

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT İLE ATIK SULARDAN
BAZI KİRLİLİKLERİN GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN ÖRTÜN

DENİZLİ, MART - 2019

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT İLE ATIK SULARDAN
BAZI KİRLİLİKLERİN GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN ÖRTÜN

DENİZLİ, MART - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hasan ÖRTÜN tarafından hazırlanan "Modifiye Edilmiş Grafen Oksit ile Atık Sulardan Bazı Kirliliklerin Giderilmesi" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.03.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Nazan KARAPINAR



Üye

Prof. Dr. Vedat UYAK

Pamukkale Üniversitesi

Üye

Dr. Öğretim Üyesi Hakan Can SÖYLEYİCİ

Adnan Menderes Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/03/2019 tarih ve ..13../06... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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

HASAN ÖRTÜN

Hasan Örtün

ÖZET

MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN OKSİT İLE ATIK SULARDAN BAZI KİRLİLİKLERİN GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN ÖRTÜN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. NAZAN KARAPINAR)

DENİZLİ, MART - 2019

Bu çalışma kapsamında atık sulardan bazı kirliliklerin giderilmesi amacıyla geliştirilmiş Hummer metoduna göre grafen oksit (GO) sentezlenmiş ve daha sonra üretilen grafen oksit, kobalt, demir, mangan tuzları kullanılarak modifiye (M-CoMn/GO) edilmiştir. UV-vis, XRD, SEM, EDS, VSM ve FT-IR kullanılarak, sentezlenen M-CoMn/GO maddesinin karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre metallerin grafen oksit yüzeyine tutunduğu ve manyetik özellikli bir adsorban elde edildiği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon testleri sentetik olarak kirletilmiş su içerisinde metilen mavisi, brom fenol mavisi ve klorazol siyahı maddelerinin giderilmesi için yapılmıştır. Adsorpsiyon testleri sonucunda sentezlenen adsorbanın atık sulardan negatif yüklü organik kirliliklerin giderilmesinde, pozitif yüklü kirleticilere göre daha etkin olarak çalıştığı tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon prosesinin hem pozitif hem de negatif yüklü kirleticiler için Langmuir izotermine uyduğu ve yalancı ikinci mertebe kinetik model üzerinden yürüdüğü kaydedilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER:Grafen, Grafen Oksit, Boya, Atık Su

ABSTRACT

REMOVAL OF SOME POLLUTION FROM WASTEWATER WITH MODIFIED GRAPHENE OXIDE

MSC THESIS

HASAN ÖRTÜN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. NAZAN KARAPINAR)

DENİZLİ, MARCH 2019

Within scope of this study for removal of some pollution from wastewater, graphene oxide (GO) was synthesized by improved Hummers method and then it was modified with cobalt, iron, manganese salts (M-CoMn/GO). Characterization of the M-CoMn/GO adsorbent was made by UV-vis, XRD, SEM, EDS, VSM and FT-IR. The characterization test results showed that graphene oxide adsorbent with cobalt, iron, manganese and magnetic properties (M-CoMn/GO) was obtained. Adsorption tests were applied to remove methylene blue, bromophenol blue and chlorazol black materials from synthetically contaminated water. After adsorption experiments, it was found that the adsorbent was more effective for anionic contaminants than cationic contaminants. In addition, the adsorption study results illustrated that the adsorption process fitted to Langmuir isotherm and followed pseudo second order kinetic model.

KEYWORDS: Graphene, Graphene Oxide, Dye, Wastewater

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	3
2.1 Adsorpsiyon.....	3
2.2 Adsorpsiyon Kinetiği	4
2.2.1 Yalancı Birinci Mertebe Kinetik.....	4
2.2.2 Yalancı İkinci Mertebe Kinetik	5
2.3 Adsorpsiyon Dengesi	5
2.4 Yüzey Adsorpsiyonu	5
3. GRAFEN OKSİT	7
3.1 Grafen ve Grafen Oksit Nedir?.....	7
3.2 Grafen Oksit Sentezi ve Yapısı	9
3.3 Modifiye Edilmiş Grafen Oksit.....	10
4. LİTERATÜRDE GRAFEN/GRAFEN OKSİT TABANLI ADSORBANLAR İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	12
5. YÖNTEM	23
5.1 Materyal.....	23
5.2 Grafen Oksit Sentezi ve Modifikasyonu	24
5.3 Adsorban Karakterizasyonu	26
5.4 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri	27
5.5 Kinetik Çalışma	29
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
6.1 Karakterizasyon Sonuçları.....	30
6.1.1 FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi Sonuçları	30
6.1.2 XRD (X Işını Kırınımı) Analizi Sonuçları	31
6.1.3 EDS (Enerji Dağılımı Spektroskopisi) Analizi Sonuçları	32
6.1.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz sonuçları	34
6.1.5 Zeta Potansiyeli (Point of Zero Charge, pH_{pzc})	36
6.1.6 Örnek Titreşimli Manyetometre (VSM) Analizi	37
6.2 pH Etkisi.....	38
6.3 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları.....	39
6.4 Adsorpsiyon Kinetiği	45
6.5 DI ve Musluk Suyu Ortamında Adsorpsiyon	48
6.6 Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirlik Testi	49
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	50
8. KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Adsorpsiyon sürecinin basit bir gösterimi	3
Şekil 3.1: (A)-Grafen Oksit, (B)-İndirgenmiş Grafen Oksit (Pham ve diğ. 2012).....	7
Şekil 3.2: (A)-Grafit, (B)-Grafen, (C)-Karbon Nanotüp, (D)-Fulleren (Fu 2014).....	8
Şekil 3.3: Hummers Metoduna göre sentezlenmiş Grafen oksit STEM görüntüsü (McDonald ve diğ. 2015).	8
Şekil 3.4: Grafen oksidin gösterimi (Perrozzi ve diğ. 2015).....	10
Şekil 4.1: Grafen oksidin yükseltgenme-indirgenme ve π - π bağları oluşturmalarının tasviri (Wang ve diğ. 2013).	16
Şekil 4.2: Manyetik CoFe ₂ O ₄ /indirgenmiş grafen oksit (CFG) sentezi (Yin ve diğ. 2017).....	18
Şekil 5.1: Grafen oksit ve M-CoMn/GO sentez aşamaları.	25
Şekil 5.2: (A), (B) grafen oksit sentez aşamaları, (C) grafen oksit su içerisinde, (D) M-CoMn/GO.....	26
Şekil 5.3: Metilen mavisi ve brom fenol mavisi boyar maddelerinin çözeltileri.....	28
Şekil 5.4: Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan çalkalama cihazı.	28
Şekil 6.1: GO ve M-CoMn/GO maddelerinin FTIR spektrumları.....	31
Şekil 6.2: M-CoMn/GO XRD analiz deseni.	32
Şekil 6.3: GO enerji dağılım spektrokopisi grafiği.	33
Şekil 6.4: M-CoMn/GO adsorbanı için enerji dağılım spektroskopisi grafiği.	33
Şekil 6.5: Grafen oksit (GO) tabakaları SEM görüntüsü 20 mikrometro. ...	34
Şekil 6.6: Grafen oksit (GO) tabakaları SEM görüntüsü 2 mikrometro.	35
Şekil 6.7: M-CoMn/GO ait SEM görüntüsü.	35
Şekil 6.8: Adsorban zeta potasyeli (pH _{pzc}) noktası.	36
Şekil 6.9: M-CoMn/GO için örnek titreşimli manyetometre (VSM) analizi sonuçları.	37
Şekil 6.10: Farklı pH aralıklarında adsorpsiyon, (A) BFB ve (B) MB boyarmaddeleri, 10 mg adsorban, 10 ppm boyarmadde, 20 mL çözelti, 25°C.....	38
Şekil 6.11: Metilen mavisi ve brom fenol mavisi boyarmaddeleri (Sigma Aldrich 2018).	39
Şekil 6.12: Metilen mavisi (MB) boyarmaddesi için lineer olmayan adsorpsiyon izotermi, 25°C, 10 mg adsorban, 10-50 ppm MB ve 20 mL çözelti.....	40
Şekil 6.13: Metilen mavisi (MB) boyarmaddesi için lineer Langmuir izotermi.....	41
Şekil 6.14: Metilen mavisi (MB) boyarmaddesi için adsorbanın farklı boyarmadde konsantrasyonlarında adsorpsiyon yüzdeleri.....	41

Şekil 6.15: Brom fenol mavisi (BFB) boyarmaddesi için lineer olmayan adsorpsiyon izotermi, 25°C, 10 mg adsorban, 10-60 ppm BFB ve 20 mL çözelti.....	42
Şekil 6.16: Brom fenol mavisi (BFB) boyarmaddesi için lineer Langmuir izotermi.....	43
Şekil 6.17: Brom fenol mavisi (BFB) boyarmaddesi için farklı boyarmadde konsantrasyonlarındaki adsorpsiyon yüzdeleri.	43
Şekil 6.18: (A) BFB için lineer yalancı ikinci merteye kinetik model, (B) BFB için zamanla adsorplanma yüzdesi [Adsorpsiyon şartları, 25°C, 20 ppm kirletici içeren 20 mL çözelti, 10 mg adsorban].	46
Şekil 6.19: (A) MB için lineer yalancı ikinci merteye kinetik model, (B) için zamanla adsorplanma yüzdesi [Adsorpsiyon şartları, 25°C, 20 ppm kirletici içeren 20 mL çözelti, 10 mg adsorban].	47
Şekil 6.20: DI su ve musluk suyu ortamlarında adsorpsiyon, 10 mg adsorban, 10 ppm BFB, 10 ppm CB, 20 mL çözelti, sıcaklık 25°C.....	48
Şekil 6.21: Tekrar kullanılabilirlik testleri, 20 ppm BFB, 20 mL çözelti, 10 mg adsorban, 25°C.	49

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: Grafen ve grafen oksit ile yapılan bazı çalışmalar.....	20
Tablo 5.1: Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	23
Tablo 5.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	23
Tablo 6.1: Brom fenol mavisi adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda.....	44
Tablo 6.2: Yalancı ikinci derece kinetik model parametreleri.....	45

SEMBOL LİSTESİ

BFM	: Brom Fenol Mavisi
C₀	: Başlangıç Konsantrasyonu
CB	: Klorazol Siyahı
cm	: Santimetre
C_t	: t anındaki konsantrasyon
DI	: De İyonize Su
dk	: Dakika
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektroskopisi
FGS	: Fonksiyonize edilmiş grafen tabakaları
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	: Grafen Oksit
K	: Adsorpsiyon denge sabiti
k₁	: Yalancı birinci derece hız sabiti
k₂	: Yalancı ikinci derece hız sabiti
k_a	: Adsorpsiyon sabiti
k_d	: Desorpsiyon sabiti
k_F	: Freundlich izotermi sabiti
M	: Molarite
m_a	: Adsorban kütlesi
MB	: Metilen Mavisi
M-CoMn/GO	: Demir, Cobalt ve mangan ile modifiye edilmiş grafen oksit
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
n_F	: Freundlich izotermi sabiti
nm	: Nanometre
P	: Basınç
pH_{pzc}	: Yüzey yükünün sıfır olduğu nokta
q_e	: Dengedeki adsorpsiyon
q_m	: Maksimum adsorpsiyon
q_t	: t anındaki adsorpsiyon
R	: İdeal gaz sabiti
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
UV-vis	: Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi
V	: Hacim
VSM	: Örnek Numune Manyetometresi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
θ	: Fraksiyonel adsorpsiyon

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme, yüksek lisansta geçirdiğim süre boyunca desteklerini sürekli hissettiren başta tez danışmanım Doç. Dr. Nazan Karapınar'a Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi öğretim görevlisi Dr. Tufan Topal'a ve Pamukkale Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Hocalarına ve Asistanlarına teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Tarihin ilk çağlarından günümüze kadar canlılık için en önemli varlık ve medeniyet gereksinimlerini incelediğimizde ilk olarak karşımıza su kaynakları, su havzaları çıkar. Bu temel gereksinim hiç şüphesiz öneminden hiçbir şey kaybetmemiş, aksine teknolojik gelişmelerin ileri taşınmasıyla beraber özellikle ulaşılabilir temiz su kaynakları canlılar için oldukça önemli hale gelmiştir. Bunun en büyük sebebi endüstrileşme ile beraber mevcut su kaynaklarının kirlenmeye başlaması ve çok farklı kaynaklardan gelen kirleticiler nedeniyle kirlilik seviyesinin canlı yaşamını tehdit edecek seviyelerde artmasıdır. Bu kirlilik kaynaklarına bakıldığında; tekstil sanayi, ilaç sanayi, metalürji sanayi, boya sanayi, yağ sanayi, tarım ilaçları, tıbbi atıklar, kentsel atıklar gibi kaynaklardan sular dolaylı ya da doğrudan kirlenmektedir.

Bu kirlilikleri gidermek için elbette ki yoğun çalışmalar yapılmış, farklı metotlar geliştirilmiş ve geliştirilmeye de devam edilmektedir. Günümüzde sulardaki kirliliklerin arasında boya ve ağır metal atıkları önemli bir yer kaplamaktadır. Bu atıkların su içerisindeki derişimleri az olsa dahi bunlar canlı organizmalar için toksit etkilere sahiptirler. Bu nedenle bu kirliliklerin giderilmesi önemli ve gerekli bir konudur.

Bu kapsamda sulardaki kirlilikleri gidermek için kullanılan geleneksel metotlar olarak kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyon, biyolojik iyileştirme ve adsorpsiyon sayılabilir. Ancak bu saydıklarımızın arasında adsorpsiyon prosesi atık sulardaki kirliliklerin giderilmesi için hızlı, maliyeti az olan geniş bir aralıkta uygulanabilirliği olan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Lingamdinne ve diğ. 2016).

Adsorpsiyon prosesinin sunduğu avantajlar göz önüne alındığında artık temel amaç bu proseste kullanılacak uygun adsorban maddelerin araştırılmasıdır. Literatüre baktığımızda karbon kökenli bir madde olan grafenin üstün mekanik, termal, iletkenlik özelliklerine sahip olduğu ve bunların yanında antibakteriyel davranış gösterdiği görülmüştür. Grafenin sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı birçok alanda üzerinde çalışılmıştır. Bunun yanında grafen, grafen oksit (GO) şeklinde sentezlenerek kullanım

alanları arttırılmış ve bu yapı farklı fonksiyonel gruplar ile modifiye edilerek kullanım yerine ve amacına göre etkin adsorbanlar, membranlar, katalizörler, kapasitörler, sensörler elde edilmiştir (Loh ve diğ. 2009, Wang ve diğ. 2013, Wang ve diğ. 2014).

Tüm bunlar bir arada düşünöldüğünde grafen ve grafen oksit maddelerinin gelecekteki kullanım alanlarının daha da artacağı kaçınılmaz bir gerçektir.

Bu çalışmada amacımız giderek artan kontamine olmuş sulardan bazı kirliliklerin giderilerek atık su yükünün hafifletilmesine yönelik, grafen oksidin metal atomları ile fonksiyonlaştırarak yeni bir adsorban madde elde etmektir. Elde edilen modifiye grafen oksit daha sonra kesikli adsorpsiyon prosesinde test edilmiştir.

Tez kapsamında öncelikle adsorpsiyon prosesi, kinetiğı ve izotermi hakkında genel bir bilgi verilmiştir. Daha sonraki bölümde ise grafen oksit tanıtılmıştır. Bu bölümde grafen okside dair tanımlar ve elde edilme çalışmalarına değinilmiştir. Tezin dördüncü ana başlığı altında literatürde grafen ve grafen oksit tabanlı adsorbanlar ile ilgili bulunan çalışmalar ana hatlarıyla yer almıştır. Ardından deneysel çalışmalar ve sonuçlar verilmiştir.

2. ADSORPSİYON

2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çeşitli maddeleri akışkan fazdan (gaz veya sıvı) uzaklaştırmak için çokça kullanılan bir faz transfer sürecidir. Başka bir ifadeyle akışkan içindeki kimyasal türlerin sıvı veya katı yüzeyinde biriktirme olayıdır. Yüzeğe biriken maddeler adsorbat ve bu işlemi yapan madde de adsorban olarak adlandırılırlar (Worch 2012).

Bahsedildiği gibi adsorpsiyon gaz-sıvı, sıvı-sıvı ve katı-sıvı süreçlerinden oluşabilir. Esas olan sistemden uzaklaştırılacak olan türün bir ara yüzeyde toplanmasını sağlamaktır. Teze konu olan katı-sıvı adsorpsiyonu olduğu için bu sistem üzerinde durulacaktır. Adsorpsiyon prosesinin basit olarak gösterimi Şekil 2.1 verilmiştir. Yukarıda ifade edilen tanımlar şekil üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Adsorpsiyon sürecinin basit bir gösterimi

Adsorpsiyon prosesi sterik, denge ve kinetik ayırma mekanizması olmak üzere üç farklı kısma ayrılır. Sterik ayırma mekanizması adsorban ve adsorbantın boyutuyla ilgilidir. Örneğin mezoporlu bir yapıda küçük moleküller porlardan geçerken büyük moleküller geçemez. Denge mekanizması katı fazın farklı kimyasal türlere gösterdiği adsorplama yeteneğidir. Buna göre güçlü bir adsorplanma yeteneği gösteren türler katı faz tarafından tercih edilir. Kinetik mekanizma ise farklı türlere ait difüzyon hızları ile ilgilidir. Katı faz hızlı difüzyon olan türlerin kaldırılmasını tercih eder (Do 1998).

Adsorpsiyon entalpisine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonu van der Waals kuvvetleri meydana getirir. Bu adsorpsiyon türünün entalpi enerjisi 50 kJ/mol'den küçüktür. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan madde ile yüzey merkezleri arasında bir reaksiyon söz konusudur ve bu yüzden etkileşim enerjisi 50 kJ/mol'den daha büyüktür (Worch 2012).

2.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Herhangi bir andaki adsorplanan madde miktarı veya adsorpsiyon kapasitesi, q_t (mg/g), cinsinden kütle dengesi kurularak, matematiksel olarak denklem 2.1 ile ifade edilir. Bu ifadede C_0 ve C_t , 0 ile t zamanındaki çözeltideki adsorbat konsantrasyonu, V çözelti hacmini (ml), m_a adsorban kütlesini (g) birimlerinde ifade eder (Çakmak ve diğ. 2017).

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m_a} \quad (2.1)$$

Adsorpsiyon deneyi genellikle kesikli proste yapılır ve sonuçlar uygun kinetik model ile verilir. Bu kapsamda çoğunlukla yalancı birinci mertebe (adsorpsiyon reaksiyon modeli) ve yalancı ikinci mertebe (adsorpsiyon difüzyon modeli) hız ifadeleri kullanılmaktadır.

2.2.1 Yalancı Birinci Mertebe Kinetik

Yalancı birinci mertebe denklemi ya da Lagergren denklemi (*pseudo first-order equation*) sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerini katı maddenin tutma kapasitesine bağlı olarak tanımlar. Denklemin lineer formu eşitlik 2.2 ile verilmiştir (Boparai ve diğ. 2011).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (2.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte q_e ve q_t denge ve t anındaki adsorpsiyon kapasitesini, k_1 yalancı birinci merteye hız sabitini ve t zamanı ifade etmektedir. Denklem adsorpsiyon hızını ve dengeden ne kadar uzak olduğunu göstermektedir.

2.2.2 Yalancı İkinci Merteye Kinetik

Yalancı ikinci merteye hız ifadesi (*Pseude second-order equation*) sıvı ortamında kimyasal adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için uygulanır ve lineer ifadesi eşitlik 2.3'te verilmiştir (Boparai ve diğ. 2011).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'de k_2 yalancı ikinci derece hız sabitini ifade etmektedir. Bu model adsorpsiyon difüzyon modeli olarak da bilinir ve proses olarak dış film difüzyonu, por difüzyonu ve aktif merkeze tutunma şeklinde tanımlanır (Piergiovanni 2014).

2.3 Adsorpsiyon Dengesi

Adsorban madde, belirli bir bileşime sahip sıvı ile temas ettiğinde adsorpsiyon olayı gerçekleşir ve yeterince bir süre geçtikten sonra adsorban ve etrafındaki akışkan dengeye ulaşır. Bu dengede adsorbat miktarı ve sıvı fazdaki konsantrasyonun belirli bir sıcaklıktaki ilişkisi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi, çoğunlukla matematiksel formda, teorik ve deneysel verilerin kolerasyonundan oluşan iki veya üç parametrelili basit eşitlikler olarak tanımlanır (Suzuki 1990).

2.4 Yüzey Adsorpsiyonu

İzoterm çalışmaları adsorpsiyon kapasitesi hakkında önemli bilgiler verir. Bu izotermeler belirli sabitler ve matematiksel ifadelerle adsorbat miktarının yüzeydeki ve çözültideki denge derişimi tanımlar (Özer 2007).

Yüzey adsorpsiyonu için oluşturulan basit modelde, adsorpsiyonun eş enerjili yüzeylerde meydana geldiği ve adsorbant maddeler arasında herhangi bir etkileşim olmadığı ve tek katman halinde bir tutunmanın olduğu varsayılır. θ (q_e/q_m), fraksiyonel adsorpsiyon ve gaz fazı kısmi basıncı, p , sıvı faz için C , (p/RT), konsantrasyon olmak üzere adsorpsiyon hızı $k_a p(1-\theta)$ ve $k_d \theta$ desorpsiyon hızı olarak tanımlanır. Denge halinde adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı birbirine eşit olacağından aşağıdaki denklem 2.4 elde edilir.

$$\theta = Kp/(1 + Kp) \quad (2.4)$$

Yukarıdaki lineer olmayan ifade Langmuir tarafından verilmiştir ve Langmuir izotermi olarak olarak bilinir. Denklemde $K = k_a/k_d$ ifadesi adsorpsiyon denge sabiti (L/mg) olarak adlandırılır. q_e dengede adsorban yüzeyine tutunan adsorbat miktarını (mg/g), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösterir (Suzuki 1990).

