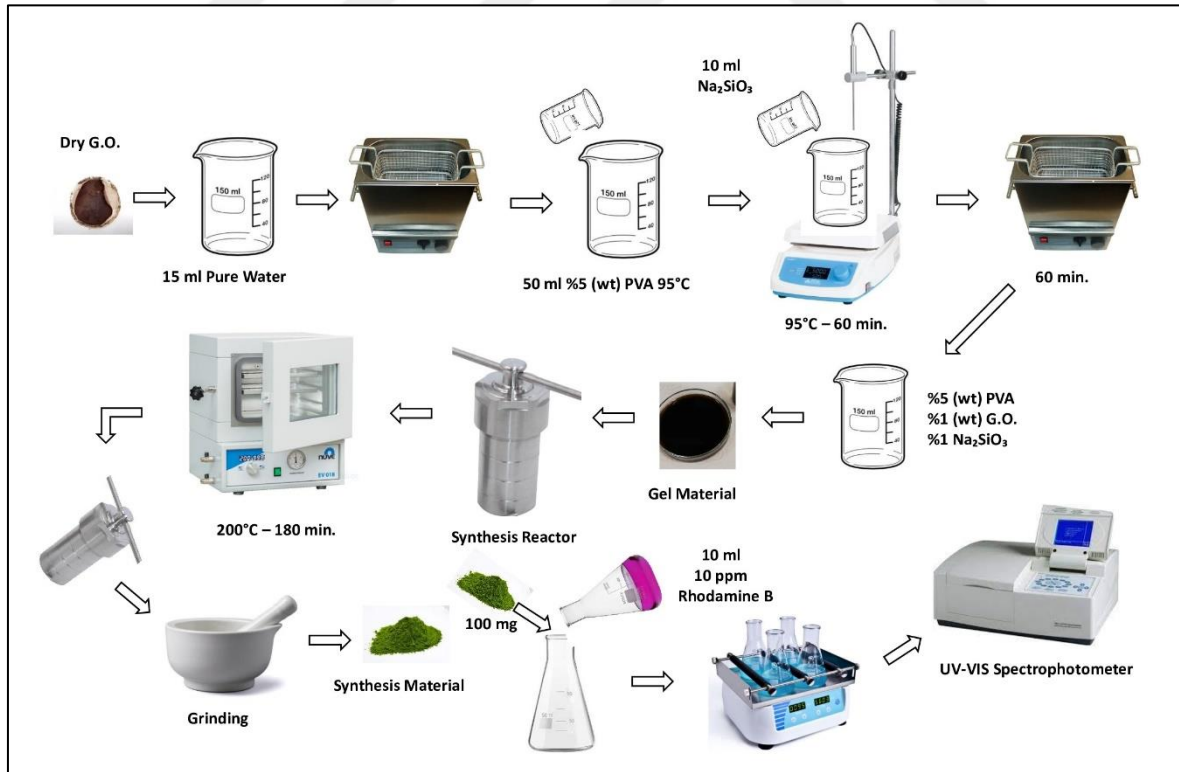
Resim 7.4. SEM görüntüleme cihazı

7.2. Adsorbanların Hazırlanması

İlk olarak Hummers Yöntemi kullanılarak grafitten grafen oksit (GO) hazırlanmıştır. 40 μm 'den daha küçük tabaka genişliğine sahip grafit tozundan 1 g alınarak üzerine soğutulmuş sülfürik asitten 25 mL eklenmiştir. Karışıma 3 g potasyum permanganat eklenmiş önce buz banyosu daha sonra oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışıma ani sıcaklık artışı olacak şekilde 45 mL deiyonize su dikkatlice eklenmiş olup 15 dakika daha karıştırıldıktan sonra 150 mL deiyonize su ve 8,5 ml % 30'luk hidrojen peroksit çözeltisi ilave edilerek işlem sonlandırılmıştır. Kahverengine dönen çözelti rengi grafitin GO'ya dönüşmesinin fiziksel bir göstergesi olarak kabul edilir. Karışımdan metal iyonlarını uzaklaştırmak için % 5'lik HCl çözeltisi ile 5 kez yıkanmıştır. Son ürünün pH'sı supernatant pH'ya kadar deiyonize su ile yıkanarak ayarlanmıştır. Son olarak karışımın süzülerek macun kıvamına gelene kadar suyu uzaklaştırılmış, sonra macun kıvamındaki nemli grafen oksit (GO) bir kısmı önce etüvde 60 °C sıcaklıkta, 60 °C sıcaklıktaki vakum etüvde birer gün bekletilerek kuru haldeki grafen oksit (GO) ürün elde edilmiştir. Kuru GO, sadece karakterizasyonda kullanılmış olup adsorban hazırlamasında macun halindeki GO ürünü kullanılmıştır. Bu nedenle macun haldeki GO'nun içerdiği kuru kütle

hesaplanması amacıyla kurutma öncesi ve sonrası kütlelerden faydalanılmış olup bu oran yaklaşık % 1 GO (m/m) olarak bulunmuştur.

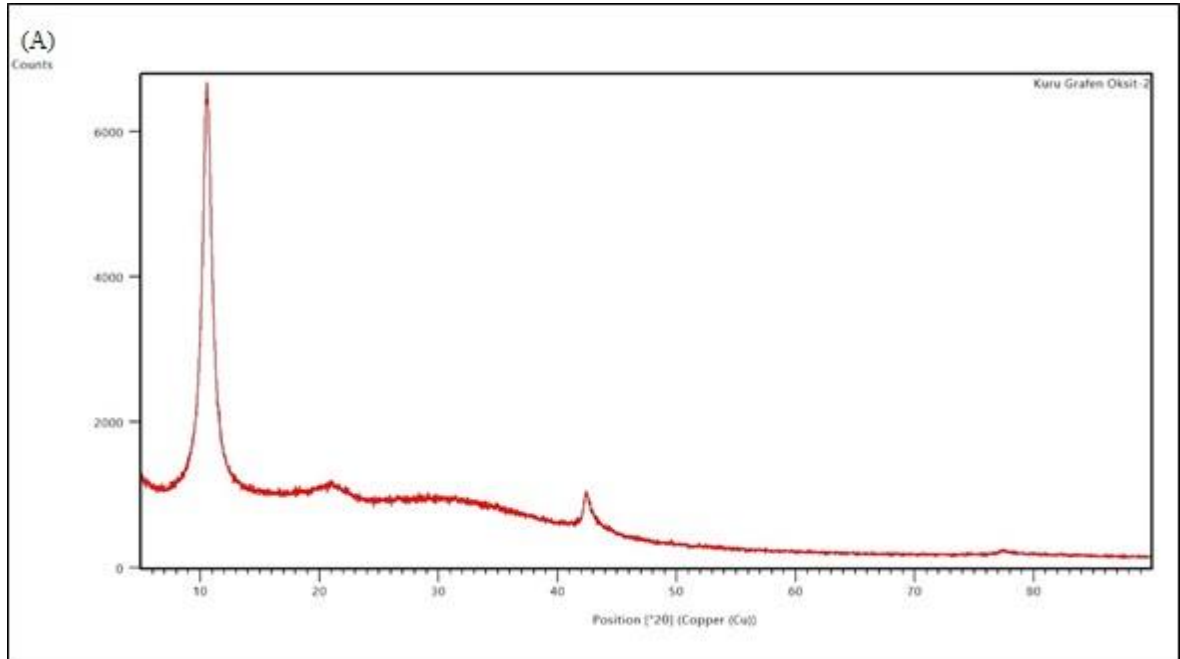
Sentezlenen GO'dan kuru kütlesi 0,066 g olacak şekilde nemli GO tartılarak 15 mL ultra saf su içerisine eklenmiş ve ultrasonik banyoda tamamen tabakalarına ayrılması sağlanmıştır. Çözünen GO daha sonra 95 °C'ki kütlece % 5'lik 50 mL PVA çözeltine aktarılmıştır. Karışım üzerine 10 mL (%1 m/m) sodyum silikat çözeltisinden yavaşça eklenerek 60 dakika boyunca 95 °C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Jel halindeki ürün 60 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiş, daha sonrasında etanol ve ultra saf su ile sırayla birkaç kez yıkanmıştır. Politetrafloroetilen (PTFE) kaba ve sonrasında hidrotermal sentez reaktörüne alınarak ürün 200 °C'deki otoklavda 180 dakika bekletilmiştir. Gözenekli yapıdaki malzeme havanda öğütülerek parçacık boyutu düşürülmüştür. Rodamin B'nin 1000 mg/L stok çözeltisi deneylerde kullanılmak üzere suyla önceden hazırlanmış olup, 10 mg/L'lik (m/V) boyar madde çözeltileri bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir.



