

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

**BOYARMADDE ADSORPSİYONUNDA POLİVİNİLDEN FLORÜR – GRAFEN  
OKSİT KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASLIHAN AKDENİZ**

**DENİZLİ, ARALIK - 2022**

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



**BOYARMADDE ADSORPSİYONUNDA POLİVİNİLDEN FLORÜR – GRAFEN  
OKSİT KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASLIHAN AKDENİZ**

**DENİZLİ, ARALIK - 2022**

**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.**

**Aslıhan AKDENİZ**

## ÖZET

**BOYARMADDE ADSORPSİYONUNDA POLİVİNİLDEN FLORÜR –  
GRAFEN OKSİT KULLANIMI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ASLIHAN AKDENİZ  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NAZAN KARAPINAR)**

**DENİZLİ, ARALIK - 2022**

### ÖZET

Gelişen dünya şartlarında temiz su kaynağına erişim her geçen gün daha da büyük bir problem haline gelmektedir. Nüfus artışı ile birlikte su tüketimi de artmaktadır. Sanayi'nin gelişmesi ve organik madde, boya, ağır metal iyonları ve tarım ilaçlarının kanalizasyon sularına karışması çevresel tehdit oluşturmaktadır.

Tekstil, baskı, ilaç, plastik ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan geniş uygulama alanına sahip boyarmaddeler atık su oluşumuna sebep olmaktadır. Bu çalışmada Reaktif Blue 220 boyarmaddesinin ciddi bir toksik niteliğe sahip olmamasına rağmen, bu atık su arıtma yöntemleri için etkin iyileştirme metodolojileri arayışı büyük önem taşımaktadır. Boyarmadde giderimi ile ilgili olarak kompozit poli(viniliden florür) (PVDF)/grafen oksit (GO) membranı hazırlamak için ultrasonikasyon destekli biriktirme teknolojisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin elektro-dönüşü, 18 kV voltaj, 9 cm mesafe ve 0.3 mL/saat akış hızında gerçekleştirilmiştir. Kompozit PVDF/GO nanofiber tarafından Reaktif Blue 220 (RB 220)'ye doğru adsorpsiyon kabiliyeti daha sonra sistematik olarak araştırıldı. Sonuçlar, ultrasonikasyon süresinin ve sulu çözeltideki GO konsantrasyonunun, kompozit membranın adsorpsiyon kapasitesini de belirleyen kompozit membrandaki GO içeriğini belirlediğini gösterdi. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi üzerine yapılan çalışmalar, kompozit PVDF/GO membranının adsorpsiyon davranışının, birinci derece model tarafından iyi bir şekilde tanımlanabileceğini göstermiştir. Bu çalışma, kompozit PVDF/GO membranının atık sudan reaktif boyaları uzaklaştırmak için umut verici bir adsorban olabileceğini göstermektedir.

**ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, PVDF, Grafen Oksit, Kinetik**

## **ABSTRACT**

**USAGE OF POLYVINYLIDEN FLUORIDE - GRAPHEN OXIDE IN DYEING  
ADSORPTION**

**MSC THESIS**

**ASLIHAN AKDENİZ**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY ENGINEERING**

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

**DENİZLİ, DECEMBER 2022**

### **ABSTRACT**

In the developing world conditions, access to clean water is becoming a bigger problem day by day. With the increase in population, water consumption also increases. The development of industry and the mixing of organic matter, paint, heavy metal ions and pesticides into sewage waters pose an environmental threat.

Dyestuffs, which are widely used in the textile, printing, pharmaceutical, plastic and food industries, cause waste water generation. Although the Reactive Blue 220 dyestuff did not have a serious toxic nature in this study, it is of great importance to seek effective remediation methodologies for these wastewater treatment methods. Ultrasonication assisted deposition technology was used to prepare composite poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/graphene oxide (GO) membrane for dyestuff removal. Electroconversion of the prepared solutions was carried out at a voltage of 18 kV, a distance of 9 cm, and a flow rate of 0.3 mL/hr. The adsorption ability towards Reactive Blue 220 (RB 220) by the composite PVDF/GO nanofiber was then systematically investigated. The results showed that the ultrasonication time and the GO concentration in the aqueous solution determine the GO content in the composite membrane, which also determines the adsorption capacity of the composite membrane. Studies on adsorption kinetics and adsorption isotherms have shown that the adsorption behavior of the composite PVDF/GO membrane can be well described by the first-order model. This study shows that composite PVDF/GO membrane can be a promising adsorbent to remove reactive dyes from wastewater.