Langmuir sabitleri maksimum adsorsiyon kapasitesi ve aktif merkezlerin çekim kuvveti ile ilişkilidir (Özer 2007).

Sıkça kullanılan bir diğer izotermde doğrusal olmayan denklem 2.5 ile verilen Freundlich izotermidir.

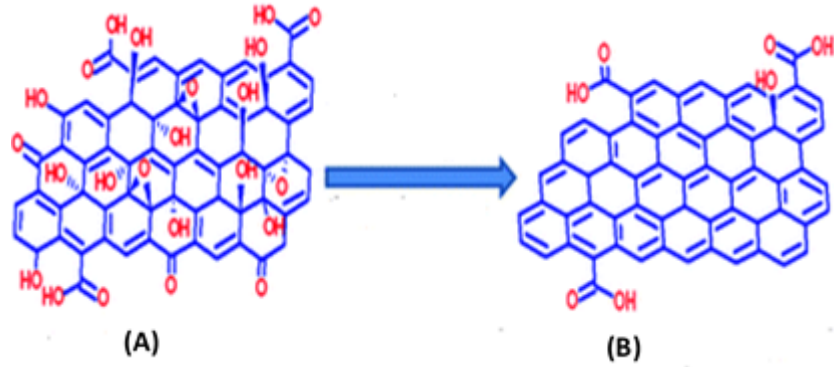
$$q_e = k_F C^{(1/n_F)} \quad (2.5)$$

Denklemde k_F ve n_F Freundlich sabitleridir. Bu denklem empirik bir eşitlik olarak düşünülür ve teorisinde enerji bakımından heterojen yüzeylerin adsorpsiyonunu ifade eder. Adsorpsiyon kapasitesi için bir limit vermez (Suzuki 1990).

3. GRAFEN OKSİT

3.1 Grafen ve Grafen Oksit Nedir?

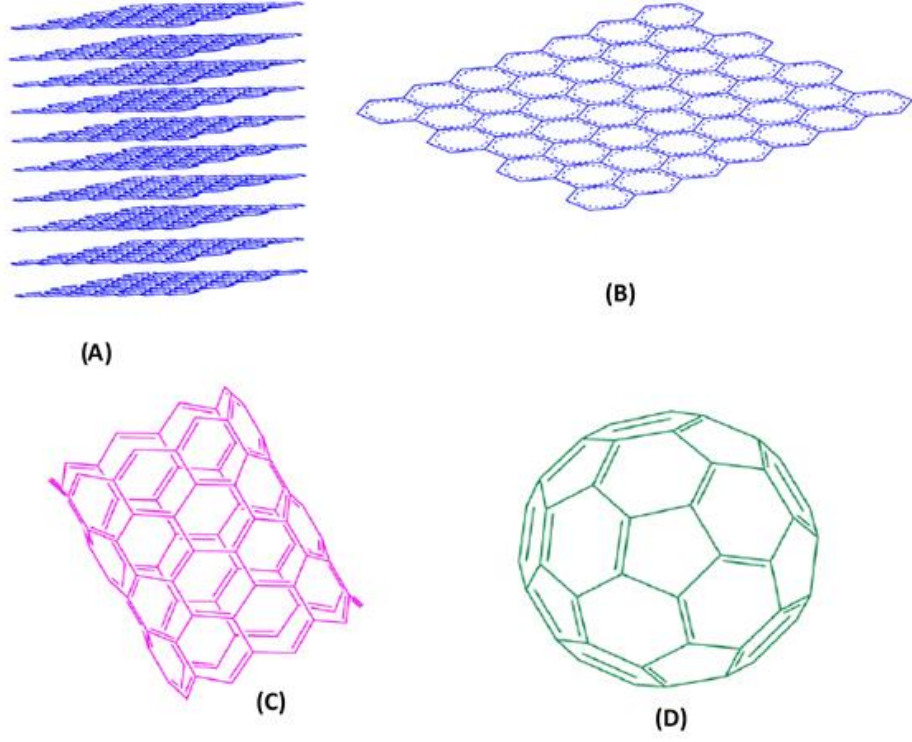
Geçmiş araştırmalara baktığımızda grafit üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır. Teorik ve deneysel olarak yapılan bu çalışmalarda grafenin bir türevi olan grafen oksit sentezlenmiş bağ yapısının ve şeklinin nasıl olacağı hakkında görüşler 1946'da Rues, 1958'de Hummers ve Offeman, 1969'da Scholz ve Boehm gibi araştırmacılar tarafından öne sürülmüştür. Ancak grafen ve türevlerinin (grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) Şekil 3.1) günümüzde yoğun ilgi görmesinin arkasında esas olarak 2004 yılında Novolesov ve Geim tarafından grafenin ilk kez sentezlenmesidir (Kılıç 2012).



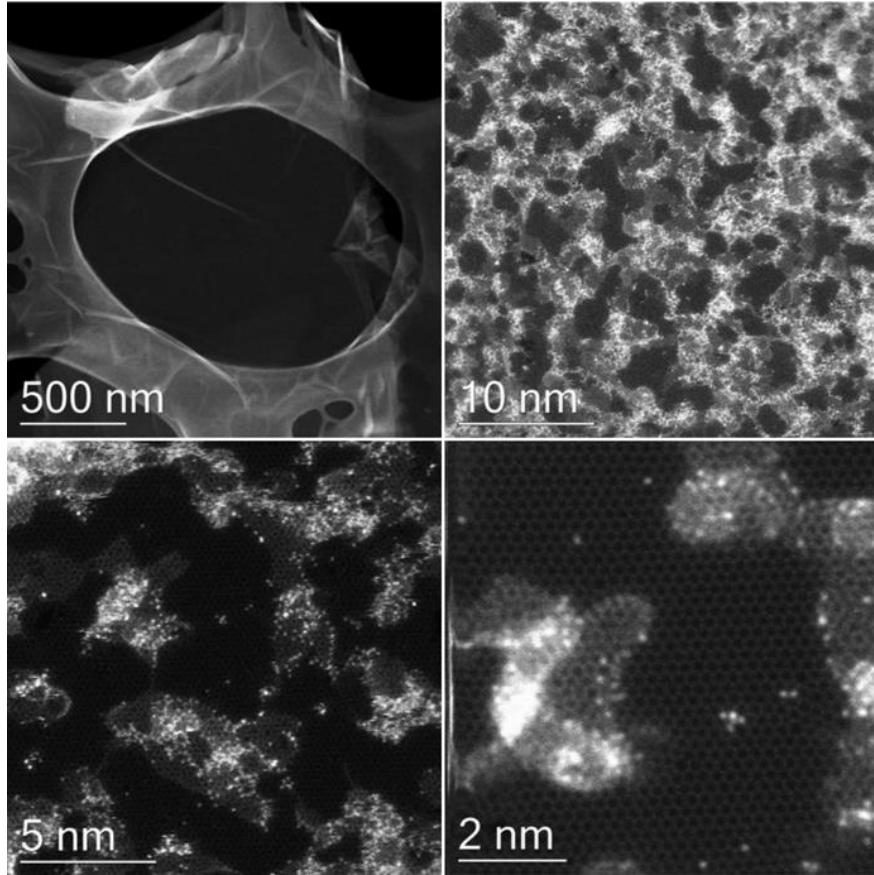
Şekil 3.1: (A)-Grafen Oksit, (B)-İndirgenmiş Grafen Oksit (Pham ve diğ. 2012).

Bu aşamadan sonra “Grafen nedir?” sorusu sorulduğunda artık vereceğimiz cevap: Karbon atomlarından oluşan bal peteği görünümüne sahip sanki-iki boyutlu bir veya ondan az grafitik tabaka veya tabakalarının özel adıdır (Novolesov ve diğ. 2004).

Aşağıdaki Şekil 3.2’de grafen ve grafen formları verilmiştir. Bu şekillere bakıldığında grafenin silindir haline gelmesi ile karbonnanotüp (CNT) oluşur. Yine bunun yanında karbon atomlarının küresel bir forma girerek oluşturdukları Fulleren vardır (Fu 2014).



Şekil 3.2: (A)-Grafit, (B)-Grafen, (C)-Karbon Nanotüp, (D)-Fulleren (Fu 2014).



Şekil 3.3: Hummers Metoduna göre sentezlenmiş Grafen oksit STEM görüntüsü (McDonald ve diğ. 2015).

Ayrıca Hummers metoduna göre sentezlenmiş grafen okside ait gerçek bir görsel Şekil 3.3 ile verilmiştir. Burada grafen oksidin bal peteği yapısı oldukça net bir şekilde görülebilmektedir.

Grafeni oluşturan karbon atomlarının sp^2 -hibritleşmesi yapması ve yapı itibariyle çok ince bal peteği tabakası halinde olması bu malzemeye yoğun bir elektron hareketliliği, şeffaflık, mekanik direnç ve optik özellikler katmaktadır (Lu ve diğ. 2008).

Bunlara ek olarak grafenin oldukça fazla özgül yüzey alana sahip olduğu görülmüştür $-2630 \text{ m}^2/\text{g}$ teorik değer- (Stoller ve diğ. 2008).

Grafenin ve türevlerinin, sahip olduğu özellikler göz önüne alındığında, farklı bilimsel araştırmalarda kullanımına yönelik literatürde çok sayıda yayın bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında esas olarak ilgileneceğimiz yapı grafen oksit olduğundan ilginç bu konu üzerinde yoğunlaşacaktır.

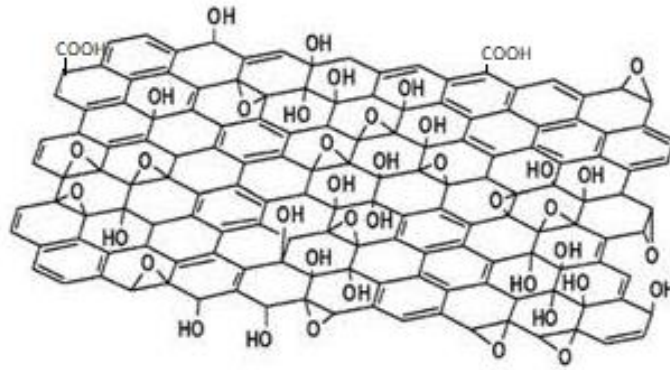
3.2 Grafen Oksit Sentezi ve Yapısı

Grafen oksit Brodie, Staudenmaier veya Hummers metodu gibi yöntemlerle üretilmektedir. Tüm bu yöntemler grafitin asidik ortamda oksitlenmesine dayanır. Brodie nitrik asit ile muamele edilen grafit üzerine potasyum klorat ilave ederek sentezi sağlamıştır. Staudenmaier nitrik asit ve sülfürik asit karışımı kullanmış ve potasyum kloratı parça parça reaksiyon ortamına ilave etmiştir. Günümüzde bu yöntemlerden en çok kullanılanı Hummers metodudur. Bu yöntemde grafen oksit, sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum permanganat (KMnO_4) ve sodyum nitrat (NaNO_3) kullanılarak elde edilmiştir (Zhu ve diğ. 2010).

Marcano ve arkadaşları yayınladıkları “geliştirilmiş grafen oksit sentezi” makalesi ile grafen oksidi potasyum-permanganat ve 1/9 oranında sırasıyla fosforik asit (H_3PO_4) ve sülfürik asit karışımı kullanarak sentezlemiştir. Sentez sırasında, sodyum nitrat kullanılmadığından, azot oksitli gaz çıkışının olmaması yapılan çalışmanın avantajlarından biri olarak ayrıca ifade edilmektedir (Marcano ve diğ. 2010).

Grafen oksidin yapısını belirlemek için yapılan çalışmalarda önerilen yapılar birbirinden farklı ve henüz bir netlik kazanmamıştır. Farklı sentez metotları, değişik derecede oksidasyon ve grafen oksidin amorf yapısı bunun nedenleri arasında gösterilebilir.

Ancak genel olarak, elde edilen grafen oksit için literatürde en çok karşılaşılan temsili yapı Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu çizime göre grafen oksit; hidroksil (-OH), karboksil (-COOH), karbonil (-CO) ve epoksi (-COC-) grupları ihtiva eder (Lerf ve diğ. 1998).



Şekil 3.4: Grafen oksidin gösterimi (Perrozzi ve diğ. 2015).

Grafen oksidin oluşma mekanizmasını inceleyen Dimiev ve arkadaşlarının (2014) yaptıkları araştırmalara göre grafitten grafen oksidin oluşmasında üç bağımsız adımın rol oynadığını gözlemlemişlerdir. Yapılan bu çalışmaya göre 1. adımda: grafit tabakalarının asidik oksitleyici ortamda asit-grafit ara ürününün oluşmasıdır. 2. adımda: asit-grafit ara ürününün oksitlenmesidir. Elde edilen verilere göre reaksiyonun uçtan merkeze doğru ilerleme gösterdiği görülmüştür. Bu basamak difüzyon kontrollü basamaktır ve grafen oksit sentezindeki hızı bu basamak belirler. Oksitleyici madde plakalar arasında diffüze olduktan sonra hemen reaksiyona girer. 3. adımda: oluşan oksitlenmiş grafit oksit aşırı su ile pullandırılarak grafen oksit sentezlenir. Diğer önemli nokta ise grafit oksit yapısının neden kendi başına pullanmadığıdır. Bunun için önerilen mekanizma oksitlenmiş grafit tabakalarının arasında kovalent bağlı sülfatların olmasıdır. Bunun yanında grafen oksit çözeltisinin asidik olmasının altında da yine sülfatların olduğu ileri sürülmektedir (Dimiev ve Tour 2014).

3.3 Modifiye Edilmiş Grafen Oksit

Modifiye edilmiş grafen oksit ifadesi farklı organik veya inorganik grupların kimyasal reaksiyonla grafen okside bağlanmasını temsil eder. Grafen okside farklı özelliklere sahip olan grupların eklenmesindeki temel amaç grafen oksidin işlevselliğini artırmak ve böylelikle farklı uygulamalarda çok yönlü olarak kullanımını sağlamaktır.

Daha önce de bahsedildiği gibi grafen oksit yapısında karboksil, hidroksil, epoksi gibi fonksiyonel gruplar mevcuttur. Bu gruplar vasıtasıyla farklı metaller, organik maddeler grafen okside bağlanabilir. Ancak bu maddelerin tepken yani grafen oksit ile reaksiyonunda bir veya birden fazla fonksiyonel grupla etkileşime girer. Yani bu reaksiyonun seçiciliğini göstermek oldukça zordur. Dolayısıyla oluşan ürünün pratikte tam olarak karakterizasyonunu yapmak zordur (Dreyer ve diğ. 2009).

Grafen, hidrofobik ve apolar analitlerin adsorpsiyonunda oldukça iyi performans gösterir. Oysa grafen oksit tam tersine yapısında bulundurduğu -OH ve -COOH hidrofilik grupları sayesinde sulu veya polar çözücülerde dispers olma özelliğine sahiptir ve bu sayede adsorpsiyon uygulamalarında yüksek verim gösterir.

Ancak grafen ve grafen oksit adsorbanlarının sıvı faz ekstraksiyonunda kullanılmaları, tersinmez bir şekilde topaklanmaları ve sıvı fazdan ayrılmaları zor olduğu için sınırlıdır. Bu nedenlerden dolayı var olan problemleri gidermek için araştırmalar grafen oksit tabanlı kompozit maddelere yoğunlaşmıştır.

Birçok çalışmada grafen oksit bazlı manyetik kompozit malzemeler adsorban olarak kullanılmıştır. Bu sayede manyetik adsorban ile hem adsorpsiyon prosesinde adsorbanın homojen dağılması sağlanmış hem de dışarıdan manyetik kuvvet uygulanarak sıvı ortamdan kolaylıkla ayrılması sağlanmıştır. Çevre, gıda ve biyoloji örneklerinde yapılan çalışmalarda bu teknik inorganik ve organik maddelerin giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılmıştır (Sun ve diğ. 2015, Khan ve diğ. 2017).

4. LİTERATÜRDE GRAFEN/GRAFEN OKSİT TABANLI ADSORBANLAR İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde grafen oksit çalışmalarına bakıldığında atık sularındaki organik inorganik kirlilikler için kullanıldığı birçok çalışma yayınlanmıştır. Boyarmadde, ağır metal ve tıbbi atık giderimi için yapılan çalışmalarda grafen, grafen oksit veya fonksiyonize edilmiş şekilde kullanılarak adsorpsiyon prosesinin verimi arttırılmaya çalışılmıştır.

Boya adsorpsiyonu ile ilgili Ramesha ve arkadaşları grafenin etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada Ramesha ve arkadaşları farklı boyalar kullanarak (metilen mavisi, metil menekşesi, rodamin B gibi) grafen ve grafen oksidin bu boyalar üzerindeki adsorplama kapasitelerini test etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre grafen oksidin üzerindeki hidroksilik ve karboksilik gruplarından dolayı negatif bir yük kazandığını ve bu sayede de katyonik boylarla etkileşim göstererek çok iyi bir adsorplama yeteneği sergilediğini göstermişlerdir (Ramesha ve diğ. 2011).

Grafene manyetik özellik kazandırmak ve bu şekilde adsorpsiyon prosesleri için kullanmak adsorpsiyon sonrası ayırma işlemleri maliyetini önemli derecede düşürecektir. Sulardan boya giderimi ile ilgili Ai ve arkadaşları, grafen/manyetit kompozit sentezlemiş, sulu çözeltideki metilen mavisi boyar maddesinin kaldırılması ve adsorplama yetenekleri bakımından aktif karbon/manyetit, çok duvarlı karbon nanotüp/manyetit ile karşılaştırmıştır. Bunun sonucunda aktif karbon-manyetit > grafen-manyetit > çok duvarlı karbon nanotüp/manyetit olarak adsorplama yeteneklerini gözlemlemişlerdir. Ayrıca 5. kez kullanımından sonra da grafen/manyetit adsorban maddesinin manyetik özelliğini koruduğu görülmüş (Ai ve diğ. 2011).

Li ve arkadaşları manyetik CoFe_2O_4 -grafen nano kompozit tabakalarını (CoFe_2O_4 -FGS) hidrotermal metotla sentezlemişlerdir. Elde edilen madde metil oranj boyar maddesinin (pH:~8) adsorplanmasında test edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 71,54 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun yalancı ikinci mertbe kinetik denklemine uyduğu bulunmuştur. Sentez aşamasında grafen oksit yüzeyinde birçok fonksiyonel oksijen merkezlerinin

bulunması sayesinde, Fe^{3+} ve Co^{2+} iyonları yüzeydeki bu merkezlerle güçlü bir etkileşime geçmiş ve reaksiyon başlamış ve gelişmiştir. Hidrotermal iyileştirme ile yüzeyde $CoFe_2O_4$ nano partiküllerinin oluşması sağlanmıştır. FGS ve $CoFe_2O_4$ farklı kütle oranlarında sentezlenmiş ve sonuç olarak artan FGS miktarıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç ise artan $CoFe_2O_4$ miktarıyla efektif adsorpsiyon merkezlerinin azalmasına neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır (Li ve diğ. 2011).

Benzer şekilde bu noktadan çıkış ile Deng ve arkadaşları grafen/manyetiti ağır metal iyonlarının ve iyonik boya atıklarının eş zamanlı adsorplanmasında kullanmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için %64,23, oranj G için %20,84 ve Cd (kadmiyum) iyonu için %91,29 bulunmuş. Yüksek pH (>3.5) değerleri için negatif yüklü olan manyetik grafen oksit pozitif yüklü olan Cd iyonu ve metilen mavisini elektrostatik çekim kuvveti ile çektiği ve anyonik olan oranj G boyasını çekmediği gözlemlenmiş. İlk rejenereden sonra adsorban yeniden kullanıldığında Cd iyonu için %67,55, metilen mavisi için %55,76 ve oranj G için %83,01 dördüncü defa kullanımında Cd iyonu, metilen mavisi ve oranj G için sırasıyla %33,78, %42,25 ve %47,32 değerleri elde edilmiş (Deng ve diğ. 2013).

Madadrang ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada grafen oksidi etilen diamin tetra asetik asidi (EDTA) kullanarak modifiye etmişlerdir (EDTA-GO). Bu çalışmada elde ettikleri adsorban maddeyi atık sudan Pb^{2+} (kurşun) iyonlarını gidermek için kullanmışlardır. Elde edilen deney sonuçlarına bakıldığında sentezlenen adsorban maddenin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu (pH: 6,8 iken adsorpsiyon kapasitesi 479 mg/g) görülmüştür. Bunun en büyük nedeni ise EDTA'nın şelat yapma yeteneğinin yüksek olması olarak açıklanmaktadır. Deneysel veriler adsorpsiyonun Langmuir modeli üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Adsorbanın 10. deneme sonrası %80 oranında başlangıç kapasitesine ulaştığı yapılan testler sonucunda ortaya konulmuştur.