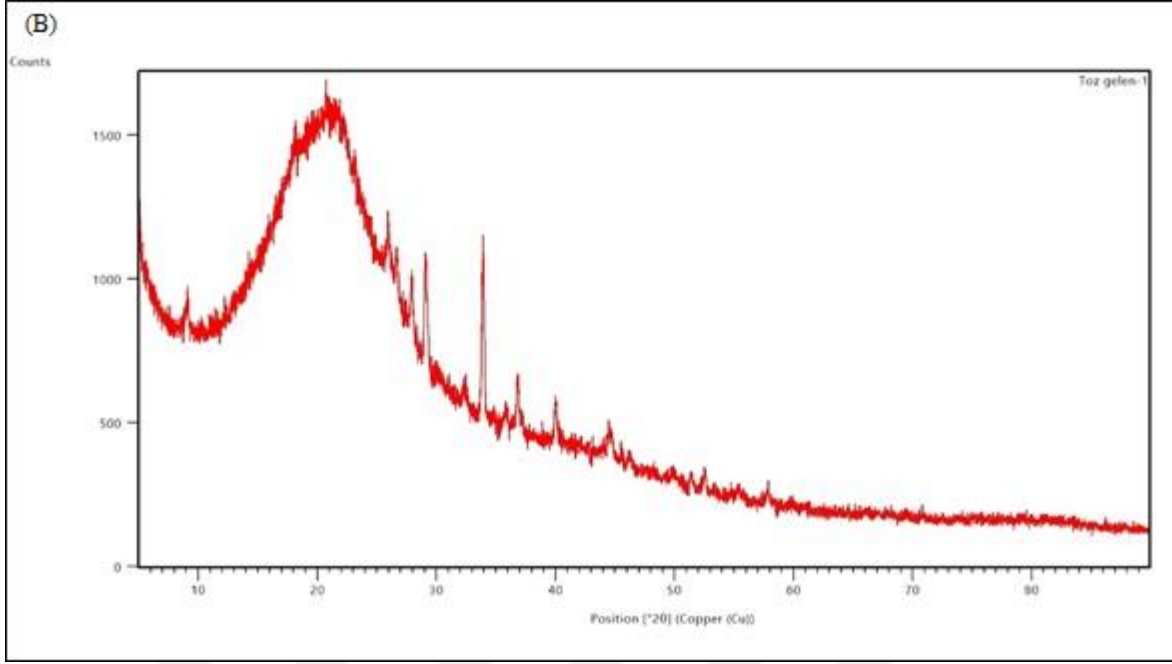
Şekil 7.2. Şematik deney gösterimi

7.3. XRD Analizi Sonuçları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen GO/PVA/silikat hibrit ürünün kristal yapısı BOREN Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi Laboratuvar alt yapısında mevcut PANalytical marka Emprayan model XRD cihazı ile 5-90 ° aralığında 45 kV 40 mA şartlarında Cu K α X-ışın kaynağı ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) kullanılarak yapılan çekimler ile incelenmiştir. GO ve GO/PVA/silikat sentez ürününe ait XRD difraktogramları Şekil 7.3 (A) ve Şekil 7.3 (B)'de sırasıyla verilmiştir. Şekiller incelendiğinde $2\theta = 10.10^\circ$ 'daki şiddetli kırınım piki GO için karakteristik olup 0,87 nm'lik bir d aralığına karşılık geldiği Bragg Yasası'ndan hesaplanmıştır. GO/PVA/silikat hibrit ürünü için ise 0,44 nm'lik bir d aralığına karşılık gelen $2\theta = 20.1^\circ$ civarında yayvan pik GO'nun indirgenme ürünü olarak bilinen indirgenmiş grafen oksit (rGO) literatüre göre daha yüksek bir mesafesine karşılık geldiğinden, bu pikin varlığından hem GO'nun indirgenmesine hem de indirgenmiş GO plakaları arasında PVA veya silikat gibi bir ürünün eldesinde kullanılan bileşenlerin varlığına işaret etmektedir. Bu nedenle, rGO tabakları arasında bileşenlerin iyi biçimde girdiği ürün hibrit yapı olarak ifade edilmiştir. Diğer taraftan Şekil 7.3 (B)'de gözlenen sivri pikler, silikata ait kristal yapıdan kaynaklanan piklerdir.



Şekil 7.3. Grafen oksite ait XRD difraktogramı (A)

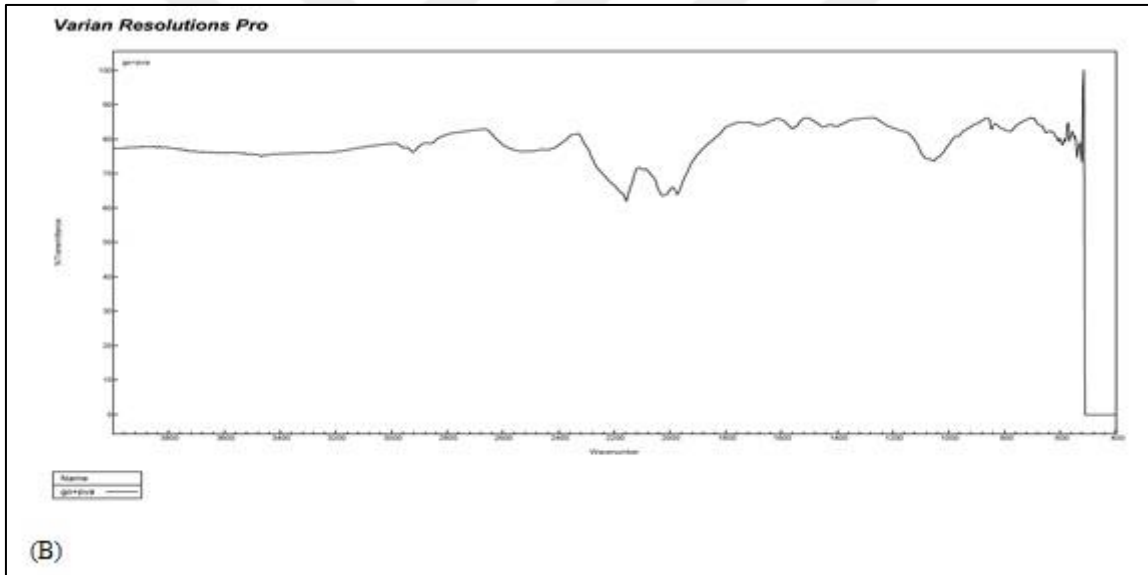
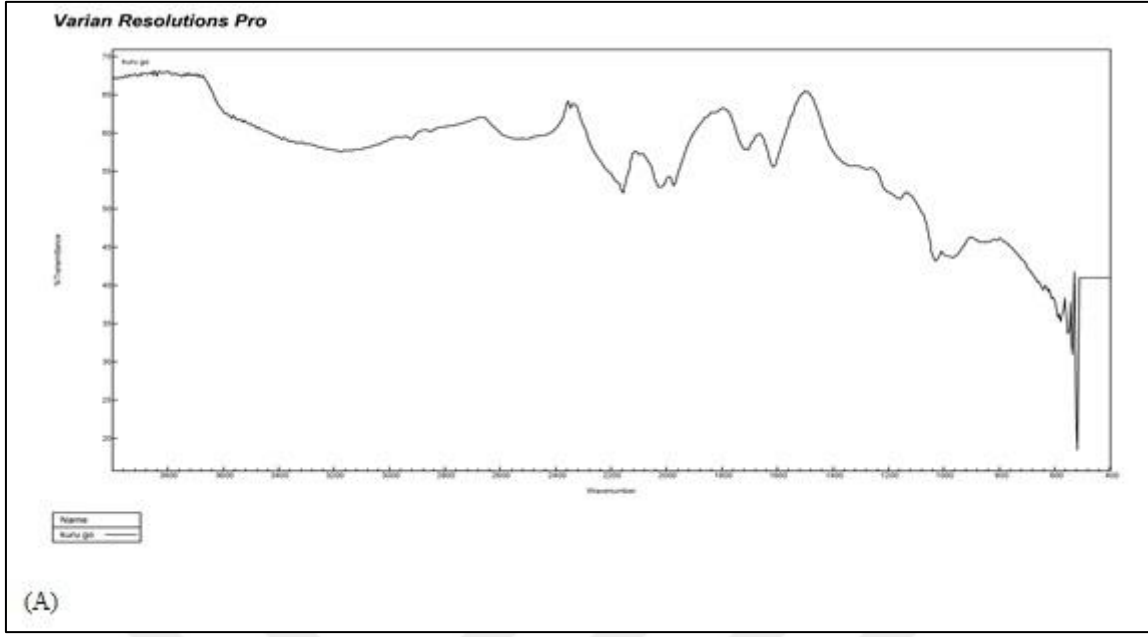


Şekil 7.3. Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen ürüne ait XRD difraktogramı (B)

7.4. FTIR Analizi Sonuçları

Çalışma kapsamında sentezlenen ürünün bağ yapılarını ve yüzey fonksiyonel gruplarını incelemek amacıyla BOREN Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi Laboratuvarı bünyesinde bulunan Varian marka IR 660 model FTIR cihazı kullanılarak $500-4000\text{ cm}^{-1}$ çekim aralığında ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sonuçları GO ve GO/PVA/silikat sentez ürünü için sırasıyla Şekil 7.4 (A) ve Şekil 7.4 (B)'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre GO için elde edilen piklerde 3160 cm^{-1} civarındaki geniş pik -OH gerilme ve 1680 cm^{-1} 'deki keskin pik C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1160 cm^{-1} 'deki bant C-O-C grubunun varlığını, 1040 cm^{-1} 'deki bant karboksilik asitte uzanan karakteristik C-O bandını temsil etmektedir. 1600 cm^{-1} bandı ise oksitlenmemiş grafitik alandaki C=C iskelet titreşiminden kaynaklanmaktadır. 880 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} 'deki bant aralığı ise C-C gerilme titreşimini, $1080-1220\text{ cm}^{-1}$ civarında oluşan geniş bantlar karakteristik Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimini ifade etmektedir.

Sonuç olarak, GO/PVA/silikat ürünün oluşumuyla birlikte özellikle GO'nun yapısında bulunan hidroksil, karboksilat ve epoksi gruplarına ait titreşim bandlarında azalma gözlenmiştir.