İçme sularından arsenik (As (III) ve As (V)) giderimi için grafen oksit sentezlenmiş, Fe_3O_4 ve Mn_2O nano partikülleri kullanılarak iki aşamalı birlikte çöktürme metodundan faydalanılarak modifiye edilmiştir. Farklı indirgenmiş grafen oksit ve Mn_2O oranlarına (3/4 – 3/8 – 3/12) sahip adsorbanlar sentezlenmiştir. Sonuçta manyetik özelliğe sahip Fe_3O_4 -RGO- MnO_2 adsorbanlar elde edilmiştir. Adsorpsiyon

testleri 5 mg/mL adsorban, 10 mL çözelti ve 0,01-10 ppm arasında değişen miktarda arsenik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçları şunu göstermiştir; artan Mn_2O miktarıyla birlikte yüzey alanı düşmüştür. Sentezlenen bütün adsorbanlar için manyetik ayırmanın mümkün olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uyduğu yapılan deney ve hesaplamalarla ortaya konulmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine 3/8 oranında sentezlenen adsorban ile ulaşılmıştır (As (III) için 14,04 mg/g ve As (V) için 12,22 mg/g olarak bulunmuştur). Bunun yanında yapılan kinetik çalışmalar sonucu adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetiğine uyduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada pH etkisi de incelenmiş, edinilen sonuçlara göre artan pH miktarı ile birlikte adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek pH değerinde ($pH > 10$) MnO_2 'nin arseniği oksitleme yeteneğinin azaldığı, buna bağlı olarak adsorpsiyon veriminin düştüğü ifade edilmektedir. Ama yine de adsorbanın geniş bir pH aralığında (2-10) etkili olduğu yapılan çalışmada ortaya konulmuştur (Luo ve diğ. 2012).

Grafenin sudan ağır metal giderimi üzerine bir başka çalışmada Luo ve diğ. (2013) tarafından yapılmış. Bu çalışmada grafen oksit, hidratlanmış zirkonyum oksit ($GO-ZrO(OH)_2$) ile fonksiyonlaştırılarak As^{3+} ve As^{5+} iyonlarının sudan eş zamanlı kaldırılması incelenmiş. As^{3+} ve As^{5+} için adsorplanma miktarları sırasıyla 95,15 ve 84,89 mg/g olarak bulunmuş. pH 2-7 aralığında elektropozitif davranış gösteren maddenin ($GO-ZrO(OH)_2$) geniş bir pH aralığında As adsorpsiyonu için kullanılabilceği yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin hızlı bir şekilde olduğu yaklaşık 15 dakika içinde sistemin dengeye geldiği ve 10 dakika içerisinde As^{3+} ve As^{5+} in %95'nin sudan kaldırıldığı belirtilmiş. Tekrar kullanım testlerinde $GO-ZrO(OH)_2$ kararlılığını hemen hemen koruduğu ifade edilmiştir.

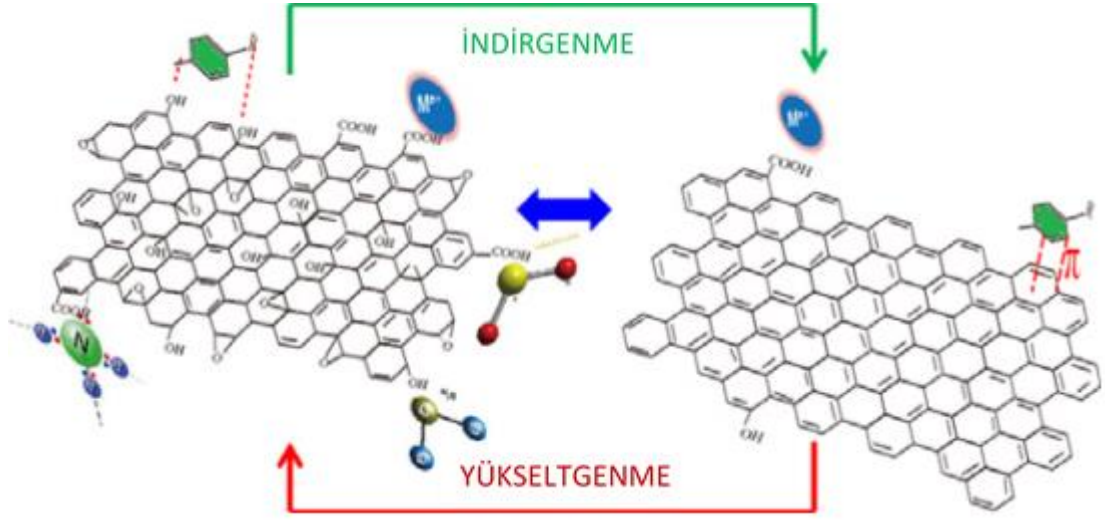
Kumar ve diğ. (2014) sulardaki kurşun ve arseniği kaldırmak için $MnFe_2O_4$ ve grafen oksidi eş zamanlı çöktürme yöntemi yardımıyla mangan ve demir ile modifiye ederek manyetik $GO-MnFe_2O_4$ maddelerinin sentezlerini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bu maddeler adsorpsiyon deneyleri yapılarak kıyaslanmıştır. Adsorpsiyon deneyi için 200 mg/mL adsorban kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre $GO-MnFe_2O_4$ adsorbanı $MnFe_2O_4$ 'den hem kurşun hem de arsenik adsorpsiyonu için daha iyi bir etkinlik göstermiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline ve kinetiğinin yalancı ikinci mertebe denkleminin uyduğu yapılan hesaplamalar ile

bulunmuştur. Sentezlenen GO-MnFe₂O₄ adsorbanında birçok fonksiyonel -OH grubunun bulunduğu ifade edilmektedir. Düşük pH'lerde çözeltideki H⁺ iyonlarının arttığı ve böylelikle -OH gruplarının pozitif yüklendiği -OH₂⁺ ve bu yüzden kurşun iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü ifade edilmektedir. Tersine yüksek pH'lerde -OH gruplarının iyonize, -O⁻, olduğundan dolayı kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu arttırdığı belirtilmiştir. Ancak pH'nin 6'dan daha büyük olduğu durumlarda Pb(OH)₂ oluştuğu ve adsorpsiyonun azaldığı makalede ifade edilmektedir. Yapılan desorpsiyon testlerinde beş kullanımdan sonra bile adsorpsiyonun %99 olduğu raporlanmaktadır.

Bir başka çalışmada atık su içerisindeki metil oranj ve rodamin B boyar maddelerinin giderimi için yapılmıştır. Yapılan çalışmada grafen oksit ZnFe₂O₄ nano partikülleri ile desteklenmiş ve hidrotermal reaksiyon sonucunda süper manyetik ZnFe₂O₄/rGO adsorbanı elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 2 mg/mL oranında adsorban ve 100 mL çözelti üzerinden yürütülmüştür. Adsorbanın karakterizasyon sonuçlarına göre homojen bir dağılım sağlanmış ve hidrotermal yöntem başarılı olmuştur. Sentez aşamasında değişik oranlarda grafen oksit kullanılmış ve artan grafen oksit miktarıyla (%0 – %40 ağırlıkça) adsorbanın manyetik çekim kuvvetinin ve adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Çalışmalarda en iyi sonuca ağırlıkça %15 grafen oksit kullanıldığında varılmıştır (Meidanchi ve diğ. 2014).

Bisfenol A (BPA) organik bileşiğinin uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmada grafen oksit Fe₂O₄ ile fonksiyonize edilerek Fe₂O₄/GO sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon testlerine göre adsorban süper manyetik özellik göstermektedir. N₂ adsorpsiyon desorpsiyon testlerine göre adsorbanın mezopor yapıya sahip olduğu görülmüştür. Adsorsiyonun yalancı ikinci derece kinetiğe ve Freundlich izotermine uyduğu yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Karbon esaslı maddenin adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşim, hidrojen bağları ve aromatik yapıların π - π etkileşimi gibi üç mekanizmanın etkin olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.1 grafen oksidin yükseltgenme ve indirgenme olayı ile π - π etkileşimi tasvir edilmiştir. pH'nin 8'den büyük olduğu durumlarda BPA'nın anyonik halde bulunduğu ve bundan dolayı BPA anyonları ile adsorban arasında elektrostatik itme meydana geldiği belirtilmiştir. Bunun yanında grafen oksidin π elektronu verici ve alıcı bölgelere sahip

olduğu ve bu özelliği sebebiyle –OH gibi π elektronu verici ve –NH₂ π elektronu alıcı grupların yüzeye tutunmasını sağladığı ifade edilmektedir (Ouyang ve diğ. 2015).



Şekil 4.1: Grafen oksidin yükseltgenme-indirgenme ve π - π bağları oluşturmasının tasviri (Wang ve diğ. 2013).

Chella ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada MnFe₂O₄-G grafen oksit esaslı adsorban sentezlemişlerdir. Elde ettikleri maddenin, su içerisinde Pb, Cd iyonlarının adsorpsiyonları ile antibakteriyel aktivitesi (E-koli üzerinde) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre MnFe₂O₄-G'nin grafen oksit ve MnFe₂O₄ göre daha hızlı bir şekilde dengeye ulaştığı görülmüştür. Grafen oksidin Pb ve Cd iyonları için adsorplama kapasitesi 30,30 ve 15,57 mg/g iken MnFe₂O₄ eklendikten sonra bu değerler 100 ve 76,90 mg/g olarak elde edilmiştir. Antibakteriyel aktivitede ise grafen oksit ortamda iken bakteri kaybı %37 ve MnFe₂O₄-G ortamda iken bakteri kaybı %82 olarak elde edilmiştir. Ayrıca MnFe₂O₄-G manyetik özellik gösterdiğinden dolayı ayırma işleminin rahatlıkla yapılabileceğine değinilmiştir.

Grafenin etilendiamin ile fonksiyonlaştırılarak (ED-G) sularındaki nötral karbamazepin, pozitif atenolol ve negatif ibuprofen gibi organik tıbbi kirleticilerin adsorpsiyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır. Buradaki amaç grafen oksit yüzeyini anyonik kirleticilere karşı etkin hale getirmek ve böylelikle bu kirleticilerin adsorban yüzeyine tutunma kapasitesini yükseltmektir. Elde edilen sonuçlara göre ED-G'nin anyonik ibuprofeni adsorplama kapasitesinin aktif karbon ve grafen oksidin literatürde rapor edilen adsorplama kapasitesinden daha büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan tekrar kullanılma deneylerinde 5. kullanımından sonra ED-G'nin adsorpsiyon yeteneğini büyük ölçüde koruduğu tespit edilmiştir (Cai ve Casanova 2016).

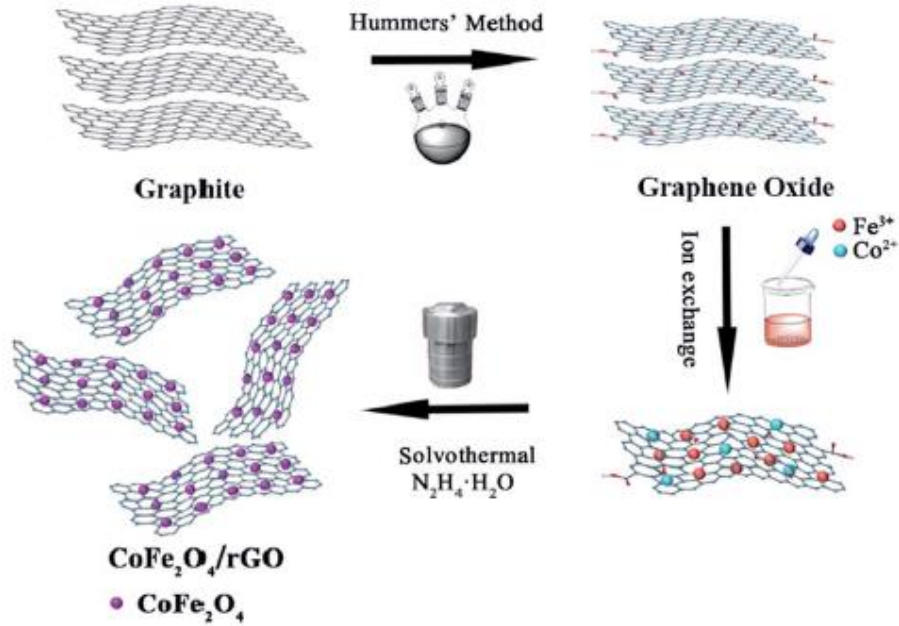
Tan ve diğ (2016), çalışmasında grafen oksit membran sentezleyerek bu membranı sulu çözeltiler içindeki Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Grafen oksit (GO) ile polivinil alkol (PVA) kullanılmış ve en iyi sonuç hacim oranı olarak GO/PVA:1/3 olarak bulunmuştur. Bu sayede de çok miktarda oksijen içeren fonksiyonel grupların daha çok ağır metal iyonu bağlayacağı ifade edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} için sırasıyla 1,21, 0,81 ve 1,08 mmol/g olarak bulunmuştur. Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının olduğu ikili sistemde adsorplanan Cd^{2+} miktarı belirli bir süreden sonra azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun Cd^{2+} iyonlarının Ni^{2+} iyonları ile yer değiştirmesinin bir sonucu olduğu belirtilmektedir. Aynı şekilde üç metal iyonun bir arada olduğu sistemde Cu^{2+} iyonlarının diğer iyonlara göre daha rekabetçi davrandığı ve adsorplanan Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının zamanla azaldığı gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada GO katkılı hidrojel sentezlenerek Pb(II), Cd(II), Ag(II) iyonlarının adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirtilmiştir. Maksimum adsorpsiyon miktarları Pb(II), Cd(II), Ag(II) için sırasıyla 142,50, 112,50 ve 132,12 mg/g olarak bulunmuştur. Tekrar kullanım deneylerinde dördüncü kez kullanıldığında adsorpsiyon veriminde yalnızca %6'lık bir kayıp olduğu bulunmuştur (Sahraei ve Ghaemy 2017).

Manyetik polietilenimin ile Modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksit (Makalede “ $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI\text{-RGO}$ ” şeklinde isimlendirilmiştir) sentezlenmiştir ve HPLC kullanarak 4-fenoksi herbisit ve dikamba tayinini başarılı bir şekilde yapılmıştır. Modifikasyon ile indirgenmiş grafen oksidin yüzey özellikleri, polarite değiştirilmiş ve asidik herbisitlere karşı etkin hale getirilmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elektrostatik ve $\pi\text{-}\pi$ etkileşimin adsorpsiyon prosesinde en önemli itici güç olduğu belirtilmiştir. Örneğin pH 2 ile 4 arasında iken analit moleküler veya iyonik halde bulunmaktadır. Bu durumda molekül halinde bulunan analitler $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEI\text{-RGO}$ tarafından $\pi\text{-}\pi$ etkileşimi ile tutulduğu ifade edilmektedir. Diğer taraftan negatif yüklü analitler ise elektrostatik etkileşim ile tutulduğu belirtilmektedir. Çözeltinin pH: 4,8 büyük olduğunda hem adsorban hem de analitler negatif olarak yüklendiği bundan dolayı elektrostatik itme meydana geldiği ve $\pi\text{-}\pi$ etkileşimin gitgide artan negatif yük ile birlikte azaldığı sonucuna varılmıştır. Çalışmalarda modifikasyon miktarı ile adsorpsiyon verimi arasındaki ilişki de incelenmiştir. Raporlanan sonuçlara göre artan

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$ miktarı ile elektrostatik etkileşim artmaktadır. Ancak doğal olarak, artan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEI}$ miktarı ile grafen oksit üzerindeki çoğu adsorpsiyon merkezi doldurulmuş olur dolayısıyla bu durum π - π etkileşiminin azalmasına sebep olarak adsorpsiyon verimini düşürmüştür (Li ve diğ. 2017).

Manyetik CoFe_2O_4 /indirgenmiş grafen oksit (CFG) solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez aşamalarının şematik gösterimi Şekil 4.2’de resmedilmiştir. Sentezlenen maddenin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır ve rodamin B (Rh B), metilen mavisi (MB), Kongo kırmızısı (CR), metil oranj (MO) ve metil yeşili gibi organik boyaların adsorpsiyonunda test edilmiştir. Adsorpsiyon deneyi 1×10^{-5} M organik boya ile kirletilmiş 200 mL çözeltiye 50 mg CFG ilave edilerek yapılmıştır.



Şekil 4.2: Manyetik CoFe_2O_4 /indirgenmiş grafen oksit (CFG) sentezi (Yin ve diğ. 2017).

Bu sonuçlara göre; CFG için yapılan karakterizasyon deneylerinde GO tabakalarının, kobalt ve demir tarafından üniform olarak modifiye edildiği ve bunların tanecik boyutunun yaklaşık 11 nm olduğu sonucuna varılmıştır. CFG içerisindeki CoFe_2O_4 oranı %74,6 olarak bulunmuştur. Adsorbanın mezopor bir yapıya sahip olduğu yapılan testlerle bulunmuştur. Adsorpsiyon testleri pH 7 iken en iyi sonucu vermiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Rh B, MB, CR ve MG için sırasıyla 121,8, 93,5, 104,5 ve 88,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ortamı nötral olduğu için etkin mekanizmanın π - π etkileşimi olduğu ifade edilmektedir. Adsorban madde altı kez

tekrar kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre MB ve Rh B'nin uzaklaştırılma yüzdesi sırasıyla 98,5 ve 98,0 gibi yüksek bir sonuç verdiği görülmüştür (Yin ve diğ. 2017).

Başka bir çalışmada pH duyarlı CoFe₂O₄/RGO (indirgenmiş grafen oksit) sentezlenmiştir ve bu maddenin foto katalitik etkisinden faydalanılarak, atık sudaki reaktif kırmızısı 141 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. CoFe₂O₄/RGO eş zamanlı çöktürme ve hidrotermal metotları kullanılarak sentezlenmiştir. Kobalt ve demirin birlikte kullanılmasının sentezlenen maddedeki manyetik ayırma özelliği ile ayrılabilme yeteneğini artırması yanında fiziksel ve kimyasal kararlık sağladığı ifade edilmektedir. Yapılan karakterizasyon deneylerinde sentezlenen maddenin üniform bir dağılım gösterdiği ve GO tabakalarının kalınlığı 1,5 nm olarak ölçülmüştür. Normal olarak grafen tabakalarının kalınlığı 0,34 nm'dir. Aradaki farkın fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı ifade edilmektedir (Sakhaei ve diğ. 2017).

Son olarak Fakhri ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada grafen oksidi heteropoli asit ve etilen diamin ile fonksiyonize (Makalede "Mo₄W₈@EDMG" olarak isimlendirilmiştir.) ederek, seryum ve metilen mavisi maddelerinin sudan uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Adsorban miktarı 50 mg/ 30 mL olarak belirlenmiştir. Heteropoli asitlerin güçlü bronsted asidi ve güçlü foto-oksidize etkiye sahip olduklarından dolayı boya kirliliklerini ışık altında kolaylıkla oksidize edeceği belirtilmiştir. Yapılan deneylerde pH 8 iken metilen mavisi boyasının tamamının 50 dakika içerisinde parçalandığı gözlemlenmiştir. Ce³⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun pH'nin 6 olduğu bulunmuştur. Asidik ortamda adsorbanın negatif yüklü olduğu ve ortamda bulunan hidronyum ve seryum iyonlarının negatif merkezlere ulaşmak için rekabet halinde olduğu böylelikle adsorpsiyon verimini düşürdüğü yazarlar tarafından ifade edilmiştir.

Yukarıda verilen çalışmalar dışında literatürde yayınlanmış birçok çalışma vardır. Bu çalışmaların bazıları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Grafen ve grafen oksit ile yapılan bazı çalışmalar.

Makale yazarı, yayın yılı	Adsorban	Adsorbat	Adsorpsiyon
Aliyari ve diğ. 2015	GO-Fe ₃ O ₄ -DETA	Kurşun	110 µg/L
		Kadmiyum	140 µg/L
Carpio ve diğ. 2014	Grafen oksit / etilen diamin tetra asetik asit	Gram-negatif, Cupriavidus metallidurans	%99
		Gram-pozitif bakteri, Bacillus subtilis	%92,3
Cui ve diğ. 2015	Fe ₃ O ₄ -xGO	Hg(II)	118,55 mg/g
		Metilen mavisi	526,32 mg/g
Fan ve diğ. 2012	Manyetik siklodekstrin/ GO	Cr	120 mg/g
Gopalakrishnan ve diğ. 2015	GO	Pb(II),	%100
		Ni(II)	%100
		Cr(VI)	%100
Lei ve diğ. 2014	Grafen oksit köpüğü	Fe (III)	587,6 mg/g
		Pb(II)	381,3 mg/g
		Cd(II)	252,5 mg/g
Li ve diğ. 2011	CoFe ₂ O ₄ -grafen	Metil oranj	71,54 mg/g
Lingamdinne ve diğ. 2016	GO	Co(II)	21,28 mg/g
Lingamdinne ve diğ. 2016	Grafen oksit/nikel ferrit	Pb(II)	25 mg/g
		Cr(III)	45,50 mg/g
Liu ve diğ. 2016	EDA-Fe ₃ O ₄ /GO	Hg(II)	127,23 mg/g
Luo ve diğ. 2016	RGO-Zr	Fosfat	27,71 mg/g

Tablo 4.1: Grafen ve grafen oksit ile yapılan bazı çalışmalar (Devam).

Mishra ve diğ. 2011	GO/nitrik asit	Sodyum	122 mg/g
		Ar(II)	139 mg/g
		Ar(III)	142 mg/g

Rao ve diğ. 2014	Grafen zirkonyum oksit/ CTAB	4-klorofenol	18,87 mg/g
Ren ve diğ. 2011	Grafen/-MnO ₂	Ni(II)	46,6 mg/g
Sreeprasad ve diğ. 2011	RGO–MnO ₂ ve RGO–Ag	Hg(II)	%99
Sun ve diğ. 2011	Manyetik/RGO	Rodamin B	%91
		Malahit yeşili	%94
Yoon ve diğ. 2016	Fe ₃ O ₄ –GO ve Fe ₃ O ₄ –RGO	As(III)	42,9 mg/g
		As(V)	18,8 mg/g
Yu ve diğ. 2015	Seryum oksit/GO	Arsenik	62,33 mg/g
Zhang ve diğ. 2012	TiO ₂ / GO	Cr (VI) →Cr (III)	
Zhang ve diğ. 2012	GO/Fe ₃ O ₄ /poliakrilik asit	Cu(II),	%55
		Cd(II)	%85
		Pb(II)	%45
Zhao ve diğ. 2016	GO/dietilenamin/ Fe ₃ O ₄	Cr(VI)	124 mg/g

Sonuç olarak, yapılan çalışmalara baktığımızda grafen oksit ve modifikasyonları sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikleriyle birçok proseste etkin bir şekilde kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Literatür araştırmalarında mangan içerikli bileşiklerin adsorpsiyon proseslerinde, Hue ve Tung (2016), etkili sonuçlar verdiği, tehlikesiz ve çözünmediği belirtilmiştir. Buna ek olarak kobalt ile yapılan çalışmalarda iyi sonuçlar alındığı görülmüştür. Ayrıca kobalt veya manganın, demir ile birlikte grafen oksit modifikasyonu için kullanıldığı çalışmalarda adsorbanın manyetik özelliğini arttırdığı ve daha etkin çalıştığı bunların yanında kobalt ve manganın ucuz olduğu ifade edilmiştir.

Tüm bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda yapılan literatür taramasının sonucu olarak tez çalışması kapsamında grafen oksidin modifiye edilerek kullanılması ve modifikasyon için demir, mangan ve kobalt metallerinin uygun olacağına karar verilmiştir. Neticede, manyetik özellikli ve daha önce adsorpsiyon proseslerinde test

edilmemiş, tekrar kullanılabilir grafen oksit tabanlı bir adsorban madde sentez sonrasında amaçlanmıştır.

5. YÖNTEM

5.1 Materyal

Grafen oksit sentezinin, modifikasyon deneylerinin ve ardından adsorpsiyon testlerinin yapılması için kullanılan kimyasal maddeler ve kullanılan cihazlar aşağıda sırasıyla Tablo 5.1 ve Tablo 5.2 ile verilmiştir.

Tablo 5.1: Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler.

Kullanılan Madde	Özelliler (saflık, boyut)	Tedarik
Doğal grafit tozu	150 µm	Sigma Aldrich
FeCl ₃ .6H ₂ O	%97	Sigma Aldrich
Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	%98	Acros Organics
Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	%99	Sigma Aldrich
H ₃ PO ₄	%99	Merck
HCl	%36,5-38	Sigma Aldrich
H ₂ SO ₄	%95-97	Sigma Aldrich
KMnO ₄	>%99	Sigma Aldrich
NaOH	%99	Sigma Aldrich
NaCl	%99	Sigma Aldrich
H ₂ O ₂	%30	Sigma Aldrich
Etanol	%99,8	Sigma Aldrich
Metilen Mavisi	>%97	Sigma Aldrich
Klorazol Siyahı	>%45	Sigma Aldrich
Brom Fenol Mavisi	%99	Sigma Aldrich
Amonyum Çözeltisi	%25	Merck

Tablo 5.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.

#	Cihaz Adı
---	-----------

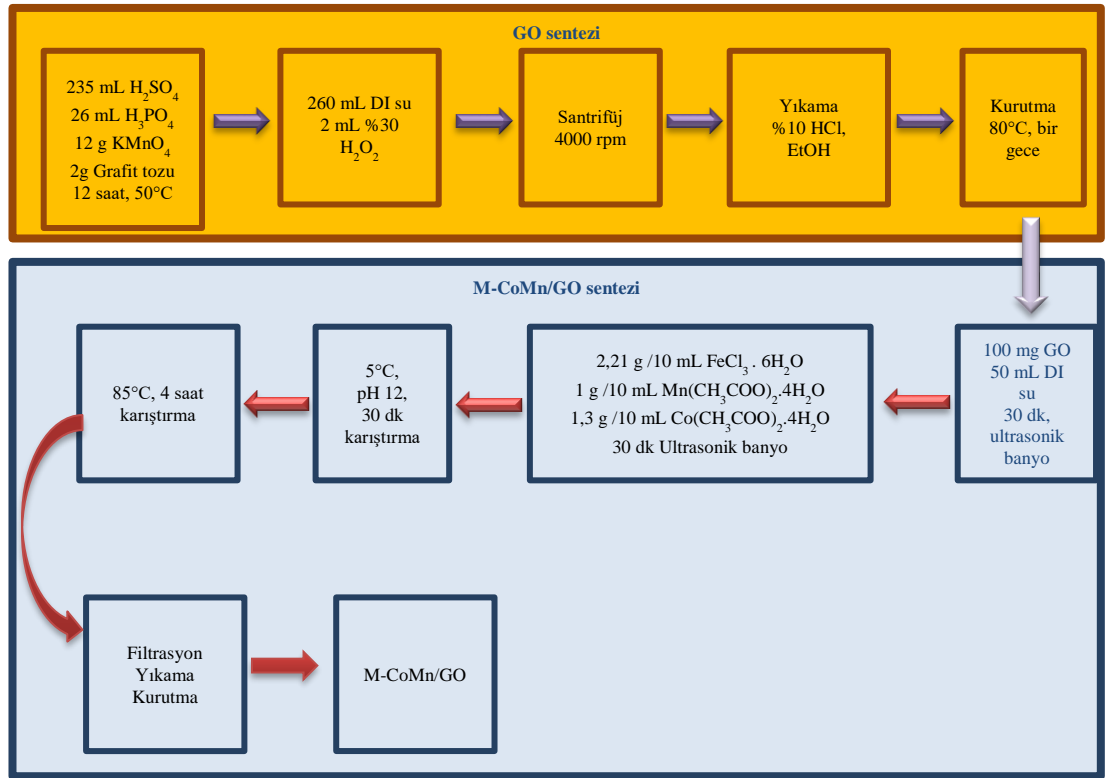
1	Sartorius Stedim Arium GIIUV DI Su Cihazı
2	Santrifüj
3	Elma Ultrasonic E 120H Ultrasonik Banyo
4	Etüv
5	UV-1800 Shimadzu Spektrofotometre
7	GFL 3017 Çalkalama Cihazı
6	Manyetik karıştırıcı

5.2 Grafen Oksit Sentezi ve Modifikasyonu

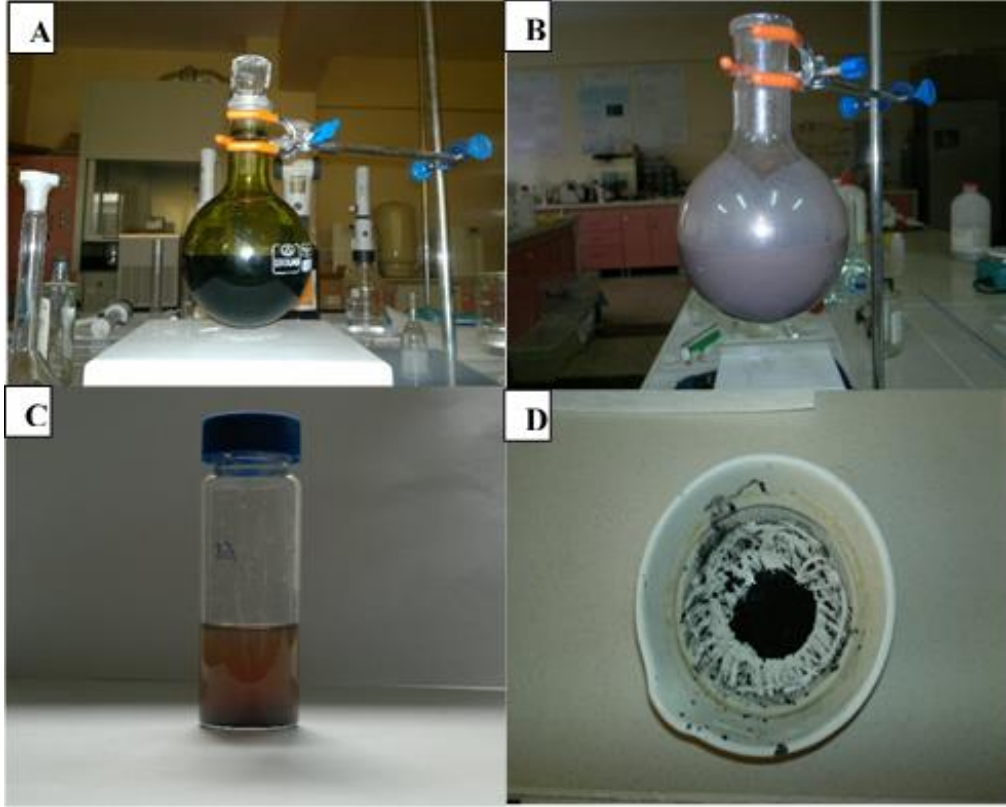
Grafen oksit (GO) Marcano ve diğ. (2010) yapmış oldukları sentez metoduna göre üretilmiştir. Kısaca, 2 g grafit tozu, 12 g potasyum permanganat ve 261 mL asit (235 mL H₂SO₄ + 26 mL H₃PO₄) bir balon reaktör içerisinde 12 saat boyunca 50°C karıştırıldı. Daha sonra bu karışım donmuş halde olan 260 mL de-iyonize (DI) su (Sartorius Stedim Arium GIIUV cihazından elde edilmiştir) ve 2 mL %30 H₂O₂ içeren karışımın üzerine döküldü. Ardından elde edilen son çözelti 4000 rpm'de 4 saat santrifüj yapıldı. Son olarak çöken madde alındı ve önce %10 HCl çözeltisiyle ardından etanolle yıkandı 80°C'de bir gece kurutuldu.

Grafen oksit sentezlendikten sonra Li ve diğ. (2011), Karthik ve Thambidurai (2017) sentez metotlarında değişiklikler yapılarak modifiye edilmiştir. Kısaca, 100 mg grafen oksidin 50 mL de-iyonize su (DI) içerisinde 1 saat ultrasonik banyoda (Elma Ultrasonic E 120H cihazı kullanılmıştır) homojen olarak dağılması sağlandı. Daha sonra sırasıyla 2,21 g FeCl₃.6H₂O / 10 mL (DI), 1 g Mn(CH₃COO)₂.4H₂O / 10 mL (DI) ve 1,03 g Co(CH₃COO)₂.4H₂O / 10 mL (DI) çözeltileri GO çözeltisi üzerine dökülerek 30 dk daha ultrasonik banyoda dispers edildi. Ardından karışımın sıcaklığı 5 °C getirildi ve 30 dk aynı sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu karışımın pH'si 3M NaOH çözeltisi ile 12'ye ayarlandı ve sonra 4 saat 85 °C reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Son olarak çözelti filtre edildi, DI ve etanolle yıkandı ve bir gece etüvde kurutuldu. En son ürün olarak manyetik, kobalt ve mangan ihtiva eden grafen oksit (M-CoMn/GO) elde edildi. Grafen oksidin ve M-CoMn/GO sentez aşamaları Şekil 5.1 ile verilmiştir. Ayrıca deneyler sırasında çekilen fotoğraflar Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.2 C'de görüldüğü üzere sentezlenen grafen oksidin rengi

sarıdır. Daha sonra modifiye edildikten sonra oluşan madde ağıt havanda toz haline getirilmiş ve fotoğrafı Şekil 5.2 D ile verilmiştir.



Şekil 5.1: Grafen oksit ve M-CoMn/GO sentez aşamaları.



Şekil 5.2: (A), (B) grafen oksit sentez aşamaları, (C) grafen oksit su içerisinde, (D) M-CoMn/GO

5.3 Adsorban Karakterizasyonu

Sentezlenen maddenin kristal yapısının ortaya çıkarılması için X-ray difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), morfolojisinin aydınlatılması için taramalı elektron mikroskobu (SEM), elemental içeriğin öğrenilmesi için enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizleri Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır.

Adsorbanın manyetik özelliğinin anlaşılması için örnek titreşimli manyetometre (VSM) analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezine yaptırılmıştır.

Adsorbanın zeta potansiyeli pH drift metodu ile tespit edildi. Bu metoda göre 0,01 M NaCl hazırlandı ve 3-4 dk kadar çözünmüş karbondioksiti gidermek amacıyla kaynatıldı. Daha sonra 0,5 M NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak pH 2-4-6-8-10-12 olacak şekilde 50 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin içine 150 mg

adsorban ilave edildi ve bir gün boyunca 300 rpm’de çalkalandı. Bir gün sonucunda çözeltilerin pH değerleri ölçülerek grafiğe geçirildi (Lopez-Roman ve diğ. 1999).

5.4 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon testlerine başlamadan önce adsorplanan maddeler için uygun pH değerinin bulunması gerekmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon testleri farklı pH aralıklarında yapılarak her bir adsorbat için maksimum adsorpsiyon yaptığı pH bulunmuştur. Adsorpsiyon deneyi için 10–60 ppm boyarmadde (Şekil 5.3) içeren 20 mL’lik çözeltiler içerisine 10 mg adsorban (M-CoMn/GO) madde ilave edildi 160 rpm’de 6 saat oda şartlarında çalkalandı. Daha sonra adsorban bir mıknatıs yardımıyla toplandı. Kalan çözeltilerin UV–1800 Shimadzu spektrofotometresi kullanılarak analizi yapıldı. Deneyler için metilen mavisi, brom fenol mavisi ve klorazol siyahı boyarmaddeleri kullanıldı. Metilen mavisi (MB) için 664 nm, klorazol siyahı için 572 nm ve brom fenol mavisi için 437 nm dalga boyundaki değerler okundu. Daha sonra bu değerler yardımıyla adsorpsiyon kapasitesi eşitlik 2.1 (2. Bölüm) göre hesaplandı. Hesaplanan değerler grafikler ile sonuç kısmında verildi.

Desorpsiyon deneyi için, adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorban bir mıknatıs yardımıyla toplandıktan sonra üzerine 20 mL etanol ilave edildi ve aynı adsorpsiyon şartlarında çalkalandı. Daha sonra adsorban mıknatıs ile toplandı ve iki kez tekrar etanolle yıkandıktan sonra etüvde 80°C bir gece bekletildi. Tüm deneylerin yapıldığı GFL 3017 çalkalama cihazı Şekil 5.4 ile verilmiştir.



Şekil 5.3: Metilen mavisi ve brom fenol mavisi boyar maddelerinin çözeltileri.



Şekil 5.4: Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan çalkalama cihazı.

5.5 Kinetik Çalışma

Adsorpsiyon deneyleri için önemli olan bir diğer parametre ise adsorpsiyon ne kadar süre içerisinde dengeye geldiğidir. Bunu anlamak başka bir değişle kinetik modeli belirlemek için, 20 ppm boyarmadde içeren sentetik olarak kirletilmiş 20 mL DI su içerisine 10 mg adsorban madde ilave edildi ve çalkalama cihazına (160 rpm) yerleştirildi. Daha sonra belirli zaman aralıklarında numune alınarak manyetik olarak adsorban ayrımı yapıldıktan sonra içerisindeki boyarmadde konsantrasyonunu öğrenmek için UV-vis spektrofotometresi kullanılarak örneğin analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirildi. Daha sonra deneysel veriler yardımıyla kinetik model ortaya çıkarıldı.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Karakterizasyon Sonuçları

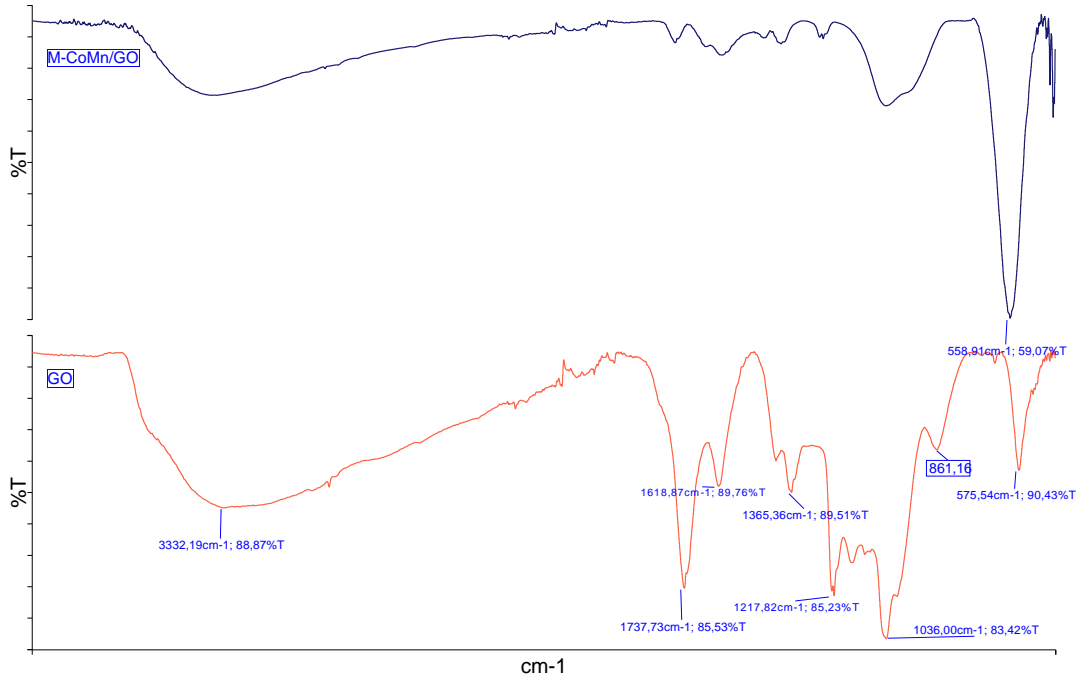
6.1.1 FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi) Analizi Sonuçları

FT-IR analizi ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) sentezlenen GO ve M-CoMn/GO maddelerine uygulanmıştır. Analiz sonucunda elde edilen grafik Şekil 6.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre sentezlenen GO için ulaşılan piklere bakıldığında 3332 cm^{-1} civarındaki geniş pik absorbe edilen suyu ait $-OH$ gerilme titreşimi ifade etmektedir (Luo ve diğ. 2012). 1737 cm^{-1} de görülen pik karbonil $C=O$ ait gerilme titreşimidir (Li ve diğ. 2011). 1618 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik grafen oksit iskelet yapısına ait $C=C$ aromatik gerilme titreşimidir (Luo ve diğ. 2012). 1365 cm^{-1} görülen gerilme titreşimi piki $C-OH$ gruplarına aittir (Fan ve diğ. 2012). 1217 cm^{-1} ve 1036 cm^{-1} elde edilen piklerin yapıda sırasıyla epoksi $C-O$ ve alkoksi $C-O$ gruplarının gerilme titreşimlerinin olduğunu ifade etmektedir (Luo ve diğ. 2012, Marcano ve diğ. 2010). 861 cm^{-1} görülen pik $C-H$ aromatik gruplarına aittir (Cai ve Casanova 2016).

Modifiye edilmiş GO FT-IR pikleri değerlendirildiğinde GO yapısında bulunan hidroksi, karboksi, epoksi ve alkoksi gruplarının azaldığı gözlemlenmektedir. GO ait karakteristik piklerin dışında modifiye edilmiş grafen oksitte 558 cm^{-1} geniş pikin varlığı görülmektedir.

$Mn-O$ ($450,520,720\text{ cm}^{-1}$), $Fe-O$ (586 cm^{-1}), $Co-O$ ($575, 666\text{ cm}^{-1}$) titreşim pikleri net olarak gözlemlenmemiştir. Bunun yerine 558 cm^{-1} geniş bir pik görülmektedir. 558 cm^{-1} var olan pikin ise sentezlenen M-CoMn/GO ait olduğu düşünülmektedir (Nguyen ve diğ. 2016, Şaşmaz ve Yakuphanoglu 2015, Luo ve diğ. 2012, Pugazhvadivu ve diğ. 2011.).