Şekil 7.4. Grafen oksite ait FTIR spektrumu (A), Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen ürüne ait FTIR spektrumu (B)

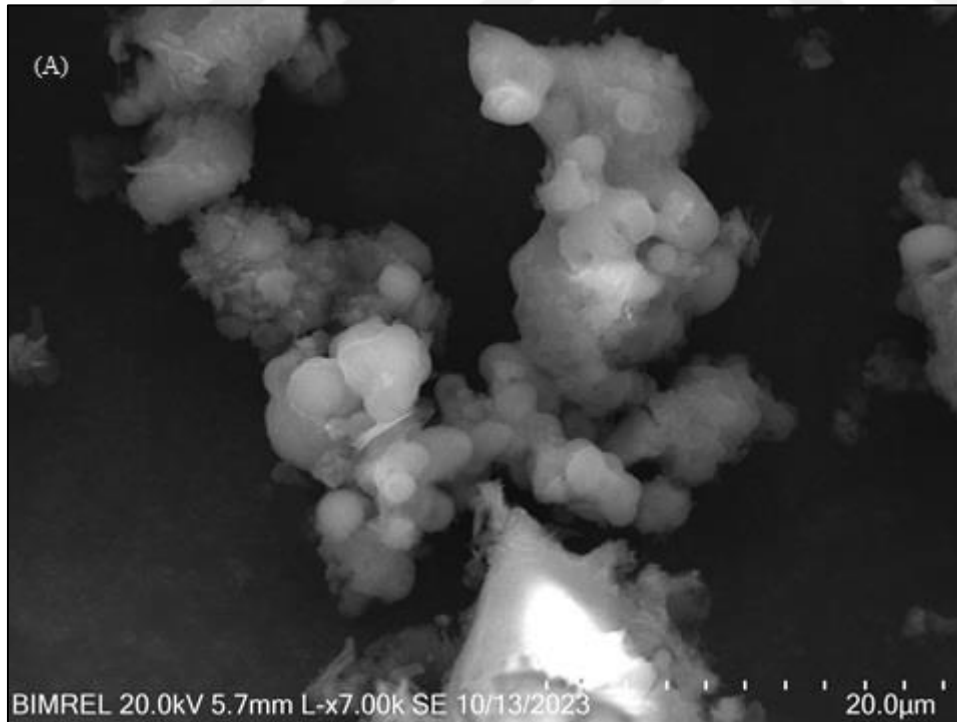
7.5. UV-GB Spektrofotometre Analizi Sonuçları

Sentezlenen GO/PVA/silikat hibrit ürününün boya adsorpsiyonu çalışmalarında, Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarları alt yapısındaki PQ Instruments marka T-80 model, 190-1100 nm spektral aralığına, sabit (2 nm) spektral bant genişliğine sahip yüksek performanslı çift ışınlı UV-GB spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Numune ölçümleri 10 mm ışın yollu quartz hücreler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma öncesinde yapılan literatür taramaları sonrasında Rodamin B boyar maddesi için absorbands

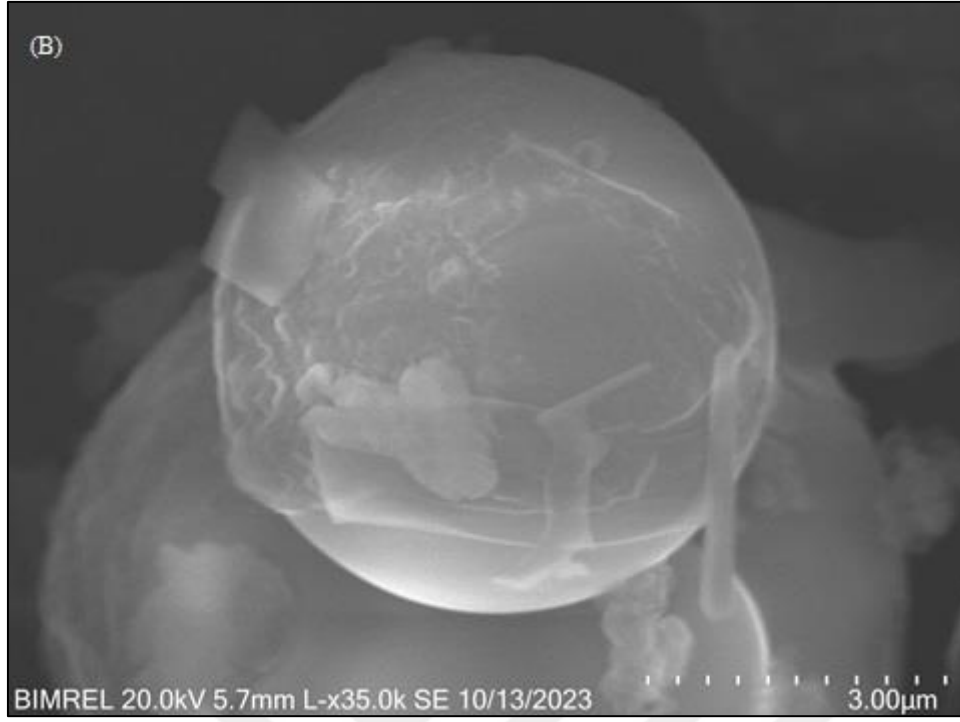
ölçümlerinde en yüksek pikin elde edildiği dalgaboyu olarak 550 nm seçilmiş olup, pH, sıcaklık, adsorpsiyon süresi, ve adsorban miktarı (dozaj) gibi etkilerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen absorpsiyon ölçümlerinde bu dalgaboyu değeri kullanılmıştır.

7.6. SEM Analizi Sonuçları

Çalışma kapsamındaki GO/PVA/silikat hibrit ürününün SEM görüntüsü Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Laboratuvarları alt yapısında bulunan Hitachi marka ve TM4000II model cihaz ile elde edilmiştir. Cihazdan 20.0 μm ve 3.0 μm olmak üzere iki farklı büyütme ölçüsünde görüntüler alınmıştır. Şekil 7.6 (A)'ya göre GO/PVA/silikat sentez ürününün amorf bir yapıda olduğu ve homojen bir dağılım göstermediği gözlenmiştir. Şekil 7.6 (B) incelendiğinde ise fotoğrafta gözlenen küresel cisimlerin nedeni olarak sodyum silikat içindeki silisyum ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca görüntülere göre yapının boşluklu ve küresel olması nedeniyle, sentez ürünün adsorplama kapasitesinin yüksek olmasının bir nedeni olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 7.6. Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen hibrit ürüne ait SEM görüntüsü 20.0 μm (A)



Şekil 7.6. Grafen oksit, silikat ve polivinil alkol ile sentezlenen hibrit ürüne ait SEM görüntüsü 3.00 µm (B)

8. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Elde edilen hibrit ürünün, boya adsorpsiyon kapasitesini araştırmak amacıyla seçilen Rodamin B molekülü adsorpsiyonunu belirlemek ve adsorpsiyon şartlarını optimize etmek amacıyla geleneksel yöntemlerden farklı olarak, deney tasarım yöntemlerinin kullanılması oldukça etkili bir yaklaşımı ortaya koyacağından Çizelge 8.1’de listelenen şartlarda bir dizi çalışma yapılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında etkili olduğu düşünülen ve ön çalışmalarda kanıtlanan 4 değişken olarak belirlenen adsorpsiyon süresi, pH, sıcaklık ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin her birinin 5 seviyeye (1, 2, 3, 4 ve 5) bağlı kalınarak oluşturulan deneysel dizaynı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan değişkenler ve bunlara ait 5 ayrı düzey değerleri Çizelge 8.1’de, verilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen GO/PVA/silikat ürünü Rodamin B ile muamelesinde sabit bir hızda tutulan karıştırıcı su banyosu kullanılmıştır. Tüm çalışmalar 3 ayrı tekrar ile gerçekleştirilmiş, sonuçların ortalaması ve standart sapması grafiklerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 8.1. Çalışmada seçilen faktör ve seviyeler

Faktör	Seviye				
	1	2	3	4	5
Zaman (dakika)	5	10	30	90	-
pH	2	4	6	8	10
Sıcaklık (C)	35	45	55	65	-
Adsorban dozu (g/10 mL)	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125

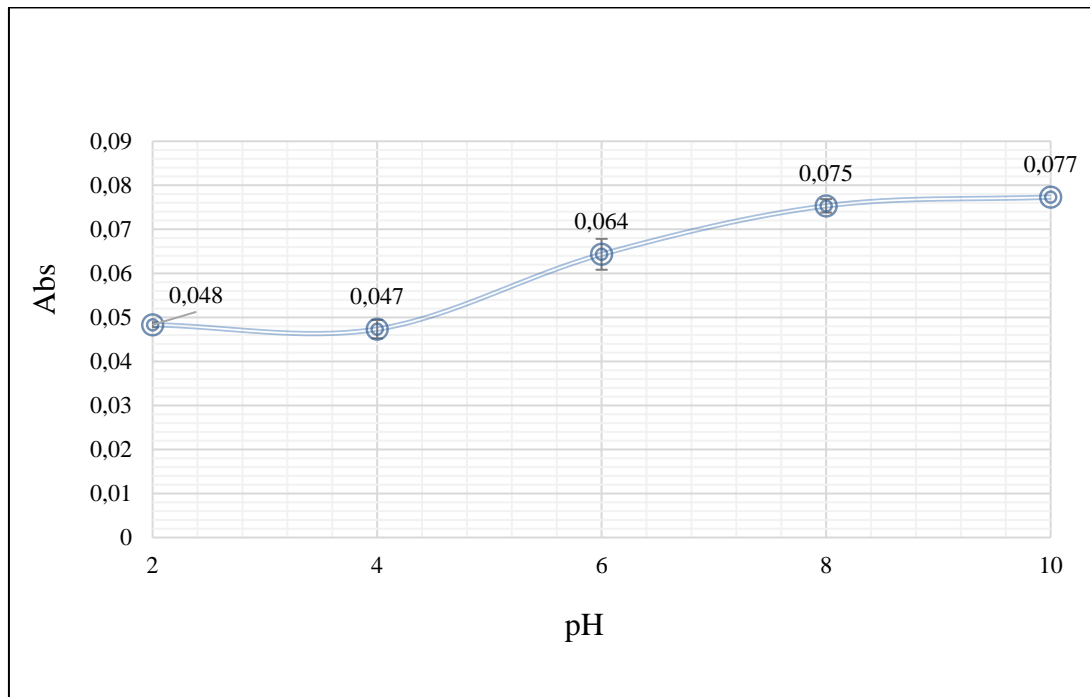
8.1. Rodamin B’nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna pH’nın Etkisi

Tez kapsamında sentezlenen GO/PVA/silikat ürünü üzerindeki pH etkisini araştırmak üzere 2, 4, 6, 8 ve 10 pH değerlerinin her biri için 3 ayrı çalışma tekrarlanmış ve bu çalışmaların ortalama sonuçları Şekil 8.1’de sunulmuştur. Bu pH değerleri için alınan absorbans, konsantrasyon ve % giderim değerleri sapmasıyla birlikte Çizelge 8.2’de verilmiştir.

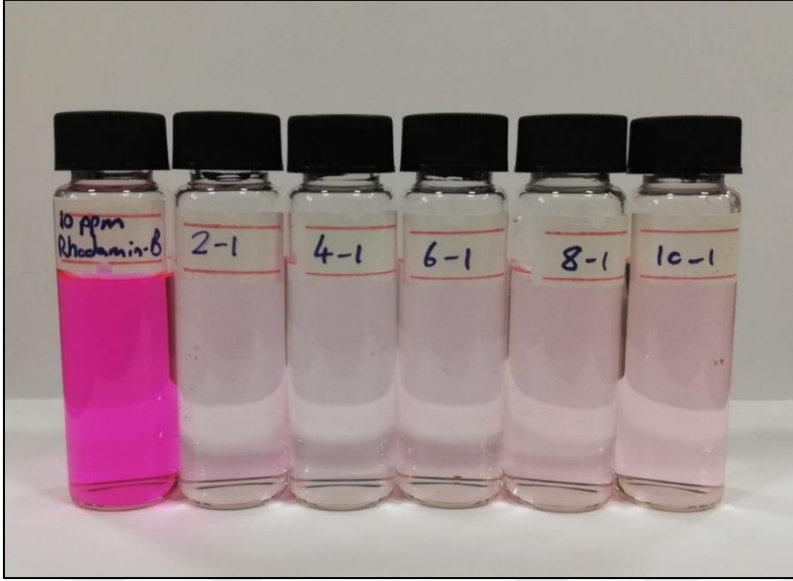
Çizelge 8.2. pH çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları

pH	Absorbans	Konsantrasyon (mg/L)	% Giderim
2	0,048	0,251	97,49
4	0,047	0,245	97,55
6	0,064	0,341	96,59
8	0,075	0,404	95,96
10	0,077	0,415	95,85

Çizelge 8.2'deki veriler incelendiğinde en yüksek giderim oranının pH 4 değerinde alındığı, diğer pH değerlerinde farklı sonuçların alındığı gözlemlenmiştir.



Şekil 8.1. Rodamin B'nin GO/PVA/silikat üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi



Resim 8.1. pH çalışması

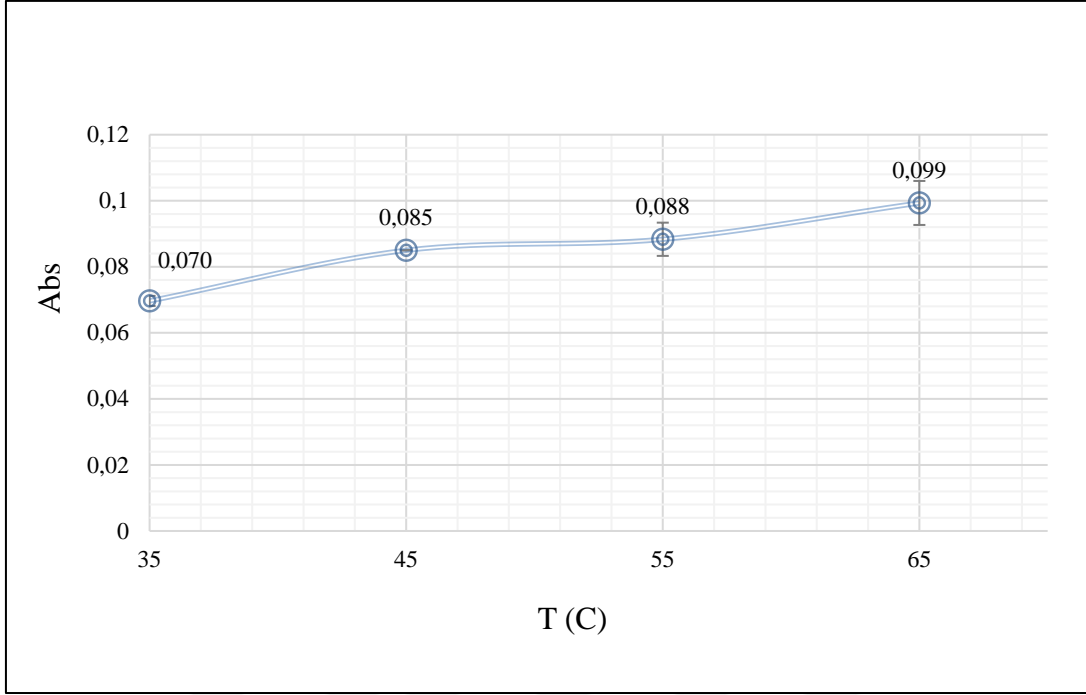
8.2. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Tez kapsamında sentezlenen GO/PVA/silikat hibrit ürünü üzerindeki sıcaklık etkisini araştırmak üzere 35, 45, 55 ve 65 °C değerlerinin her biri için 3 ayrı çalışma tekrarlanmış ve bu çalışmaların ortalama sonuçları Şekil 8.2'de sunulmuştur. Bu sıcaklık değerleri için alınan absorbans, konsantrasyon ve % giderim değerleri Çizelge 8.3'te verilmiştir

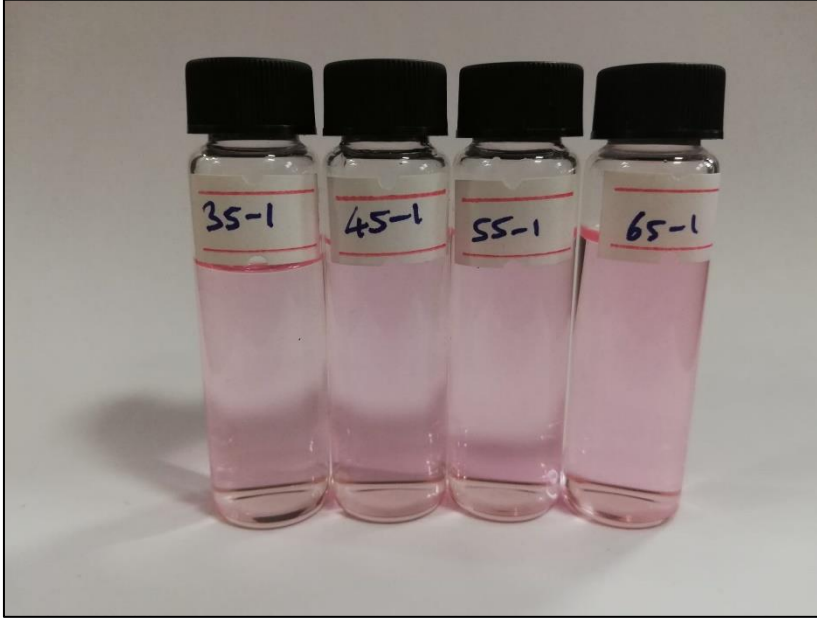
Çizelge 8.3. Sıcaklık çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları

Sıcaklık (C)	Absorbans	Konsantrasyon (mg/L)	% Giderim
35	0,070	0,386	94,40
45	0,085	0,472	96,14
55	0,088	0,491	95,28
65	0,099	0,559	95,09

Çizelge 8.3'teki veriler incelendiğinde en yüksek giderim oranının 45 °C değerinde alındığı, diğer sıcaklık değerlerinde de yakın sonuçların elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 8.2. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



Resim 8.2. Sıcaklık çalışması

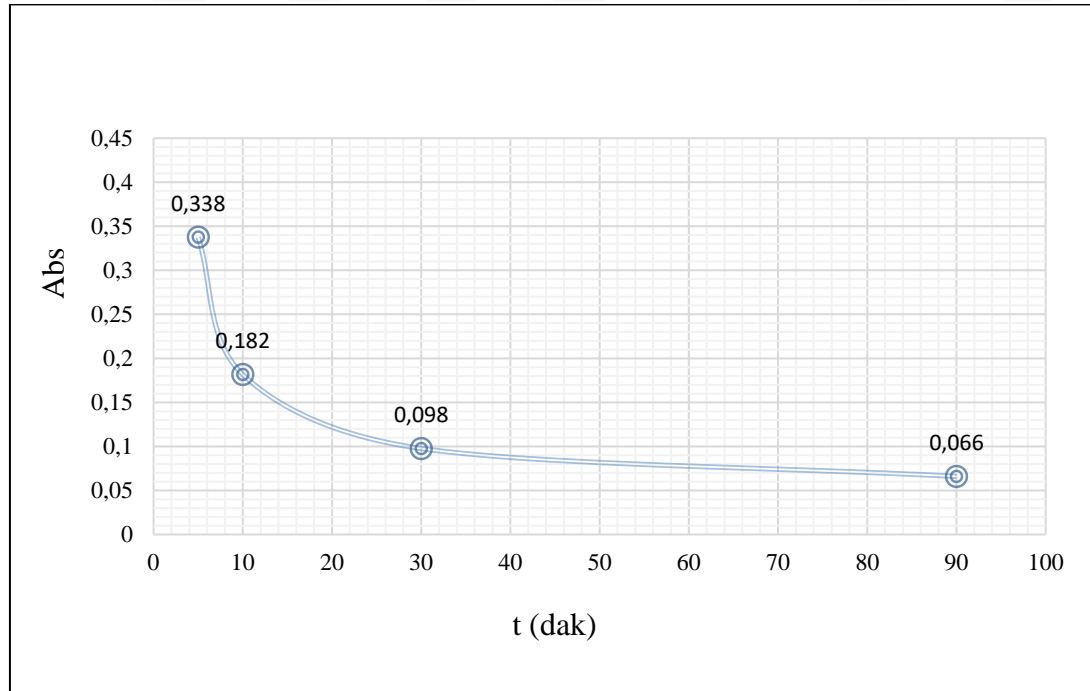
8.3. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna Adsorpsiyon Süresi Etkisi