Şekil 6.1: GO ve M-CoMn/GO maddelerinin FTIR spektrumları

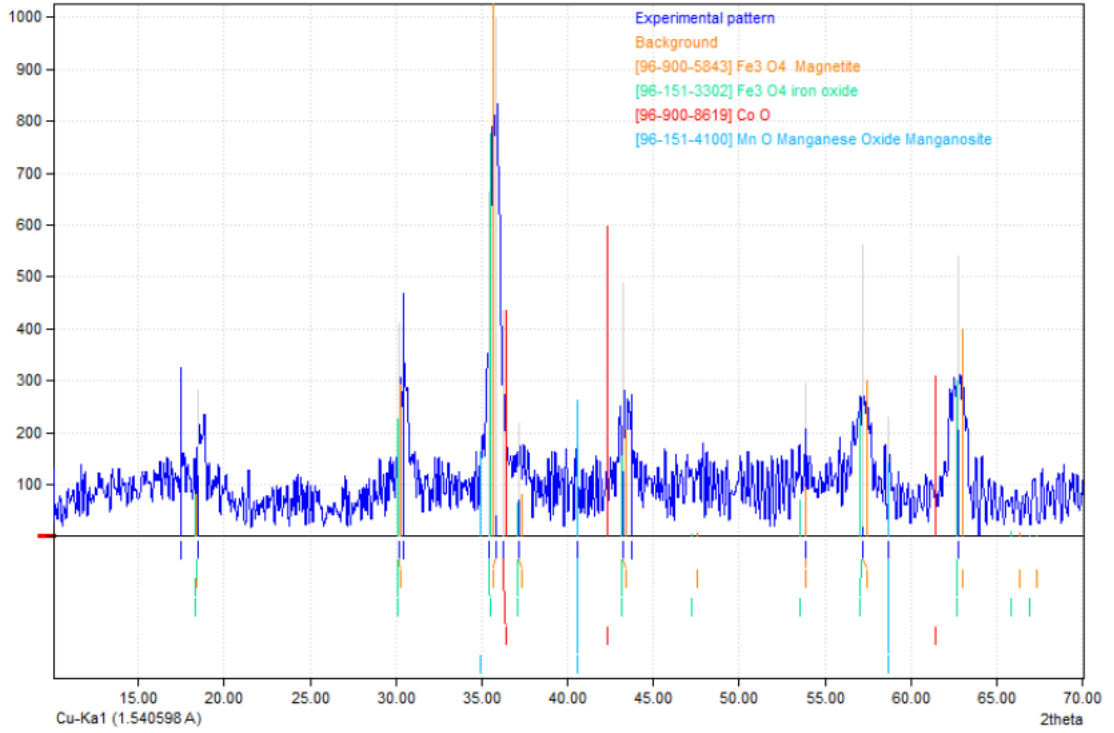


6.1.2 XRD (X Işını Kırınımı) Analizi Sonuçları

M-CoMn/GO maddesi için X ışını kırınımı deseni Şekil 6.2 ile verilmektedir. Bu analiz sonuçlarına göre manyetik ve Fe₃O₄ için 2θ değerleri 30,23°–35,88°–43,26°–53,85°–57,16°–62,73°, MnO 2θ değerleri 40,54°–58,68 ve CoO için 2θ değerleri 36,25° olarak kübik elde edilmiştir (Nakagiri ve diğ. 1986, Furlan ve diğ. 2005, Wyckoff 1963, Stoshi ve diğ. 1975).

Ayrıca GO ile yapılan benzer çalışmalara baktığımızda bu çalışmalarda kırınım deseni benzerdir ve altı karakteristik pik elde edilmiş, kırınım yüzeyleri ((220), (311), (400), (422), (511) ve (440)), olarak belirlenmiştir (Fan ve diğ. 2012, Luo ve diğ. 2012, Li ve diğ. 2011).

Bu sonuçlar modifikasyon için kullanılan Fe, Mn ve Co metallerinin grafen oksit yüzeyine bağlandığını ve burada kristal bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

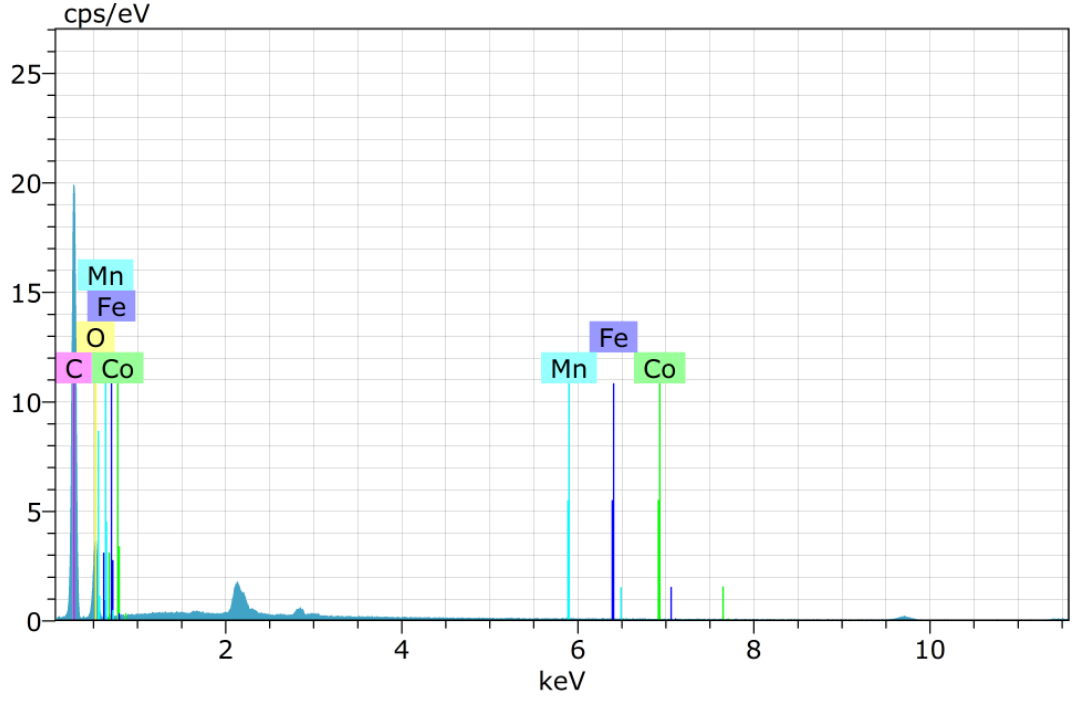


Şekil 6.2: M-CoMn/GO XRD analiz deseni.

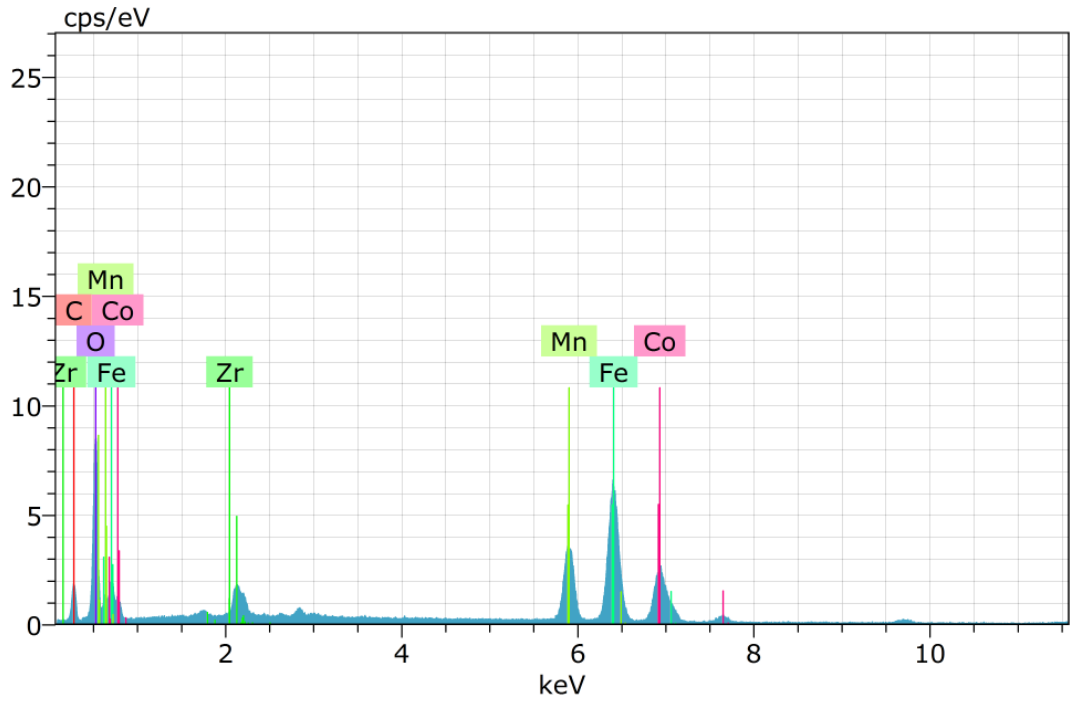
6.1.3 EDS (Enerji Dağılımı Spektroskopisi) Analizi Sonuçları

Enerji dağılımı spektroskopisi analizi hem grafen oksit hem de M-CoMn/GO için yapılmıştır ve elde edilen analiz sonuçları sırasıyla Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de verilmiştir. GO analiz sonuçlarına bakıldığında yapıda çoğunlukla karbon ve oksijen atomlarının olduğu görülmektedir. Bu durum grafit tabakalarının oksidasyon sonrasında oksitlendiğini açık bir şekilde göstermektedir. Ardından grafen oksidin demir, kobalt, mangan metalleri ile modifikasyonu sonrasında EDS analizi sonuçlarına bakıldığında (Şekil 6.4) bu metallerin yapıda olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre mangan ve kobalt yüzde atom oranları birbirine yakın ve değeri 7'dir. Demir atomu yüzde miktarı ise 16'dır. Bu sonuçlar bize modifikasyonun gerçekleştiği göstermektedir ve XRD, FT-IR analiz sonuçları ile uyumaktadır.

EDS analiz sonuçları ayrıca literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Chella ve diğ. (2015), solvotermal mangan ve demir içeren grafen kompozit sentezinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.3: GO enerji dağılım spektrokopisi grafiği.

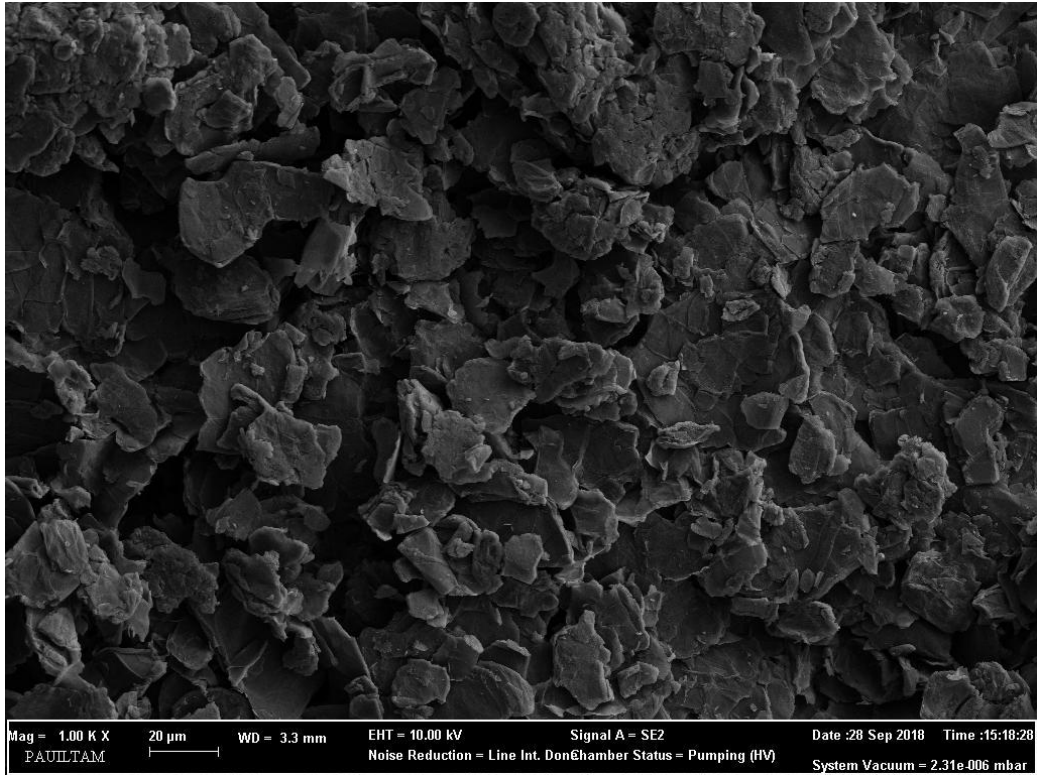


Şekil 6.4: M-CoMn/GO adsorbantı için enerji dağılım spektroskopisi grafiği.

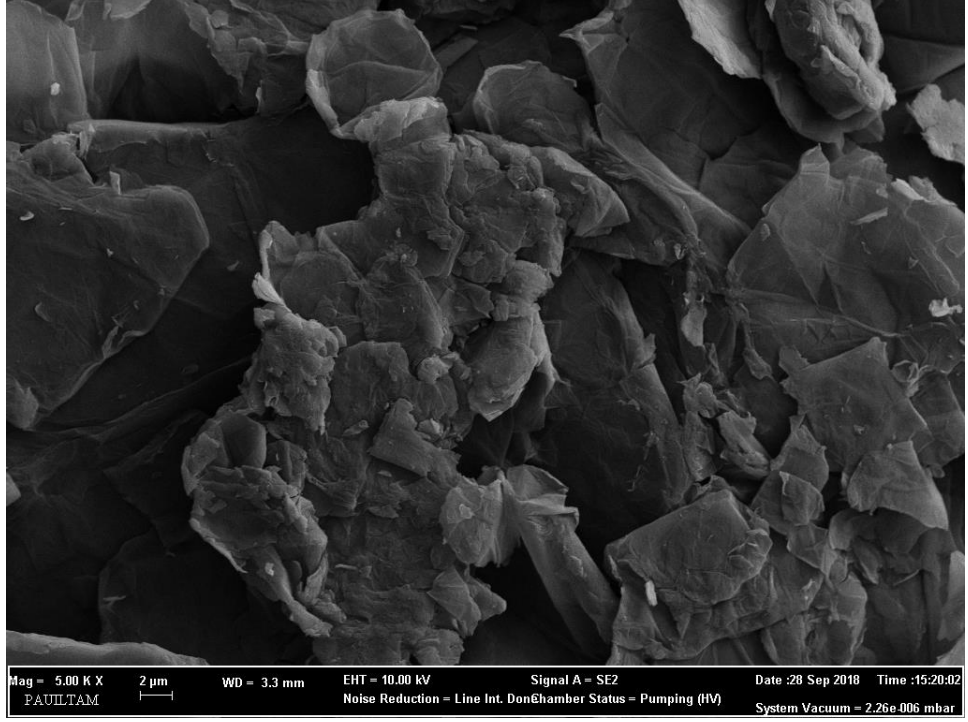
6.1.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analiz sonuçları

Grafit tabakalarından oksidasyon reaksiyonu sonucu elde edilen grafen oksit (GO) tabakalarına ait SEM görüntüleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 ile verilmiştir. SEM görüntüsünden grafit tabakalarının birbirinden ayrılarak grafen oksit tabakalarının oluştuğu görülmektedir. Oluşan grafen okside bakıldığında kırık tabakalara ve buruşuk bir morfolojiye (wrinkled-like) sahip olduğu görülmektedir.

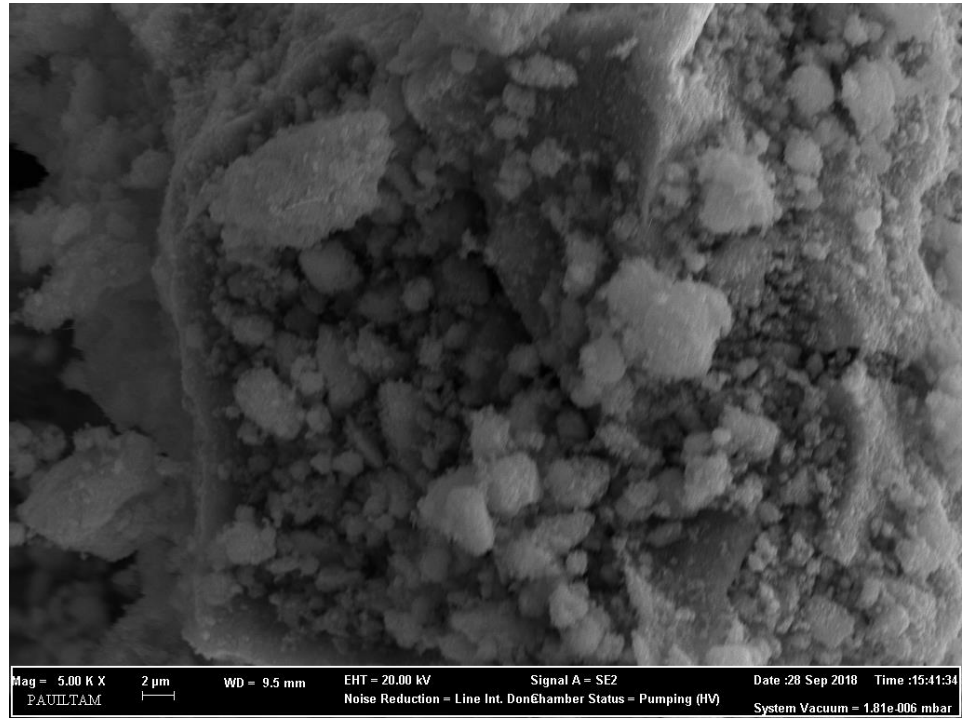
Modifiye edilmiş grafen okside (M-CoMn/GO) ait SEM görüntüsü Şekil 6.7'da verilmiştir. Bu görüntülere göre metallerin grafen oksit yüzeyine tutulduğu anlaşılmaktadır. Bu görüntüye göre yüklemenin yoğun olduğu ve oluşan yapıların çaplarının değişkenlik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 6.5: Grafen oksit (GO) tabakaları SEM görüntüsü 20 mikrometre.



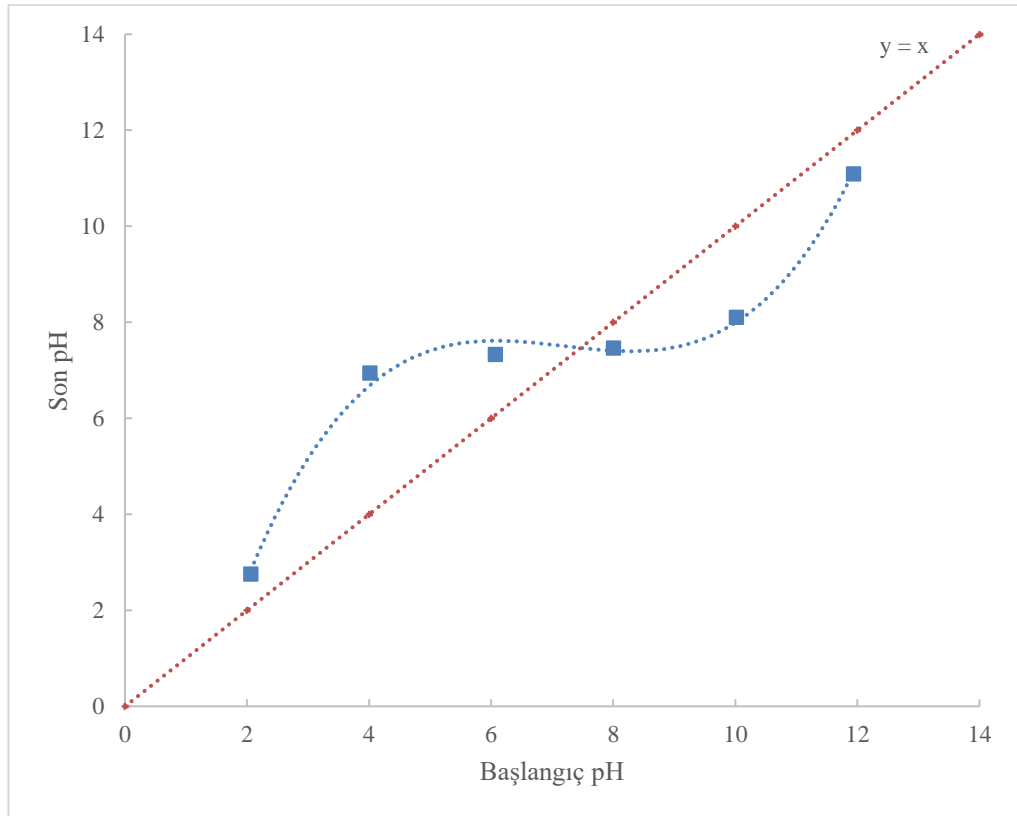
Şekil 6.6: Grafen oksit (GO) tabakaları SEM görüntüsü 2 mikrometre.



Şekil 6.7: M-CoMn/GO ait SEM görüntüsü.

6.1.5 Zeta Potansiyeli (Point of Zero Charge, pH_{pzc})

Zeta potansiyeli adsorban için önemli bir parametredir. Şayet çözeltinin pH değeri pH_{pzc} değerinden küçük ise adsorban yüzeyi pozitif yüklenir ve çözeltideki anyonlar ile adsorban arasında elektrostatik bir çekim kuvveti oluşur. Eğer çözeltinin pH değeri pH_{pzc} değerinden büyük ise bu durumda adsorban yüzeyi negatif yüklenir ve çözeltideki pozitif yükleri çeker. Zeta potansiyeli deneyi için elde edilen sonuçlar Şekil 6.8’de verilmektedir. Bu sonuçlara göre eğrinin $y=x$ doğrusunu kestiği nokta bize yüzey yükünün değiştiği pH değerini verir. Bu kesim noktası yapılan hesaplama ile $pH_{pzc}= 7,395$ olarak bulunmuştur. Bu şu anlama gelir, 7,395’ten büyük pH’lerde adsorban pozitif yüklü maddeler için, 7,395 değerinden küçük pH’lerde ise negatif yüklü maddeler için etkindir.

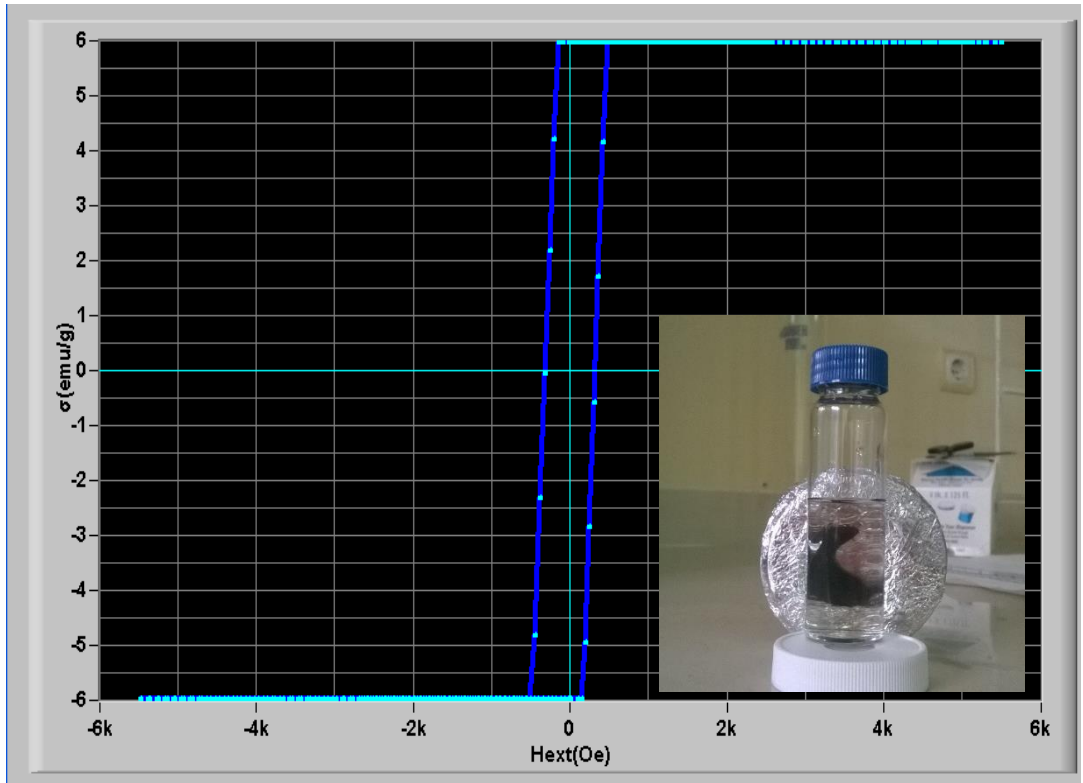


Şekil 6.8: Adsorban zeta potansiyeli (pH_{pzc}) noktası.

6.1.6 Örnek Titreşimli Manyetometre (VSM) Analizi

Sentezlenen adsorban, M-CoMn/GO, mıknatıslanma özelliğini belirlemek için örnek titreşimli manyetometre analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.9’da verilmektedir. Adsorbanın histerezis grafiğinden ulaşılan sonuçlara göre doygunluk mıknatıslanma değeri 5,977 emu/g olarak bulunmuştur. Bu değer literatürdeki (Chella 2015, Luo 2012) değerler ile karşılaştırıldığında düşük değere sahip olduğu görülmektedir.

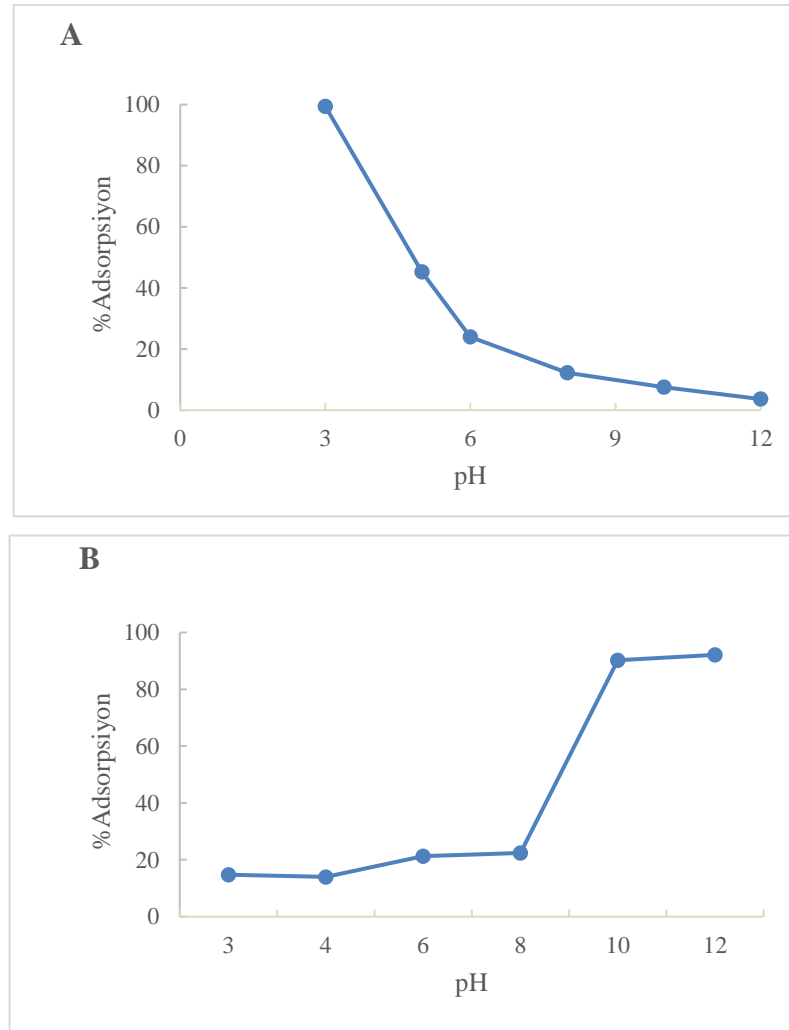
Adsorpsiyon deneyleri tamamlandıktan sonra adsorban mıknatıs yardımıyla ortamdan toplanmıştır. Bu durum Şekil 6.9’da gösterilmektedir. Şekilde adsorbanın manyetik özelliğinden yararlanarak mıknatıs yardımıyla adsorpsiyon ortamından toplanabileceği görülmektedir.



Şekil 6.9: M-CoMn/GO için örnek titreşimli manyetometre (VSM) analizi sonuçları.

6.2 pH Etkisi

Adsorpsiyon üzerine pH etkisini incelemek için farklı pH aralıklarında adsorpsiyon testleri yapıldı. Artan pH değeri ile birlikte metilen mavisi (MB) boyarmaddesinin adsorplanma miktarının arttığı gözlemlendi. Brom fenol mavisi (BFB) için ise durum tam tersi olarak gözlemlendi. pH azaldıkça adsorplanan BFB miktarı artmaktadır. Elde edilen grafiksel sonuçlar Şekil 6.10'de verilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak adsorpsiyon testlerinde optimum pH MB için 10 ve BFB için ise 3 olarak seçildi. Esasında pH değerlerinin iki madde için zıt olmasının sebebi bu maddelerin ortamda bulunurken birinin pozitif ve diğerinin negatif yüke sahip olmasıdır (bk. sayfa 37). Ayrıca elde edilen bu sonuç zeta potansiyeli sonuçlarını da doğrulamaktadır.

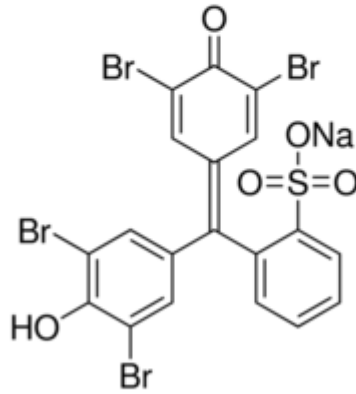
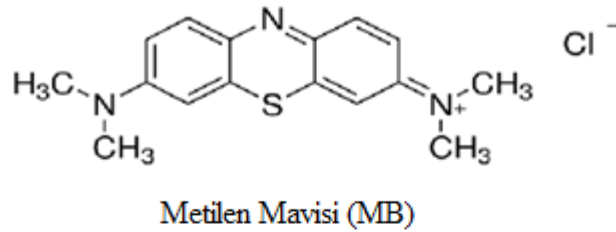


Şekil 6.10: Farklı pH aralıklarında adsorpsiyon, (A) BFB ve (B) MB boyarmaddeleri, 10 mg adsorban, 10 ppm boyarmadde, 20 mL çözelti, 25°C

6.3 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

Adsorpsiyon testleri metilen mavisi ve brom fenol mavisi için yapılmıştır. Elde edilen veriler lineer ve lineer olmayan eşitliklerle grafiklere geçirilerek verilmiştir. Deneysel verilere göre hem metilen mavisi hem de brom fenol mavisi için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon miktarı yüzde değer ile grafiksel olarak da ifade edilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri için kullanılan boyar maddelerin yapıları Şekil 6.11 ile verilmiştir. Şekil 6.11’de görüldüğü gibi metilen mavisi boyarmaddesi üzerinde pozitif yük ihtiva etmektedir bunun yanında halkalı bir yapıya sahiptir. Brom fenol mavisi boyarmaddesine bakıldığında bu boyarmaddenin üzerinde negatif yük ihtiva ettiği ve yine halkalı bir yapıda olduğu görülmektedir.



Brom Fenol Mavisi (BFB)

Şekil 6.11: Metilen mavisi ve brom fenol mavisi boyarmaddeleri (Sigma Aldrich 2018).

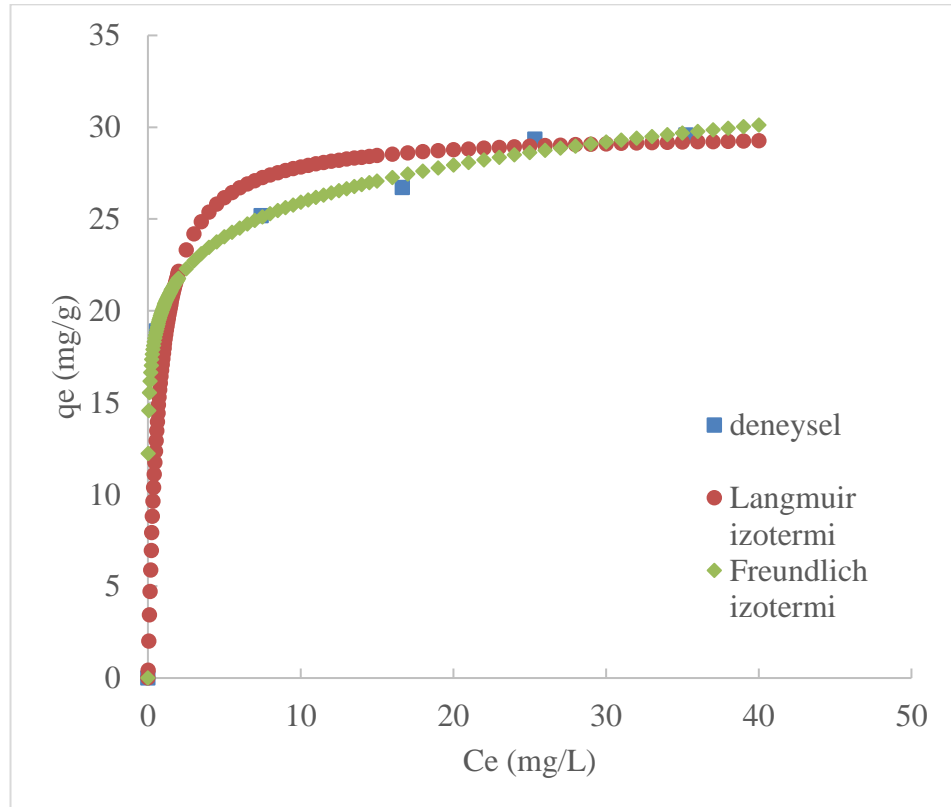
Metilen mavisi (MB) için çizilen adsorpsiyon izotermi Langmuir denkleminde uymaktadır. Bu sonuç bize adsorpsiyonun tek katman halinde gerçekleştiğini ve adsorban yüzeyinde homojen aktif merkezlerin var olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon prosesi için deneysel veriler hesaplandığında maksimum adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisi için 29,76 mg/g ve adsorpsiyon denge sabiti (K) 1,45 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14 ile verilmektedir.

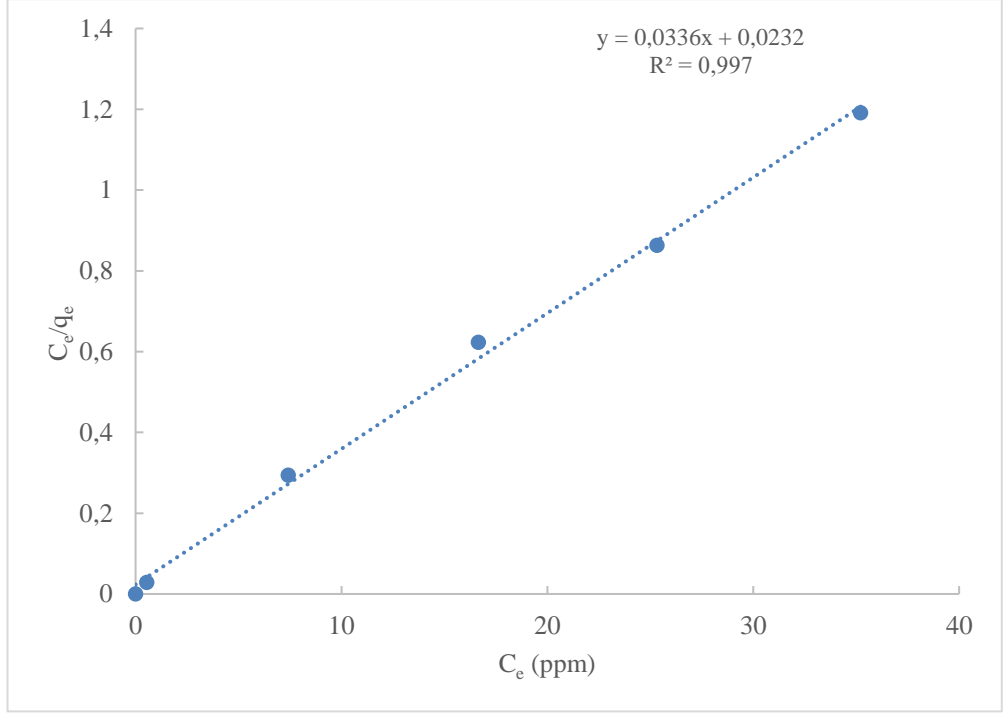
Şekil 6.12 deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile Langmuir denkleminde hesaplanan teorik sonuçların birbiri ile büyük bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Grafikten iki izoterminde deneysel verilerle büyük uyum içinde olduğu görülmektedir.

Şekil 6.13'te Langmuir izoterminin lineer hale getirilerek verilmiş ve bu grafikten MB için R^2 değeri 0,997 olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminin MB adsorpsiyonu hesaplamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.

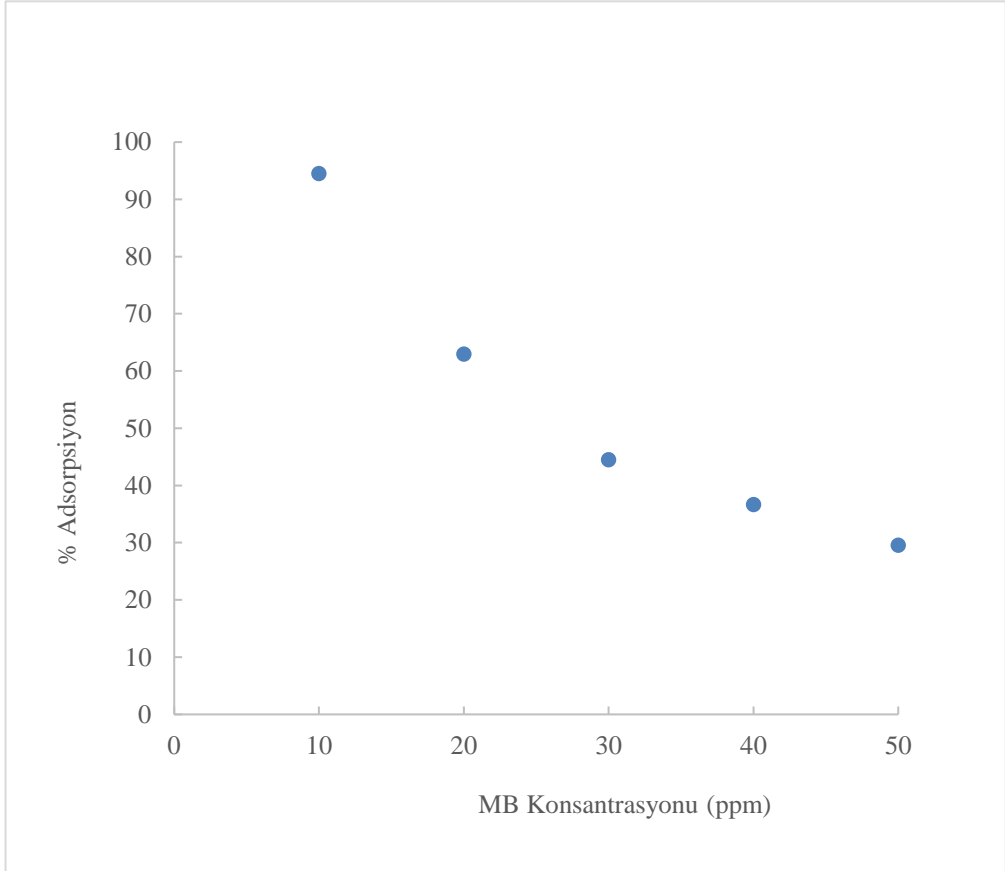
Şekil 6.14'teki grafiklerde görüldüğü üzere adsorpsiyon yüzdesi MB konsantrasyonu 10 ppm için yaklaşık %95 iken MB konsantrasyonu 50 ppm olduğunda bu değer %29 olmaktadır.



Şekil 6.12: Metilen mavisi (MB) boyarmaddesi için lineer olmayan adsorpsiyon izotermi, 25°C, 10 mg adsorban, 10-50 ppm MB ve 20 mL çözelti



Şekil 6.13: Metilen mavisi (MB) boyarmaddesi için lineer Langmuir izotermi.

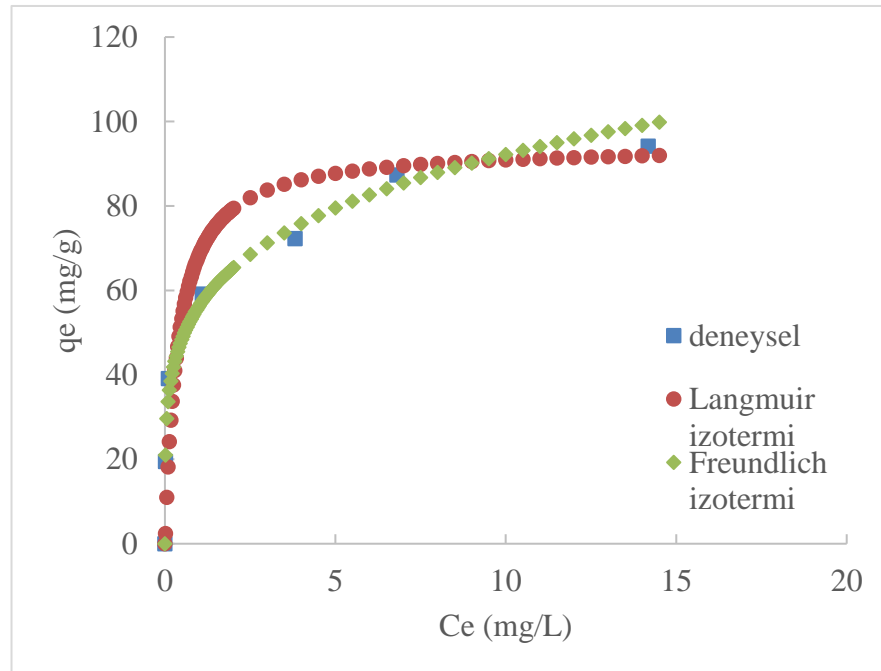


Şekil 6.14: Metilen mavisi (MB) boyarmaddesi için adsorbanın farklı boyarmadde konsantrasyonlarında adsorpsiyon yüzdeleri.