Tez kapsamında sentezlenen GO/PVA/silikat ürünü Rodamin B ile muamelesinde karıştırıcılı su banyosu kullanılmış olup adsorpsiyon süresi etkisini araştırmak üzere 5, 10, 30 ve 90 dakika değerlerinin her biri için 3 ayrı çalışma tekrarlanmış ve bu çalışmaların ortalama sonuçları Şekil 8.3'te sunulmuştur. Bu çalkalama zaman değerleri için alınan absorbans, konsantrasyon ve % giderim değerleri Çizelge 8.4'te verilmiştir

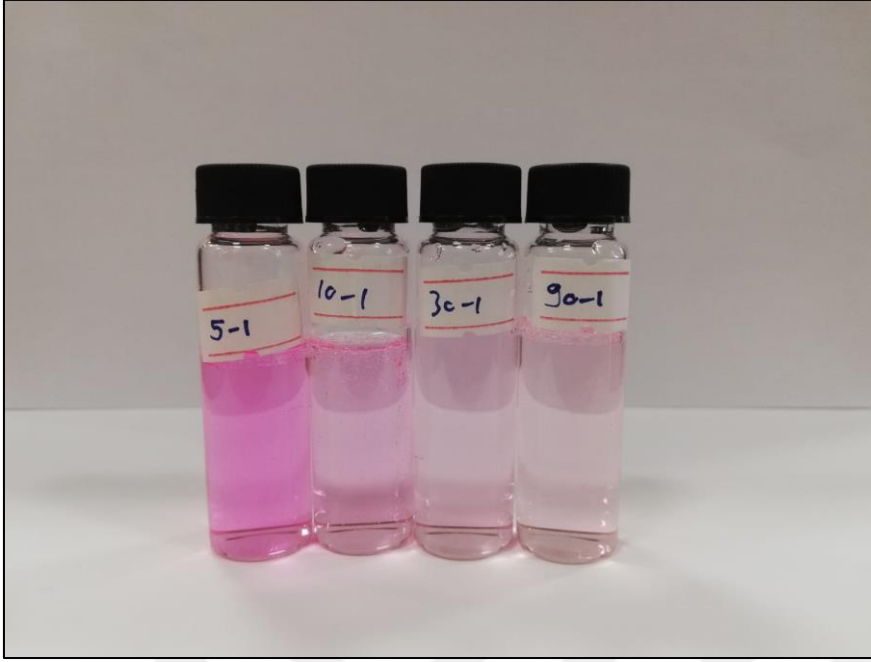
Çizelge 8.4. Adsorpsiyon Süresi Etkisi çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları

Zaman (dak)	Absorbans	Konsantrasyon (mg/L)	% Giderim
5	0,338	1,965	80,35
10	0,182	1,052	89,483
30	0,098	0,560	94,4
90	0,066	0,375	96,253

Çizelge 8.4'teki veriler incelendiğinde en yüksek giderim oranının 90 dak. değerinde alındığı, diğer zaman değerlerinde farklı sonuçların alındığı görülmüştür.



Şekil 8.3. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat üzerine adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi



Resim 8.3. Adsorpsiyon süresi çalışması

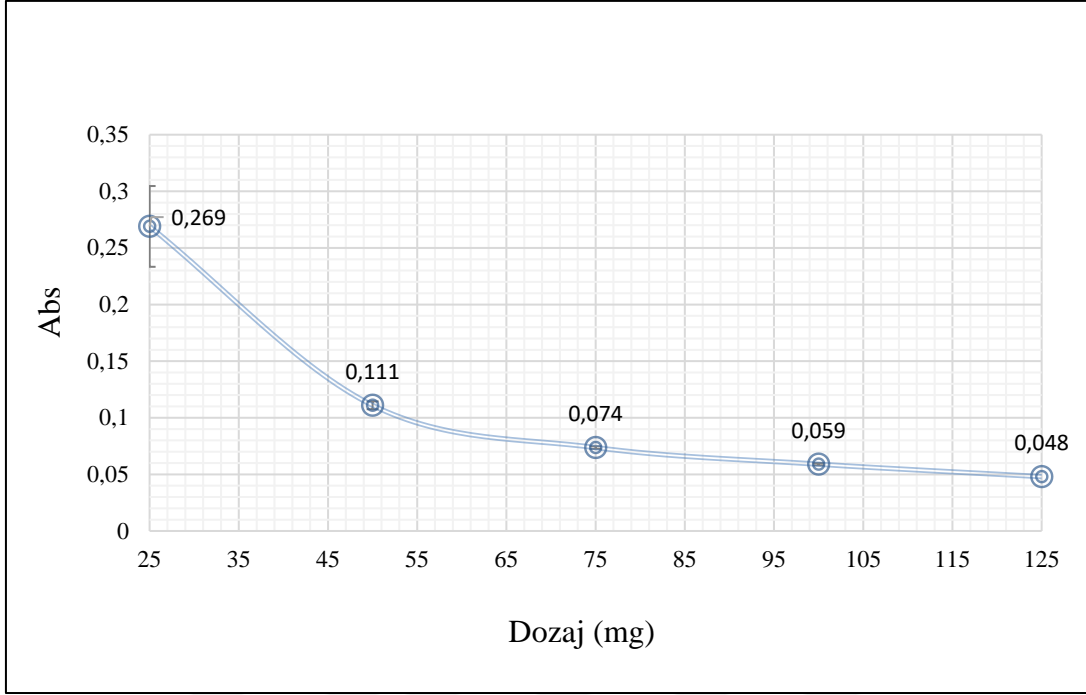
8.4. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat Üzerine Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı (Dozaj) Etkisi

Tez kapsamında sentezlenen GO/PVA/silikat hibrit ürünü üzerindeki dozaj etkisini araştırmak üzere 25, 50, 75, 100 ve 125 miligram değerlerindeki adsorban miktarı sabit tutularak, 10 mg/L derişimindeki 10 mL Rodamin B çözeltisine uygulamalar yapılmış her biri için 3 ayrı çalışma tekrarlanmış ve bu çalışmaların ortalama sonuçları Şekil 8.4'te sunulmuştur. Bu dozaj değerleri için alınan absorbands, konsantrasyon ve % giderim değerleri Çizelge 8.5'te verilmiştir

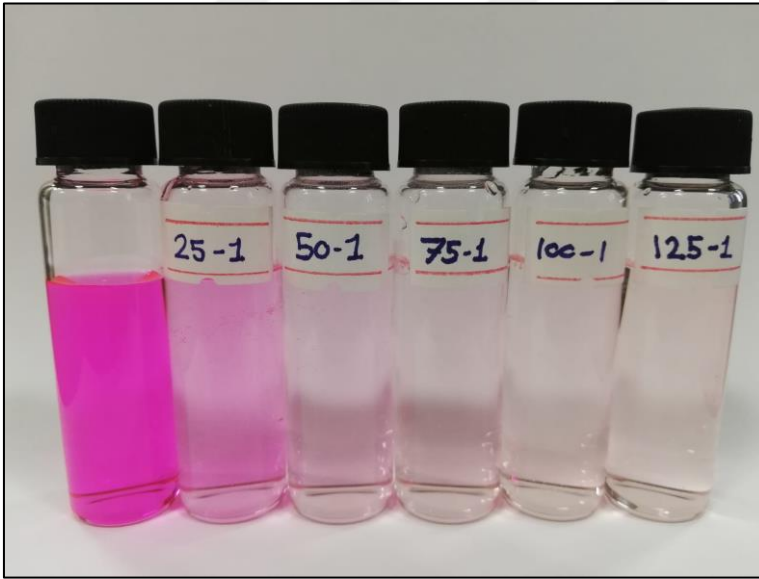
Çizelge 8.5. Adsorban miktarı (dozaj) etkisi çalışmasında seçilen parametre ve sonuçları

Dozaj (mg)	Absorbans	Konsantrasyon (mg/L)	% Giderim
25	0,269	1,459	85,41
50	0,111	0,569	94,31
75	0,074	0,359	96,41
100	0,059	0,276	97,24
125	0,048	0,214	97,86

Çizelge 8.5'teki veriler incelendiğinde yaklaşık % 97,9'luk giderim değeriyle en yüksek giderim oranının 125 mg. değerinde alındığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 8.4. Rodamin B'nin GO/PVA/Silikat üzerine adsorpsiyonuna adsorban miktarının (dozaj) etkisi



Resim 8.4. Adsorban miktarı (dozaj) çalışması



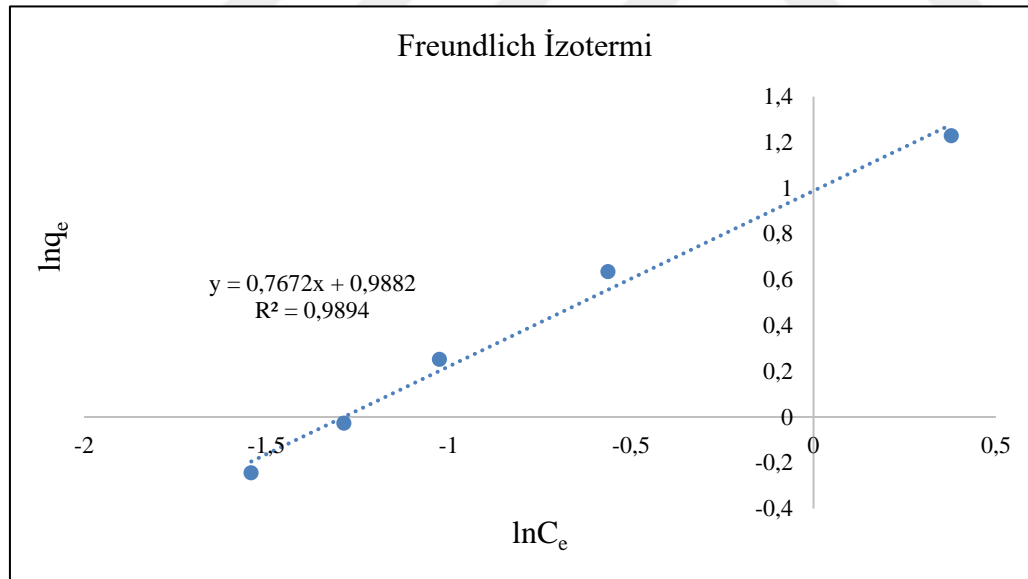
9. ARAŞTIRMA BULGULARI

9.1. Adsorpsiyon İzotermi

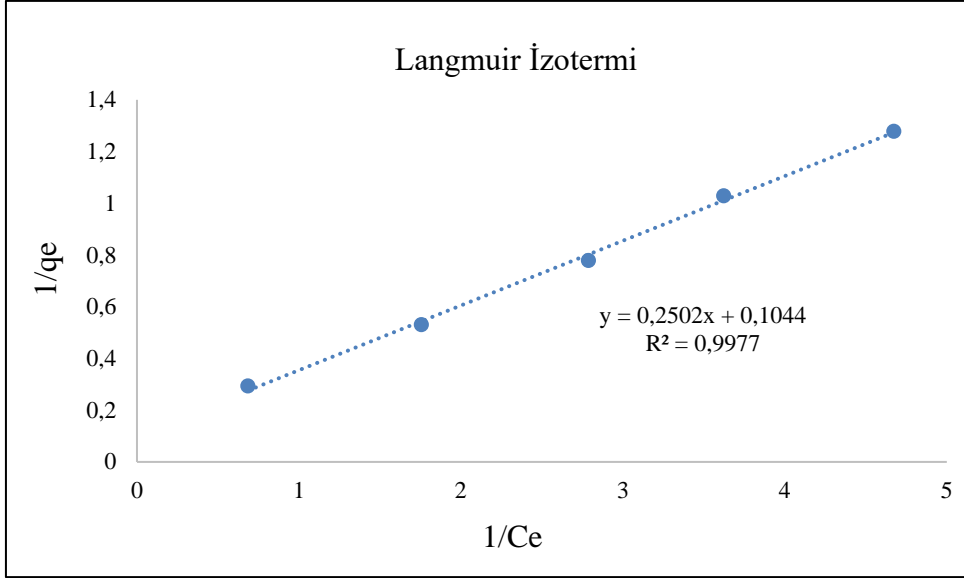
Denge durumundaki deney sonuçlarına göre adsorplanan Rodamin B konsantrasyonları hesaplanmış ve bu verilere göre Freundlich ve Langmuir izotermi için elde edilen Şekil 9.1 ve Şekil 9.2, izoterm verilerine ait hesaplamalar ise Çizelge 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9.1. İzoterm verilerine ait denge verileri

Denge Verileri				Freundlich		Langmuir	
Rodamin B derişimi, C	Adsorban miktarı, mg	Adsorplanan Rodamin B miktarı, mg	q	$\ln C_e$	$\ln q_e$	$1/C_e$	$1/q_e$
0,2140	125	97,9	0,783	-1,542	-0,245	4,673	1,277
0,2760	100	97,2	0,972	-1,287	-0,028	3,623	1,028
0,3587	75	96,4	1,286	-1,025	0,251	2,788	0,778
0,5693	50	94,3	1,886	-0,563	0,635	1,756	0,530
1,4593	25	85,4	3,416	0,378	1,229	0,685	0,293



Şekil 9.1. Denge verilerine göre Freundlich izotermi



Şekil 9.2. Denge verilerine göre Langmuir izotermi

Freundlich ve Langmuir izoterm çalışmalarına ait şekiller incelendiğinde, denge halindeki çözeltilere ait R^2 (korelasyon katsayılarının) değerlerinin bir'e yakınlığı, Langmuir izoterm modelinin deney verilerinin daha uygun olduğunu göstermektedir.

Şekil 9.2'deki doğru denkleminde elde edilen kesim noktasından adsorbat/adsorban konsantrasyonlarının oranı olarak bilinen adsorpsiyon denge sabiti (K) değeri 9,58 olarak hesaplanmıştır.

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışmasında 10 mL çözelti hacminde 10 mg/L derişime sahip Rodamin B boyasının giderilmesi için adsorban olarak grafen oksit-polivinil alkol ve sodyum silikattan oluşan hibrit bir ürün hazırlanarak kullanılmıştır. Adsorbanın Rodamin B'yi adsorplama kapasiteleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda temas süresi, sıcaklık, dozaj miktarı ve pH parametreleri değişken olarak seçilmiştir. Dozaj miktarı için yapılan izoterm çalışmaları için Langmuir ve Freudlich izotermi seçilmiş olup, her iki izoterm modeli için hesaplamalar yapılmış ve sonuçların Langmuir izotermine uyduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Ek-1'de verilen Çizelge 1.1'deki adsorpsiyon termodinamiği sonuçlarına göre $\Delta G^\circ < 0$ ve $\Delta H^\circ < 0$ değerlerinin negatif çıkması, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Adsorban miktarının etkisi: Adsorpsiyon çalışmalarda adsorban miktarı 25, 50, 75, 100 ve 125 mg olarak belirlenerek deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak adsorban miktarının artmasıyla beraber Rodamin B boyar maddesi adsorpsiyonunda artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 8.4). Bu durumun nedeni olarak adsorbat taneciklerinin adsorbanın yüzeyinde yerleşeceği uygun alanlardaki artışa bağlanmıştır. Adsorpsiyon bölgelerinin artması, birim kütlede bu bölgelerin doygunluklarını azaltmakta ve artan miktarlarda birim kütle başına adsorpsiyonun azalması yönünde ilerlemektedir. 25 mg ve 50 mg adsorban kullanımıyla adsorpsiyondaki artışın, diğer kullanılan adsorban miktarlarına göre daha yüksek olduğu, bu artışın 50 mg adsorban kullanımdan sonra giderek azaldığı belirlenmiştir. 125 mg adsorban miktarıyla 10 mL 10 ppm'lik Rodamin B çözeltisinin yaklaşık olarak % 97'sinin adsorplanması gerçekleştirilmiştir.

pH etkisi: Tekstil boyalarının adsorpsiyonunda pH önemli parametrelerin başında yer almaktadır. Şekil 8.1'de görüldüğü üzere Rodamin B çözeltisinin başlangıç pH'sı ile değişimi görülmektedir. Rodamin B adsorpsiyonunun çözelti pH'sı asidik ortamdan nötral ortama geçinceye kadar azaldığı gözlenmiştir. Ortam pH'sı alkaliye geçildiğinde nötral ortama göre adsorpsiyonun daha azalıp daha sonra yavaş bir şekilde neredeyse sabitleşmeye başladığı görülmektedir. pH 4 değeri, Rodamin B adsorpsiyonu için optimum değer olarak belirlenmiştir.

Temas süresi etkisi: Sentezlenen malzemenin Rodamin B ile yapılan adsorpsiyon temas süresi çalışmalarında 5, 10, 30 ve 90 dakika zaman aralıkları kullanılmış ve adsorpsiyonun dengeye ulaşması için 90 dakikanın yeterli olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun ilk 30 dakikada hızlı, daha sonra ise kademeli olarak yavaşladığı ve sabitleşmeye başladığı gözlenmiştir (Şekil 8.3).

Sıcaklık etkisi: Sıcaklık etkisinin adsorpsiyon üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda sıcaklık olarak 35, 45, 55 ve 65 °C belirlenmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde 35 °C'teki adsorpsiyonun diğer sıcaklık değerlerindeki adsorpsiyona göre az bir farkla olsa da daha yüksek olduğu anlaşılmıştır (Şekil 8.2).

Sonuç olarak yürütülen adsorpsiyon deneylerinde Rodamin B boyar maddesinin çözeltilerden uzaklaştırılmasında optimum koşullar olarak pH'nın 4, dozaj miktarının 125 mg, temas süresinin 90 dakika ve son olarak sıcaklığın 35 °C olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum koşullar altında % 97 değerinin üzerinde bir adsorpsiyonun gerçekleştiği bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermi modellerine uygulandığında ise Langmuir izoterm modelinde kazanılan regresyon ($R^2 = 0,9977$) değerinin Freundlich izoterm modeline göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Tek katmanlı yapılar için Langmuir izotermine daha uygun bir izoterm modeli olması SEM görüntülerindeki küresel yapıyı açıklamakta yardımcı olmaktadır. Böylece tekstil fabrikaları gibi tesislerden açığa çıkan atık sularındaki renk veren çeşitli kimyasalların ortamdan uzaklaştırılmasında grafen temelli polimerik nanokompozit malzemelerin üretilebilirlik, maliyet, ulaşılabilirlik ve uygulama zamanı konuları bakımından kullanılabilir olduğu gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Lee, H. J., Kim, S. H. (2020). Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane. *Nature Research*, 10, 19152.
2. Kim, H., Abdala, A. A., Macosko, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43, 6515.
3. Choi, E.-Y., Han, T. H., Hong, J. H., Kim, J. E., Lee, S. H., Kim, H. W. and Kim, S. O. (2010). Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(10), 1907-1912.
4. Khan, U., May, P., O'Neill, A. and Coleman, J. N. (2010). Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. *Carbon*, 48, 4035.
5. Loh, K., Bao, Q., Ang, P.K. and Yang, J.X. (2010). The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2277.
6. Kim, D. S., Park H. B., Rhim, J. W. and Lee Y. M. (2004). Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 240, 37.
7. Yang, C. C., Chiu S. J., Chien, W. C. and Chiu S. S. (2010). Quaternized poly (vinyl alcohol) /alumina composite polymer membranes for alkaline direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 2212-2219.
8. Sibeko, B., Pillay V., Choonara Y. E., Khan R. A., Modi G., Iyuke S. E., Naidoo D. and Danckwerts M. P. (2009). Computational molecular modeling and structural rationalization for the design of a drug-loaded PLLA/PVA biopolymeric membrane. *Biomed Mater*, 4(1), 45-63.
9. Bai, H., Li C., Wang X. L. and Shi G. Q. (2010). A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogelw. *Chemical Communications Journal*, 46, 2376.
10. Zhang, L. Z., Wang Y. Y., Wang C. L. and Xiang H. (2008). Synthesis and characterization of a PVA/LiCl blend membrane for air dehumidification. *Journal of Membrane Science*, 308, 198-206.
11. Ueda, Y., Tanaka T., Iizuka A., Sakai Y., Kojima T., Satokawa S. and Yamasaki A. (2011). Membrane Separation of Ethanol from Mixtures of Gasoline and Bioethanol with Heat-Treated PVA membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 1023-1027.