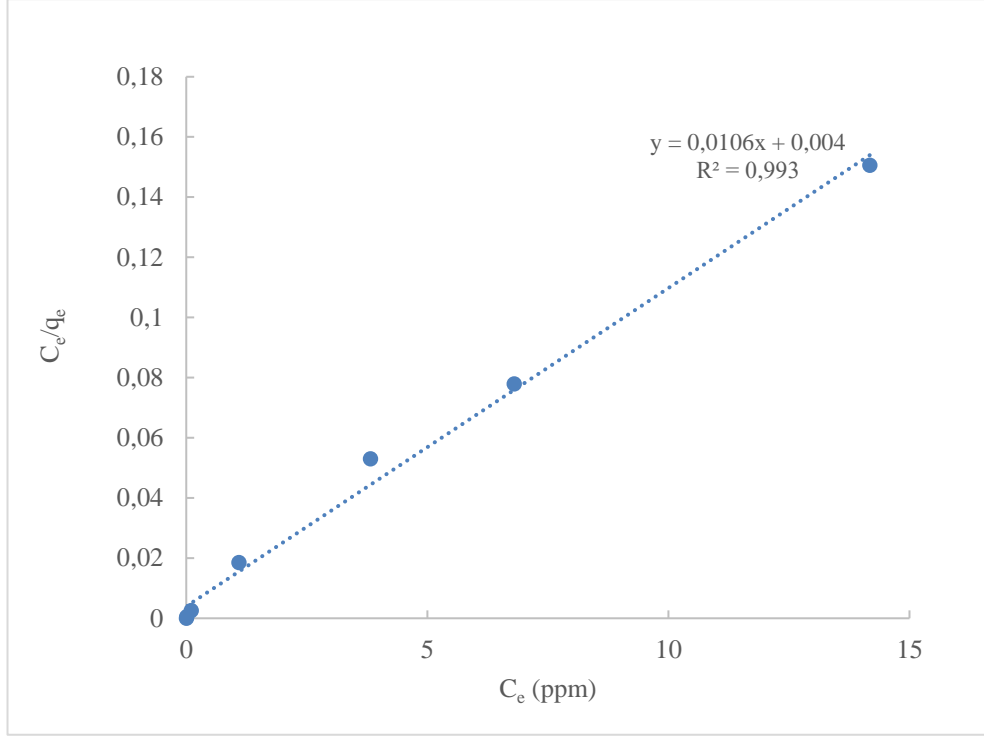
Brom fenol mavisi (BFB) için çizilen adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun Langmuir denkleminde uyduğunu göstermektedir. Sonuç bize adsorpsiyonun tek katman halinde eş enerjili homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi brom fenol mavisi için 94,33 mg/g ve adsorpsiyon denge sabiti (K) 2,65 olarak bulunmuştur. Bu değer MB için bulunan değer ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum adsorban maddenin BFB maddesinin giderilmesinde daha çok etkili çalıştığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.15, Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 ile verilmektedir.

Şekil 6.15’de deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile Langmuir izoterminden elde edilen teorik sonuçların birbiri ile büyük bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Şekil 6.16 Langmuir izotermine lineerleştirilmiş halinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Bu grafiğe göre BFB adsorpsiyonu için R^2 değeri BFB 0,993 olarak bulunmuştur.

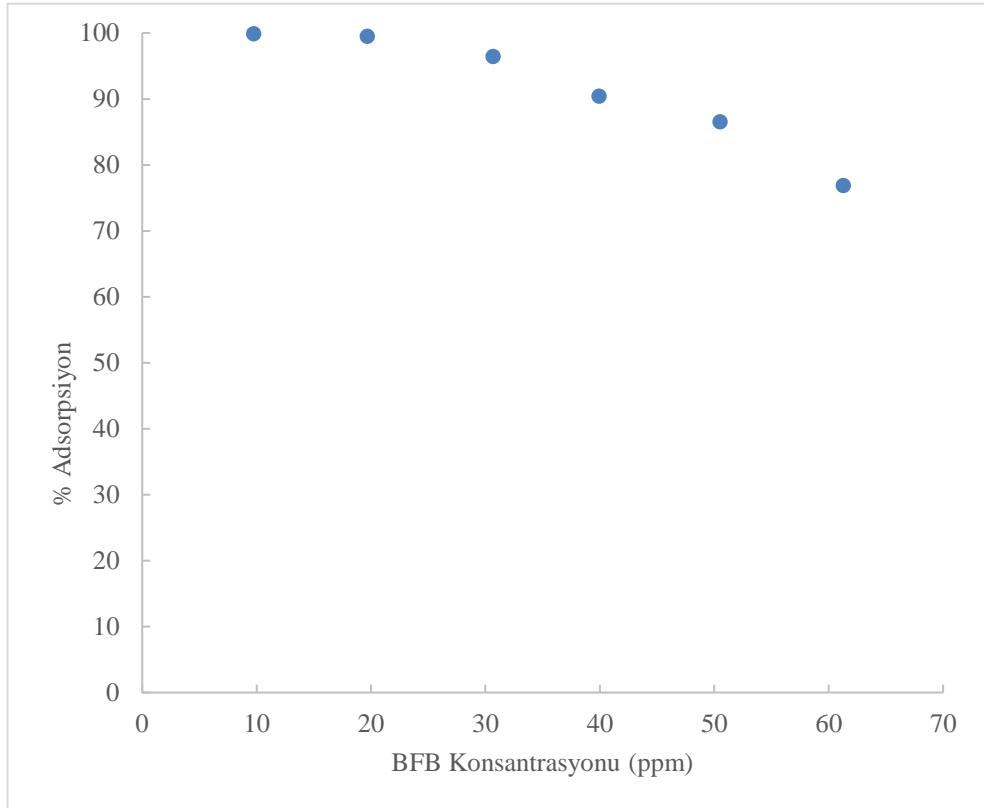
Şekil 6.17 ile verilen grafikte adsorplanma miktarı yüzdesel olarak ifade edilmiştir. Bu grafikte görüldüğü üzere adsorpsiyon yüzdesi 10 ppm için yaklaşık %99,9 iken konsantrasyon 60 ppm olduğunda bu değer %77 olmaktadır.



Şekil 6.15: Brom fenol mavisi (BFB) boyarmaddesi için lineer olmayan adsorpsiyon izotermi, 25°C, 10 mg adsorban, 10-60 ppm BFB ve 20 mL çözelti



Şekil 6.16:Brom fenol mavisi (BFB) boyarmaddesi için lineer Langmuir izotermi.



Şekil 6.17: Brom fenol mavisi (BFB) boyarmaddesi için farklı boyarmadde konsantrasyonlarındaki adsorpsiyon yüzdeleri.

MB ve BFB adsorpsiyon deney sonuçlarına bakıldığında, sentezlenen adsorbanın negatif yüklü kirleticileri adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu etkinlik diğer kuvvetlerin yanında adsorbanın elektrostatik çekim kuvvetinin anyonlara karşı oldukça fazla olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca adsorbanın hem pozitif hem de negatif boyalara etki etmesi, pH etkisinin yanı sıra yüzeydeki elektrostatik kuvvetin varlığı yanında grafen oksidin aromatik yapılarla π - π etkileşimi yaptığını böylelikle farklı birkaç mekanizmanın adsorpsiyonda etkili olduğunu göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlar Deng ve diğ. (2013), Li ve diğ. (2011) gibi benzer çalışmaları da desteklemektedir.

BFB adsorpsiyonu için literatürdeki benzer yayınlara bakıldığında Essandoh ve arkadaşları (2018) ile Sohni ve arkadaşları (2018) çalışmaları karşımıza çıkmaktadır.

Essandoh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada boya giderimi için hemoglobin-demir oksit adsorbanını kullanmışlardır. Adsorpsiyon şartları, 24 saat, 40 mg adsorban, 20 ile 1000 ppm arasında değişen 20 mL çözelti olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre brom fenol mavisi için adsorpsiyon kapasitesi 101 mg/g bulunmuştur.

Diğer bir çalışmada manyetik kitosan/grafen oksit brom fenol mavisi adsorpsiyonu için kullanılmış. Adsorpsiyon deneyi için 100 dakika süre, 10 mg adsorban, 10 ppm 10 mL çözelti kullanılmış. Sonuçta brom fenol boyasının %97 oranında kaldırıldığı (28 mg/g) ifade edilmiştir (Sohni ve Garcia 2018).

Tablo 6.1’de BFB adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar özet olarak verilmiştir. Bu çalışmalara bakıldığında sentezlenen M-CoMn/GO adsorbanının diğer adsorbanlarla yarışacak düzeyde olduğu görülmektedir.

Tablo 6.1: Brom fenol mavisi adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar.

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi	Referans
Hemoglobin/demir oksit	101 mg/g	Essandoh ve Garcia 2018
M-CoMn/GO	94,33 mg/g	Bu çalışma
Manyetik kitosan/GO	28 mg/g	Sohni ve diğ. 2018
α - kitin nanopartikül	27 mg/g	Dhananasekaran ve diğ. 2016

6.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği deneyleri metilen mavisi (MB), ve brom fenol mavisi (BFB) için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yalancı birinci merteye ve yalancı ikinci merteye kinetik eşitlikleri için değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre hem MB hem de BFB'nin adsorpsiyon hızı yalancı ikinci derece kinetik denklemine uymaktadır. Bu kinetik model için zamana karşılık t/q_t ifadesi grafiğe geçirildi ve elde edilen grafiklerden hız denkleminin q_e , k ve R^2 parametreleri hesaplandı. Ayrıca zamana karşılık adsorpsiyon yüzde miktarları da grafiğe geçirildi.

Elde edilen parametreler sırasıyla Tablo 6.2'de verilmiştir. Her iki kirletici için, MB ve BFB, hesaplanan R^2 değerleri sırasıyla 0,9994 ve 0,9999'dur. R^2 değerleri adsorpsiyonun yalancı ikinci merteye kinetik modele çok büyük bir oranda uyduğunu göstermektedir.

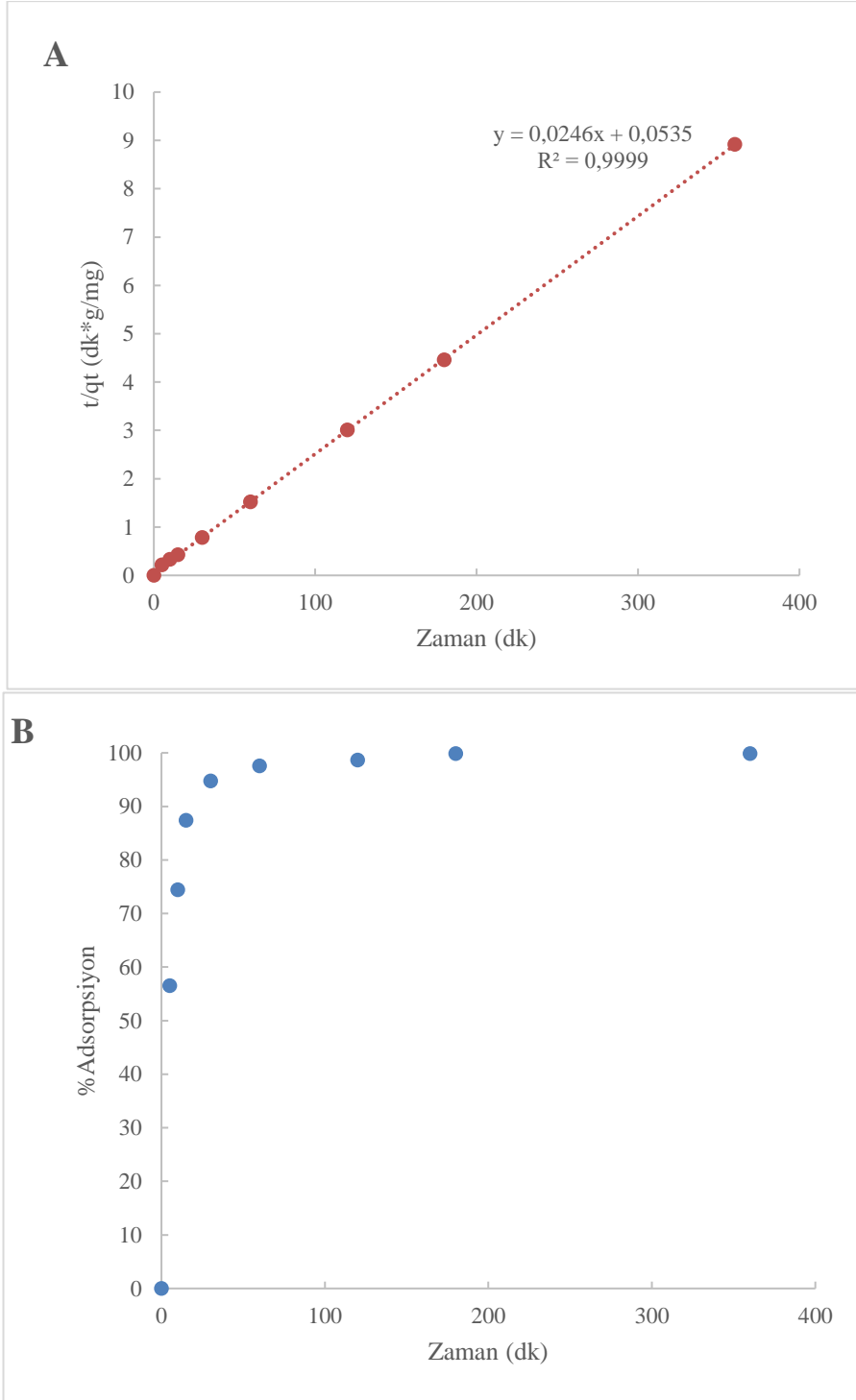
Zamana karşı adsorplanma oranına bakıldığında, sonuçlara göre BFB için 60 dk içerisinde adsorpsiyon yaklaşık olarak %97 oranında tamamlanmıştır. Fakat MB aynı süre içerisinde adsorpsiyon ancak %66 oranına ulaşmıştır.

şekil 6.18 BFB için verilen grafiklere bakıldığında anyonik kirleticinin ortamdaki uzaklaştırılma hızının oldukça yüksek olduğunu görülmektedir. Bu sonuçlardan adsorbanın BFB adsorpsiyon prosesinde 60 dk gibi kısa bir süre içerisinde %90 fazla boya miktarını kaldırabileceği anlaşılmaktadır.

Ayrıca bu sonuçlar anyonik maddeler için adsorpsiyon sresinin daha kısa olacağı anlamına gelmektedir.

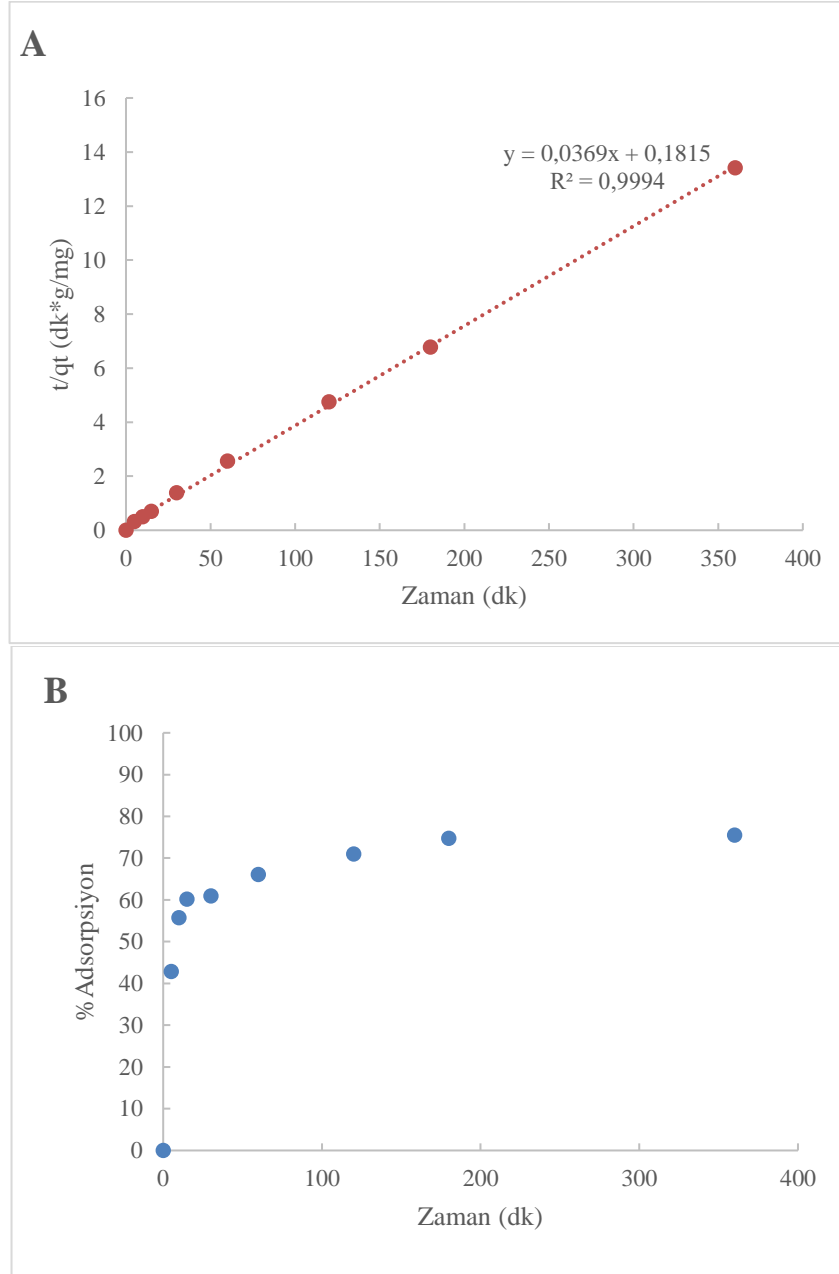
Tablo 6.2: Yalancı ikinci derece kinetik model parametreleri

Kirlilik	q_e (mg/g)	k (g/mg*dk)	R^2
BFB	40,65041	0,011311	0,9999
MB	27,10027	0,007502	0,9994



Şekil 6.18: (A) BFB için lineer yalancı ikinci merteye kinetik model, (B) BFB için zamanla adsorplanma yüzdesi [Adsorpsiyon şartları, 25°C, 20 ppm kirletici içeren 20 mL çözelti, 10 mg adsorban].

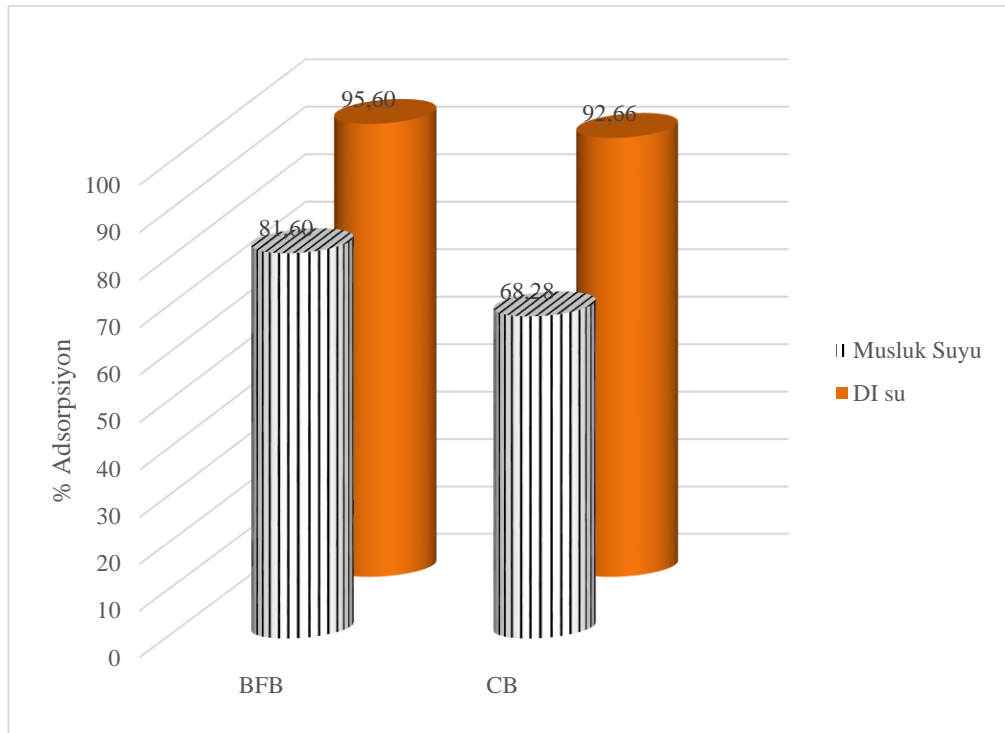
Aşağıda Şekil 6.19 ile verilen grafiklerde görüldüğü gibi MB boyarmaddesi için linear yalancı ikinci derece hız eşitliği ile zaman karşı adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir. BFB ile karşılaştırma yapıldığı zaman, MB için dengeye gelme süresi daha uzun ve adsorpsiyon miktarı daha azdır.



Şekil 6.19: (A) MB için linear yalancı ikinci merteye kinetik model, (B) için zamanla adsorplanma yüzdesi [Adsorpsiyon şartları, 25°C, 20 ppm kirletici içeren 20 mL çözelti, 10 mg adsorban].

6.5 DI ve Musluk Suyu Ortamında Adsorpsiyon

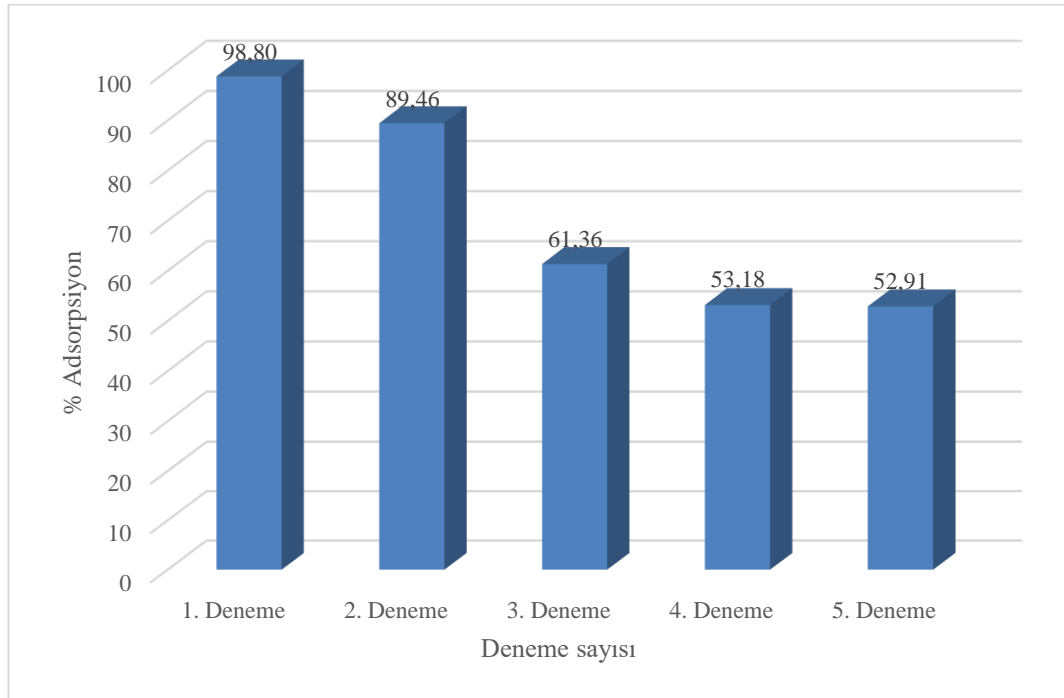
Adsorpsiyon izotermi ve kinetik çalışmalarının sonuçları ile birlikte sentezlenen adsorbanın negatif yüklü kirlilikler için daha etkin kullanılabileceği ve kısa sürede adsorpsiyon prosesinin tamamlanabileceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle ikinci bir negatif yüklü kirlenici, klorazol siyahı (CB) boyarmaddesi, ortama ilave edilerek adsorban test edildi. Adsorpsiyon deneyi için sıvı ortam olarak hem DI su hem de musluk suyu ayrı ayrı kullanıldı ve adsorbanın bu iki ortamdaki etkinliği grafiği geçirildi. Çizilen grafik Şekil 6.20 ile verilmiştir. Bu sonuçlara göre DI su ortamında her iki kirlenici için de adsorpsiyon verimi %90'nın üzerindedir. Ortamda musluk suyu varken BFB ve CB için adsorpsiyon yüzdesi sırasıyla yaklaşık olarak 81 ve 68 olarak bulunmuştur. Buna göre kirlenen ortam musluk suyu olduğu durumda adsorpsiyon da BFB ve CB kirlenici için düşüşler yaşanmıştır. Musluk suyunda iyon varlığı söz konusudur. Adsorpsiyon yüzdesi musluk suyunda bulunan bu iyonlardan etkilendiği anlaşılmaktadır ve buna bağlı olarakta boyarmaddelerin adsorban yüzeyine tutunmaları engellenmiştir.



Şekil 6.20: DI su ve musluk suyu ortamlarında adsorpsiyon, 10 mg adsorban, 10 ppm BFB, 10 ppm CB, 20 mL çözelti, sıcaklık 25°C.

6.6 Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirlik Testi

Adsorbanın adsorpsiyon testlerinde kullanımı sonrası etkinliğinin değişip değişmediği veya kaç sefer kullanılabilceği önemli bir konudur. Bu nedenle M-CoMn/GO adsorbanı beş sefer tekrar kullanıldı ve sonuçlar grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlara göre adsorbanın kullanım sayısı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de düşmektedir. Grafiğe bakıldığı zaman (Şekil 6.21) ilk iki deneme için iyi sonuçlar alındığı görülmektedir. Ancak üçüncü kullanımda adsorpsiyon yüzdesi ilk kullanıma göre yaklaşık yüzde 98'den yüzde 61'e düştüğü görülmüştür. Buna sebep olarak aktif merkezlerin zehirlenmesi veya kısmen liç olması gösterilebilir. Dördüncü ve beşinci kullanımlarda elde edilen adsorpsiyon yüzdeleri birbirine oldukça yakındır. Her denemeden sonra adsorban mıknatis yardımıyla ayrılmıştır. Ayırma işlemi mıknatis yardımıyla tamamen yapılmaktadır. Bu sonuç şunu göstermiştir, yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, adsorbanın (M-CoMn/GO) beşinci kez kullanımdan sonra bile manyetik özelliğini kaybetmediği görülmüştür.



Şekil 6.21: Tekrar kullanılabilirlik testleri, 20 ppm BFB, 20 mL çözelti, 10 mg adsorban, 25°C.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak yapılan literatür araştırmaları ve tüm deneyler göz önünde bulundurulduğunda grafen oksidin birçok kritik alan için öneminin giderek arttığı yadsınamaz bir gerçektir. Bu açıdan bu çalışmada grafen oksit sentezlenmiş ve modifiye edilerek kullanılmıştır.

Grafen oksit grafit kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen oksit demir, mangan, kobalt metalleri ile eş zamanlı çöktürme metoduna göre modifiye (M-CoMn/GO olarak kodlanmıştır) edilmiştir.

Modifiye edilen adsorban madde için XRD, SEM, FT-IR ve EDS analizleri yapılmış ve analiz sonuçlarından grafen oksidin oluştuğu ve metallerle modifikasyonunun başarılı olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorban için VSM analizi yapılmış ve doygunluk noktası 5.977 emu/g olarak bulunmuştur.

M-CoMn/GO adsorpsiyon deneylerinde test edilmiştir. Deneylerde brom fenol mavisi, klorazol siyahı ve metilen mavisi kullanılmıştır. Brom fenol mavisi ve klorazol siyahı için deneyler de iyonize su ve musluk suyu ortamında yapılmıştır. Adsorban maddenin tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesi için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş. Prosesin kinetik verilerini anlaşılması için yalancı birinci ve ikinci mertebeye hız denklemleri kullanılmıştır.

Deneyler sonucunda M-CoMn/GO adsorbanı atık sulardan negatif yüklü brom fenol mavisi ve klorazol siyahı gibi kirliliklerin giderilmesinde kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Brom fenol mavisi için adsorpsiyon kapasitesi 94,33 mg/g olarak bulunmuştur.

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine ve kinetik verilerine bakıldığında, negatif yüklü boyaları ortamdaki hızlı bir şekilde kaldırabileceği görülmektedir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon prosesinin Langmuir izoterm modeline uyduğu ve yalancı ikinci derece kinetik modelini takip ettiği bulunmuştur.

Buna ek olarak adsorpsiyon prosesi sonrası, adsorbanın sahip olduğu manyetik özellik sayesinde adsorpsiyon ortamından rahatlıkla uzaklaştırılabileceği ve bu özelliğini beş denemeden sonra dahi kaybetmediği görülmüştür.

Böylelikle negatif yüke sahip kirlilikler için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve ortamdan rahatlıkla uzaklaştırılabilen bir madde elde edilmiştir. Ancak tekrar deneme sonuçlarından üçüncü denemeden sonra adsorpsiyon yüzde oranının yaklaşık %50’de sabit kaldığı görülmüştür.

8. KAYNAKLAR

Ai, L., Zhang, C., Chena, Z.,” Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite”, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1515-1524, (2011).

Aliyari, E., Alvand, M., Shemirani, F., “Simultaneous separation and preconcentration of lead and cadmium from water and vegetable samples using a diethylenetriamine-modified magnetic graphene oxide nanocomposite”, *Anal. Methods*, 7, 7582–7589, (2015).

Boparai, H.K., Joseph, M., O’Carroll, D.M., “Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles”, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 458–465, (2011).

Cai, N., Casanova, P., “Application of positively-charged ethylenediamine-functionalized graphene for the sorption of anionic organic contaminants from water”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2941-2951, (2016).

Carpio, I.E.M., Mangadlao, J.D., Nguyen, H.N., Advincula, R.C., Rodrigues, D.F., “Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications” *CARBON*, 77, 289 – 301, (2014).

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.,” Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄-graphenecomposite- Investigation of its adsorption and antimicrobial properties”, *Applied Surface Science*, 327, 27-36, (2015).

Cui, L., Guo, X., Wei, Q., Wang, Y., Gao, L., Yan, L., Yan, T., Du, B., “Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 112–120, (2015).

Çakmak, M., Taşar, Ş., Selen, V., Özer, D., Özer, A., “Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay”, *J. Cent. South Univ.*, 24, 743–753, (2017).

Deng, J., Zhang, X., Zeng, G., Gong, J., Niu, Q., Liang, J., “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, (2013).

Dhananasekaran, S., Palanivel, R., Pappu, S., “Adsorption of Methylene Blue, Bromophenol Blue, and Coomassie Brilliant Blue by a-chitin nanoparticles”, *Journal of Advanced Research*, 7, 113–124, (2016).

Dimiev, A.M., Tour, J.M., “Mechanism of Graphene Oxide Formation”, *ACS Nano*, 8, 3060-3068, (2014).

Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Londra: Imperial College Press, (1998).

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., “The chemistry of graphene oxide”, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228–240, (2010).

Fakhria, H., Mahjouba, A.R., Aghayan, H., “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, (2017).

Fan, L., Luo, C., Sun, M., Qiu, H., “Synthesis of graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin for fast chromium removal”, *J. Mater. Chem.*, 22, 24577–24583, (2012).

Fu, Y., “Water-Dispersible Magnetic Particle-Graphene Oxide Composites: Synthesis, Characterization and Application in the Removal of Selenium Oxyanions”, Yüksek Lisans, *University of Alberta*, Edmonton, 29–37, (2014).

Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., Kim, S., “Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 14–19, (2015).

Hue, N.T., Tung, N.H., “Study on simultaneous adsorption of phosphate and fluoride from water environment by modified laterite ore from Northern Vietnam”, *Green Process Synth*, 7, 89–99, (2018).

Hummers, W.S., Offeman, R.E., “Preparation of Graphitic Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339–1339, (1958).

Karthik, R., Thambidurai S., “Synthesis of cobalt doped ZnO/reduced graphene oxide nanorods as active material for heavy metal ions sensor and antibacterial activity”, *Journal of Alloys and Compounds*, 715, 254–265, (2017).

Khan, A., Wang, J., Li, J., Wang, X., Chen, Z., Alsaedi, A., Hayat, T., Chen, Y., Wang, X., “The role of graphene oxide and graphene oxide-based

nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review”, *Environ Sci Pollut Res*, 24, 7938–7958, (2017).

Kılıç, B., “İndirgenmiş grafen oksite tutturulmuş paladyum nanopartikülleri: hazırlanması, tanımlanması ve amonyak boranın dehidrojenlenmesinde katalitik etkinliği”, Yüksek Lisans, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, (2012).

Kumar, S., Nair, R.R., Pillai, P.B., Gupta, S.N., Iyengar, M.A.R., Sood, A.K., “Graphene Oxide–MnFe₂O₄ Magnetic Nanohybrids for Efficient Removal of Lead and Arsenic from Water”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 17426–17436, (2014).

Lei, Y., Chen, F., Luo, Y., Zhang, L., “Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions”, *Chemical Physics Letters*, 593, 122–127, (2014).

Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J., “Structure of Graphite Oxide Revisited”, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4477–4482, (1998).

Li, N., Chen, J., Shi, Y.P., “Magnetic polyethyleneimine functionalized reduced graphene oxide as a novel magnetic solid-phase extraction adsorbent for the determination of polar acidic herbicides in rice”, *Analytica Chimica Acta*, 949, 23–34, (2017).

Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji, G., Lu, H., Xue, L., Pan, L., Cao, J., “Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 953–958, (2011).

Lingamdinne, L.P., Koduru, J.R., Choi, Y., Chang, Y., Yang, J., “Studies on removal of Pb (II) and Cr (III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent”, *Hydrometallurgy*, 165, 64–72, (2016).

Lingamdinne, L.P., Koduru, J.R., Roh, H., Choi, Y., Chang Y., Yang, J., “Adsorption removal of Co (II) from waste-water using graphene oxide”, *Hydrometallurgy*, 165, 90–96, (2016).

Liu, M., Tao, Z., Wang, H., Zhao, F., Sun, Q., “Study on the adsorption of Hg (II) by one-pot synthesis of amino-functionalized graphene oxide decorated with a Fe₃O₄ microsphere nanocomposite”, *RSC Adv.*, 6, 84573–84586, (2016).

Loh, K.P., Bao, Q., Ang, P.K., Yang, J., “The chemistry of graphene”, *J. Mater. Chem.*, 20, 2277–2289, (2010).

Lopez-Ramona, M.V., Stoecklib, F., Moreno-Castillaa, C., Carrasco-Marin, F., “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques”, *Carbon*, 37, 1215–1221, (1999).

Lu, Y.H., Chen, W., Feng, Y.P., “Tuning the Electronic Structure of Graphene by an Organic Molecule”, *J. Phys. Chem. B*, 113, 2–5, (2009).

Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tua, X., Zeng, G., “Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide–MnO₂ nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, 187, 45–52, (2012).

Luo, X., Wang, C., Wang, L., Deng, F., Luo, S., Tu, X., Au, C., “Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As (III) and As (V) from water”, *Chemical Engineering Journal*, 220, 98-106, (2013).

Luo, X., Wang, X., Bao, S., Liu, X., Zhang, W., Fang, T., “Adsorption of phosphate in water using one-step synthesized zirconium-loaded reduced graphene oxide”, *Nature Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep39108, (2016).

Madadrang, C.J., Kim, H.Y., Gao, G., Wang, N., Zhu, J., Feng, H., Gorring, M., Kasner, M.L., Hou, S., “Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 1186–1193, (2012).

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., “Improved Synthesis of Graphene Oxide”, *ACS Nano*, 4, 4806–4814, (2010).

Matthew Essandoh, M., Garcia, R.A., “Efficient removal of dyes from aqueous solutions using a novel hemoglobin/iron oxide composite”, *Chemosphere*, 206, 502–512, (2018).

McDonald, M.P., Morozov, Y., Hodak, J.H., Kuno, M., “Spectroscopy and Microscopy of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide”, *Graphene Oxide*, DOI 10.1007/978-3-319-15500-5_2, (2015).

Meidanchi, A., Akhavan, O., “Superparamagnetic zinc ferrite spinel–graphene nanostructures for fast wastewater purification”, *CARBON*, 69, 230–238, (2014).

Mishra, A.K., Ramaprabhu, S., “Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water”, *Desalination*, 282, 39–45, (2011).

Nguyen, T.T., Nguyen, V.H., Deivasigamani, R.K., Kharismadewi, D., Iwai, Y., Shim, J., “Facile synthesis of cobalt oxide/reduced graphene oxide

composites for electrochemical capacitor and sensor applications”, *Solid State Sciences*, 53, 71-77, (2016).

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, 306, 666-668, (2004).

Ouyang, K., Zhu, C., Zhao, Y., Wang, L., Xie, S., Wang, Q., “Adsorption mechanism of magnetically separable Fe₃O₄/grapheneoxide hybrids”, *Applied Surface Science*, 355, 562–569, (2015).

Özer, A., “Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran”, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 753–761, (2007).

Periathai, R.S., Rajagopal, K., “FTIR and Raman Vibrational Investigations on the Complex of Pyridine with Tartaric Acid”, *IOSR Journal of Applied Physics*, 6, 9-12, (2014).

Perrozzi, F., Prezioso, S., Ottaviano, L., “Graphene oxide: from fundamentals to applications”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 1-21, doi:10.1088/0953-8984/27/1/013002, (2015).

Pham, V.H., Pham, H.D., Dang, T.T., Hur, S.H., Kim, E.J., Kong, B.S., Kima, S., Chung, J.S., “Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen”, *J. Mater. Chem.*, 22, 10530–10536, (2012).

Piergiovanni, P.R., “Adsorption Kinetics and Isotherms: A Safe, Simple, and Inexpensive Experiment for Three Levels of Students”, *J. Chem. Educ.*, 91, 560–565, (2014).

Pugazhivadivu, K.S., Ramachandran, K., Tamilarasan, K., “Synthesis and Characterization of Cobalt doped Manganese Oxide Nanoparticles by Chemical Route”, *Physics Procedia*, 49, 205-216, (2013).

Ramesha, G.K., Kumara, A.V., Muralidhara, H.B., Sampath, S., “Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 270-277, (2011).

Rao, R.A., Singh, S., Singh, B.R., Khan, W., Naqvi, A.H., “Synthesis and characterization of surface modified graphene–zirconium oxide nanocomposite and its possible use for the removal of chlorophenol from aqueous solution”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 199–210, (2014).

Rena, Y., Yana, N., Wena, Q., Fana, Z., Weia, T., Zhanga, M., Mab, J., “Graphene/ δ -MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 175, 1–7, (2011).

Sahraei, R., Ghaemy, M., “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, (2017).

Sakhaei, F., Salahi, E., Olya, M.E., Mobasherpour, I., “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”, *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-017-2860-4, (2017).

Sigma Aldrich, “Bromophenol Blue”, (15/07/2018), https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/114391?lang=en®ion=TR&gclid=EAIaIQobChMIr4ylkOeh3AIVh15Ch1L_gqDEAAYASAAEgKnfPD_BwE, (2018).

Sigma Aldrich, “Methylene blue”, (15/07/2018), https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/m9140?lang=en®ion=TR&gclid=EAIaIQobChMI4v_w0eih3AIVExsYCh3RGw0jEAAYASAAEgLtl_D_BwE, (2018).

Sohni, S., Gul, K., Ahmad, F., Ahmad, I., Khan, A., Khan, N., Khan, S.B., “Highly Efficient Removal of Acid Red-17 and Bromophenol Blue Dyes From Industrial Wastewater Using Graphene Oxide Functionalized Magnetic Chitosan Composite”, *POLYM. COMPOS.*, 39, 3317–3328, (2018).

Sreepasad, T.S., Maliyekkal, S.M., Lisha, K.P., Pradeep, T., “Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification”, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 921–931, (2011).

Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., “Graphene-Based Ultracapacitors”, *Nano Letters*, 8, 3498-3502, (2008).

Sun, H., Cao, L., Lu, L., “Magnetite/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: One Step Solvothermal Synthesis and Use as a Novel Platform for Removal of Dye Pollutants”, *Nano Res.*, 4, 550–562, (2011).

Sun, J., Liang, Q., Han, Q., Zhang, X., Ding, M., “One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid

phase extraction of heavy metal ions from biological samples”, *Talanta*, 132, 557–563, (2015).

Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, Tokyo: Kodansha LTD., (1990).

Şaşmaz, M., Yakuphanoglu, F., “Synthesis and Physical Characterization of Co₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Li Ion Batteries”, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 10, 1-4, (2015).

Tan, P., Hu, Y., Bi, Q., “Competitive adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from an aqueous solution on graphene oxide membranes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 509, 56-64, (2016).

Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Peng, X., Zeng, G., Zhong, H., Liang, J., Ren, M., “Graphene-based materials: Fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 195–196, 19–40, (2013).

Wang, S., Sun, H., Ang, H.M., Tadé, M.O., “Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials”, *Chemical Engineering Journal*, 226, 336–347, (2013).

Wang, X., Liu, B., Lu, O., Qu, O., “Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry”, *Journal of Chromatography A*, 1362, 1–15, (2014).

Worch, E., *Adsorption Technology in Water Treatment*, Göttingen: Hubert & Co. GmbH & Co. KG, (2012).

Yin, W., Hao, S., Cao, H., “Solvothermal synthesis of magnetic CoFe₂O₄/rGO nanocomposites for highly efficient dye removal in wastewater”, *RSC Adv.*, 7, 4062–4069, (2017).

Yoon, Y., Park, W.K., Hwang, T., Yoon, D.H., Yang, W.S., Kanga, J., “Comparative evaluation of magnetite–graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As (III) and As(V)removal”, *Journal of Hazardous Materials*, 304, 196–204, (2016).

Yu, L., Ma, Y., Ong, C.N., Xie, J., Liu, Y., “Rapid adsorption removal of arsenate by hydrous cerium oxide–graphene composite”, *RSC Adv.*, 5, 64983–64990, (2015).

Zhang, K., Kemp, K.C., Chandra, V., “Homogeneous anchoring of TiO₂ nanoparticles on graphene sheets for waste water treatment”, *Materials Letters*, 81, 127–130, (2012).

Zhang, W., Shi, X., Zhang, Y., Gu, W., Li, B., Xian, Y., “Synthesis of water-soluble magnetic graphene nanocomposites for recyclable removal of heavy metal ions”, *J. Mater. Chem. A*, 1, 1745–1753, (2013).

Zhao, D., Gao, X., Wu, C., Xie, R., Feng, S., Chen, C., “Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for the adsorption of Cr (VI)”, *Applied Surface Science*, 384, 1–9, (2016).

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Adv. Mater.*, 20, 1–19, (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : HASAN ÖRTÜN

Doğum Yeri ve Tarihi : TUNCELİ/OVACIK 01.05.1988

Lisans Üniversite : FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Elektronik posta : ortun_88@hotmail.com

İletişim Adresi :

Yayın Listesi : –

Konferans listesi :

• Gamze Ay, Giray Mutlu, Emre Kılıç, Hasan Örtün, Selahattin Yılmaz, “Esterification Of Glycerol With Oleic Acid Over Ti Containing Sulfated SBA-15 Catalysts”, NCC6 Catalysis Conference, 2016 (Bursa Teknik Üniversitesi).