12. Yeun, J. H., Bang G. S., Park B. J., Ham S. K. and Chang J. H. (2006). Blend Films of Poly (acrylic acid-co-maleic acid) with Poly (vinyl alcohol) (I): Thermo-mechanical Properties and Gas Permeability. *Journal of Applied. Polymer. Science*, 101, 591.
13. Mukherjee, R., Patil G. K., Sharma A. (2009). Solvent Vapor-Assisted Imprinting of Polymer Films Coated on Curved Surfaces with Flexible PVA Stamps. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 8812-8818.
14. Xu, J. Y., Hu Y., Song L., Wang Q. G., Fan W. C., Liao G. X. and Chen Z. Y. (2001). Thermal analysis of poly (vinyl alcohol) /graphite oxide intercalated composites. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 29-31.
15. Kaczmarek, H., Podgorski A. (2007). Photochemical and thermal behaviours of poly (vinyl alcohol) /graphite oxide composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 939-946.
16. Xu, Y. X., Hong W. J., Bai H., Li C. and Shi G. Q. (2009). Strong and ductile poly (vinyl alcohol) /graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon*, 47, 3538-3543.
17. Liang, J. J., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y. F., Guo T. Y. and Chen Y. S. (2009). Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly (vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 19, 2297-2302.
18. Zhao, X., Zhang Q. H., Chen, D. J. and Lu P. (2010). Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly (vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules*, 43, 2357-2363.
19. Salavagione, H. J., Martinez, G. and Gomez M. A. (2009). Synthesis of poly(vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5027-5032.
20. Jiang, L., Shen X. P., Wu, J. L. and Shen K. C. (2010). Preparation and Characterization of Graphene/Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 275- 279.
21. Yang, X. M., Li L. A., Shang, S. M. and Tao X. M. (2010). Synthesis and characterization of layer-aligned poly (vinyl alcohol) /graphene nanocomposites. *Polymer*, 51, 3431-3435.
22. Elmas, A. (2014). *Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 98-102.
23. Öden, M. K. (2015). *Renkli atık sulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi* Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 112-115.

24. Levine, I. N. (2009). *Physical chemistry*. New York: McGraw-Hill, 46-52.
25. Sipahi, K. (2019). *Tetraetilen penta amin(tepa) poliüre-poliamin polimeri ile Pd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 87-93.
26. Güneş, S. (2016). *Portakal (Citrus Sinensis L.) küspesinden üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 45-53.
27. Avcı, V. (2017). *Elma kabuğu (Van-Muradiye) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 112-115.
28. Öncel, M. (2015). *Zeytin posası (pirina) üzerine metil viyoletin sulu çözeltiden adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 72-75.
29. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.
30. Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. New York: Taylor & Francis, 93-98.
31. Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson P.A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kuzdu. *Bioresource Technology*, 88, 143–152.
32. Mohammad, S. G., Ahmed, S. M. (2017). Preparation of environmentally friendly activated carbon for removal of pesticide from aqueous media. *International Journal of Industrial Chemistry*, 8(2), 121-132.
33. Inbaraj, B. S., Selvarani, K., Sulochana, N. (2002). Evaluation of a carbonaceous sorbent prepared from pearl millet husk for its removal of basic dyes. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 61, 971–978.
34. Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A. ve İzgi, B. (1999). Bakır (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon ile giderilmesi. *Arıtım Dünyası*, 13, 77–83.
35. Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A. ve İzgi, B. (2003). Ni (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12, 38–42.
36. Chen, D., Holmen, A., Zhijun, S. and Zhou, X. (2014). Carbon mediated catalysis: A review on oxidative dehydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 824–841.
37. Sand, L. B., Mumpton, F. A. (1978). *Natural Zeolites, occurrence, properties, use*. Washington, DC: Pergamon Press, 451-463.

38. Maretto, M., Bianchi, F., Vignola, R., Canepari, S., Baric, M., Iazzoni, R., Tagliabue, M. and Papini, M. P. (2004). Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of Cleaner Production*, 77, 22–34.
39. Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.
40. Macaskie, L. E., Dean, A. C. R. (1989). Microbial metabolism, desolublization and deposition of heavy metals: Metal uptake by imobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Advances in Biotechnological Processes*, 12, 159–201.
41. Tee, T.W., Khan, A. R. M. (1988). Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environmental Technology Letters*, 9, 1223–1232.
42. Bulut, Y., Aydın, A. H., Tez, Z. (2002). *Ceviz ağacı talaşı ile çözeltilerden toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması*. XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 65.
43. Laurie, S. H., Barraclough, A. (1979). Use of waste wool for the removal of mercury from industrial effluents particularly those from chlor-alkali industry. *International Journal of Environmental Studies*, 14, 139–149.
44. Balköse, D., Baltacıoğlu, H. (1992). Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 54, 393–397.
45. Bilgin, A., Balkaya, N. (2003). Atık sudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımını. *Ekzoloji Çevre Dergisi*, 12, 1–4.
46. Brady, P.R., Freeland, G.N. (1974). The adsorption of certain metal cations by wool fibers. *Textile Research Journal*, 44, 733–736.
47. Freeland, G.N., Hoskinson, R.M., Mayfield, R.J. (1974). Adsorption of mercury from aqueous solutions by polyethylenimine-modified wool fibers. *Environmental Science and Technology*, 8, 943–944.
48. Balköse, D. (1983). O. Uslu, S. Çelebi, A. Türkman, F. Şengül (eds.), *Endüstriyel atık sulardan ağır metal katyonlarının arıtılmasında yün, tiftik ve ipeğin kullanılması*. II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu Bildirileri (Çevre 83), (1–3). İzmir.
49. Ng, K. C., Chua, H. T., Chung, C. Y., Loke, C. H., Kashiwagi, T., Akisawa, A. and Saha, B. B. (2001). Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristics. *Applied Thermal Engineering*, 21, 1631–1642.
50. Chua, H. T., Ng, K. C., Chakraborty, A., Oo, N. M. and Othman, M. A. (2002). Adsorption characteristics of silica gel + water systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47, 1177–1181.

51. Uğurlu, A., Salman, B. (1998). Phosphorus removal by fly ash. *Environment International*, 24, 911–918.
52. Uğurlu, M., Gürses, A. Yalçın, M. (2003). Uçucu kül kullanılarak bazı inorganik iyonların kâğıt atık sularından giderimi. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 223–231
53. Bhatnagara, A., Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296.
54. Nikoloski, A. N., Ang, K. L. (2014). Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 35, 369–389.
55. Williams, D. J. (1971). *Polymer science and engineering*, New York: Prentice Hall, 414.
56. Liu, L., Li, W., Liu, Q. (2014). Recent development of antifouling polymers: Structure, evaluation, and biomedical applications in nano/micro-structures. *Wiley Interdisciplinary Reviews - Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 6, 599–614.
57. Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 7, 167-194.
58. Alaba, P. A., Oladoja, N. A., Sani, Y. M., Ayodele, O. B., Mohammed, I. Y., Olupinla, S. F. and Daud, W. M. W. (2018). Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbans. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1651-1672.
59. Tan, P., Jiang, Y., Liu, X., and Sun, L. (2019). Magnetically responsive porous materials for efficient adsorption and desorption processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(6), 1324-1338.
60. Shaumbwa, V. R., Liu, D., Archer, B., Li, J., and Su, F. (2021). Preparation and application of magnetic chitosan in environmental remediation and other fields: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 51241.
61. Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S. K. (2015). Magnetic adsorbans for the treatment of water/wastewater—A review, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244-265.
62. Shariati, S., Chinevari, A., Ghorbani, M. (2020). Simultaneous removal of four dye pollutants in mixture using amine functionalized Kit-6 silica mesoporous magnetic nanocomposite, *Silicon*, 12(8), 1865-1878.

63. Turabik, M. (2008). Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 52-64.
64. Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V. and Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191, 35-57.
65. Habiba, U., Siddique, T. A., Joo, T. C., Salleh, A., Ang, B. C., & Afifi, A. M. (2017). Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1568-1576.
66. İnternet: Web:
<https://www.epa.gov/system/files/documents/202303/Sodium%20Silicate%20Supply%20Chain%20Profile>, Son erişim tarihi: 10/04/2023.
67. Sadıç, E. (2008). *Pirinç kabuğu külünden çeşitli silikatların üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 65-68.
68. Ayan, S., Ciftci, F., Sengor, M., Cam, M. E., Ekren, N., Gündüz, O. and Üstündag, C. B. (2022). Materials for 3D printing in medicine: metals, polymers, ceramics and hydrogels. In *Additive Manufacturing with Medical Applications*. New York: CRC Press, 111-136.
69. Suter, J. L., Sinclair, R. C. and Coveney, P. V. (2020). Principles governing control of aggregation and dispersion of graphene and graphene oxide in polymer melts. *Advanced Materials*, 32(36).
70. Briggs, S., Herting, S., Fletcher, G., Gruenbaum, R. and Maitland, D. J. (2022). Mechanical and shape memory properties of electrospun polyurethane with thiol-ene crosslinking. *Nanomaterials*, 12(3).
71. Oktay, B., Ahlatcıoğlu Özerol, E., Sahin, A., Gunduz, O. and Ustundag, C. B. (2022). Production and Characterization of PLA/HA/GO Nanocomposite Scaffold. *ChemistrySelect*, 7(30).
72. Ünlü, N., Canbay, C. A. (2019). The production and characterization of graphene oxide. *AIP Conference Proceedings*, 2178.
73. Milazzo, N., Lorenzo, S., Paternostro, M. and Palma, G. M. (2019). Role of information backflow in the emergence of quantum Darwinism. *Physical Review A*, 100(1), 1612–1616.
74. Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y. and Jie, L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC Advances*, 10(26), 15328–15345.

75. Sun, B., Pang, J., Cheng, Q., Zhang, S., Li, Y., Zhang, C., Sun, D., Ibarlucea, B., Li, Y., Chen, D., Fan, H., Han, Q., Chao, M., Liu, H., Wang, J., Cuniberti, G., Han, L. and Zhou, W. (2021). Synthesis of wafer-scale graphene with chemical vapor deposition for electronic device applications. *Advanced Materials Technologies*, 6 (7), 48-52.
76. Venkataprasanna, K. S., Prakash, J., Vignesh, S., Bharath, G., Venkatesan, M., Banat, F., Sahabudeen, S., Ramachandran, S. and Devanand Venkatasubbu, G. (2020). Fabrication of Chitosan/PVA/GO/CuO patch for potential wound healing application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 143, 744–762.
77. Istrate O. M., Paton K. R., Khan U., O'Neill A., Bell A. P., Coleman J. N. (2014). Reinforcement in Melt-processed Polymer–graphene Composites at Extremely Low Graphene Loading Level. *Carbon*, 78(7), 243- 249.
78. Fu, W., Wang, Y., Zhang, H., He, M., Fang, L., Yang, X., Huang, Z., Li, J., Gu, X. and Wang, Y. (2019). Epitaxial growth of graphene on V8C7 nanomeshs for highly efficient and stable hydrogen evolution reaction. *Journal of Catalysis*, 369, 47–53.
79. Farjadian, F., Abbaspour, S., Sadatlu, M. A. A., Mirkiani, S., Ghasemi, A., Hoseini-Ghahfarokhi, M., Mozaffari, N., Karimi, M. and Hamblin, M. R. (2020). Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review. *ChemistrySelect*, 5(33), 10200–10219.
80. Deng, B., Liu, Z., Peng, H. (2019). Toward mass production of CVD graphene films. *Advanced Materials*, 31(9), 1–25.
81. Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. and Yıldız, K. (2016). Synthesis of graphene oxide (go) by modified hummer's methods and its characterization. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 4(2), 41–48.
82. Azadian, E., Arjmand, B., Ardeshirylajimi, A., Hosseinzadeh, S., Omid, M. and Khojasteh, A. (2020). Polyvinyl alcohol modified polyvinylidene fluoride-graphene oxide scaffold promotes osteogenic differentiation potential of human induced pluripotent stem cells. *Journal of Cellular Biochemistry*, 121(5–6), 3185–3196.
83. Ramesha, G.K., Kumara, A.V., Muralidhara, H.B., Sampath, S. (2011). Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 270-277.
84. Ai, L., Zhang, C., Chena, Z. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite”, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1515-1524.
85. Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji, G., Lu, H., Xue, L., Pan, L., Cao, J. (2011). Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 953–958.

86. Deng, J., Zhang, X., Zeng, G., Gong, J., Niu, Q., Liang, J. (2013). Simultaneous removal of Cd (II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 226, 189-200.
87. Madadrang, C.J., Kim, H.Y., Gao, G., Wang, N., Zhu, J., Feng, H., Goring, M., Kasner, M.L., Hou, S. (2012). Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 1186–1193.
88. Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tua, X., Zeng, G. (2012). Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide–MnO₂ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 187, 45–52.
89. Meidanchi, A., Akhavan, O. (2014). Superparamagnetic zinc ferrite spinel–graphene nanostructures for fast wastewater purification. *Carbon*, 69, 230–238.
90. Ouyang, K., Zhu, C., Zhao, Y., Wang, L., Xie, S., Wang, Q. (2015). Adsorption mechanism of magnetically separable Fe₃O₄/grapheneoxide hybrids. *Applied Surface Science*, 355, 562–569.
91. Chella, S., Kollu, P., Komarala, E.V., Doshi, S., Saranya, M., Felix, S., Ramachandran, R., Saravanan, P., Koneru, V.L., Venugopal, V., Jeong, S.K., Grace, A.N. (2015). Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄-graphenecomposite-Investigation of its adsorption and antimicrobial properties. *Applied Surface Science*, 327, 27-36.
92. Cai, N., Casanova, P. (2016). Application of positively-charged ethylenediamine-functionalized graphene for the sorption of anionic organic contaminants from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2941-2951.
93. Tan, P., Hu, Y., Bi, Q. (2016). Competitive adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from an aqueous solution on graphene oxide membranes. Tan, P., Hu, Y., Bi, Q. (2016). Competitive adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from an aqueous solution on graphene oxide membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 56-64/509, 56-64.
94. Sahraei, R., Ghaemy, M. (2017). Synthesis of modified gum tragacanth/graphene oxide composite hydrogel for heavy metal ions removal and preparation of silver nanocomposite for antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*, 157, 823–833.
95. Sakhaei, F., Salahi, E., Olya, M. E. and Mobasherpour, I. (2017). Synthesis, characterization and application of pH-sensitive CoFe₂O₄/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite in a circulated photocatalytic reactor for Reactive Red 141 removal of wastewaters. *Research on Chemical Intermediates*, 43, 4063-4078.
96. Fakhria, H., Mahjouba, A.R., Aghayan, H. (2017). Effective removal of methylene blue and cerium by a novel pair set of heteropoly acids based functionalized graphene oxide: Adsorption and photocatalytic study. *Chemical Engineering Research and Design*, 120, 303–315.

97. Denghanpour, H., Yılmaz, K., (2018). Grafen özelliklerinin araştırılması ve çimento esaslı malzemelerde katkı maddesi olarak kullanılabilmesinin incelenmesi. *Yapı Dünyası*, 264-265-MAR-NIS-2018. 37-43.
98. Gündüz T., G. (2001) FTIR, enstrümental analiz. *Gıda*, 21(5), 337-345.
99. Skoog A. Holler J., Nieman T. (1997). *Enstrümental analiz ilkeleri*. Ankara, Bilim Yayınları, 45-52.







EKLER

EK-1. Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları

Termodinamik analizler 308 K, 318 K, 328 K, 338 K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.1)$$

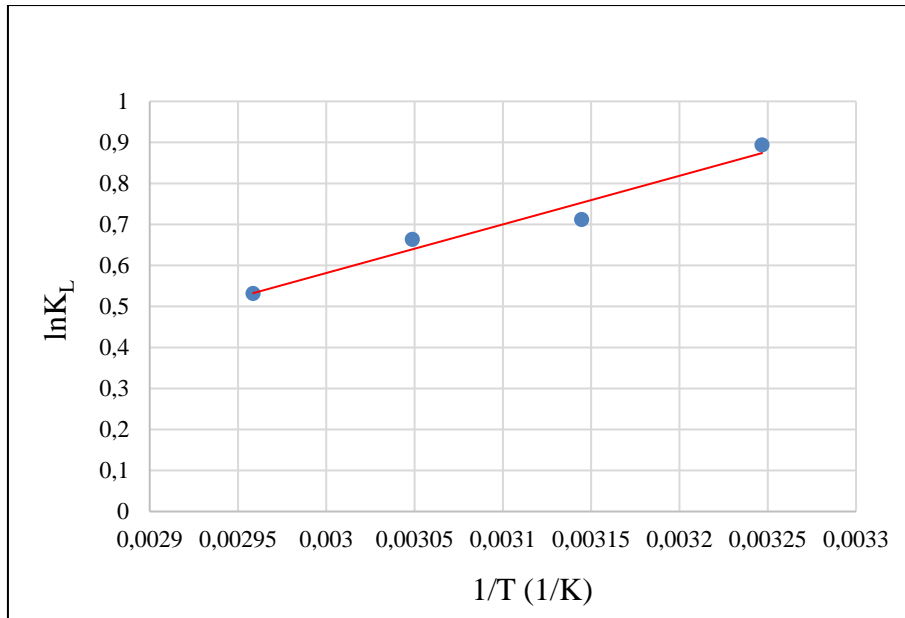
Burada K_D , dağılım katsayısını ifade eder. Gibbs serbest enerjisi, Eş. 1.2 kullanılarak bulunmuş ve Çizelge 1.1'de sunulmuştur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (1.2)$$

ΔH° ve ΔS° değerleri, Eş. 1.3 (Van't Hoff eşitliği) kullanılarak bulunmuştur.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.3)$$

Burada, R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), gaz sabiti ve T (K), mutlak sıcaklıktır.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları

EK-1 (devam) Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları

Çizelge 1.1. Adsorpsiyon termodinamiği sonuçları

Adsorban Kons. (C _e)	Adsorplanan Rodamin B mg / Adsorban mg (q _e)	Sıcaklık (K)	q _e /C _e (K _L)	lnK _L	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	R ²
0,386	0,944	308	2,443	0,893	-2,288	-9,851	-24,719	0,9605
0,472	0,961	318	2,037	0,711	-1,881			
0,491	0,953	328	1,941	0,663	-1,808			
0,559	0,951	338	1,701	0,531	-1,492			



Gazili olmak ayrıcalıktır...