**KEYWORDS: Adsorption, PVDF, Graphene Oxide, Kinetic**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR BİLGİSİ</b> .....	<b>3</b>
<b>3. TEORİK BİLGİ</b> .....	<b>8</b>
3.1    Reaktif Boyarmadde .....	8
3.2    Tekstil Sektöründe Atık Su .....	8
3.3    Elektrospinning Methodu .....	9
3.3.1    Polimerik Nanoliflerin Eğirilmesi .....	11
3.3.2    Polimerik Nanoliflerin Yapısı Ve Morfolojisi .....	11
3.3.3    Nanoliflerin Uygulamaları .....	12
3.3.4    Poli(vinilden Florür) Nanolifler .....	12
3.4    Adsorpsiyon.....	13
3.4.1    İzoterm Modellerinin Sınıflandırılması .....	13
3.4.2    Ampirik İzoterm Modelleri.....	15
3.4.2.1    Doğrusal Model İzotermi .....	15
3.4.2.2    Freundlich İzotermi .....	15
3.4.2.3    Redlich–Peterson (R–P) izotermi.....	17
3.4.2.4    Sips Modeli .....	17
3.4.3    Potansiyel Teorisine Dayalı İzoterm Modelleri.....	18
3.4.3.1    Dubinin-Radushkevich (D-R) model .....	18
3.4.4    Kimyasal İzoterm Modelleri .....	18
3.4.4.1    Langmuir Modeli .....	18
3.4.4.2    Volmer İzoterm Modeli.....	21
3.4.5    Fiziksel İzoterm Modelleri.....	21
3.4.5.1    BET Modeli.....	21
3.4.5.2    Aranovich Modeli .....	22
<b>4. MATERYAL VE METHOD</b> .....	<b>23</b>
4.1    MATERYAL.....	23
4.1.1    Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	23
4.1.2    Kullanılan Cihazlar .....	23
4.2    METHOD .....	25
4.2.1    PVDF/GO Nanofiber Polimer Eldesi .....	25
4.2.2    Adsorpsiyon Yöntemi .....	26
4.2.3    Kinetik Çalışmalar .....	27
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>29</b>
5.1    Adsorpsiyon Kapasitesi .....	29
5.2    Çözelti pH 'ının Etkisi.....	30
5.3    Adsorban Miktarının Etkisi .....	34
5.4    Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi .....	35

5.5	Çözelti Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi.....	37
5.6	Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Fonksiyonların Hesabı .....	38
5.7	Temas Süresinin Etkisi .....	40
5.8	İzoterm Modelleri.....	42
5.8.1	Langmuir İzotermi .....	42
5.8.2	Freundlich İzoterm Modeli .....	44
5.8.3	Dubin'in İzoterm Modeli .....	45
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>49</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>59</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 3.1: Reaktif Blue 220 (Sigma Aldrich 2022) .....	8
Şekil 3.2: Elektro-eğirme işlemi (Rim ve diğ. 2013).....	10
Şekil 4.1: Shimadzu UV-1800 Spektrometre .....	23
Şekil 4.2: HI-2221 Calibration Check pH Bench Meter.....	24
Şekil 4.3: WiseCircu WCR.....	24
Şekil 4.4: Nanofiber piezoelektrik malzeme üretim süreci .....	25
Şekil 4.5: Farklı Konsantrasyonlardaki Adsorpsiyon Çözeltileri .....	26
Şekil 4.6: Farklı pH' larda Hazırlanmış Çözeltilerin Adsorpsiyonu .....	26
Şekil 5.1: Reaktif Blue 220 Kalibrasyon grafiği .....	30
Şekil 5.2: 30 ppm RB 220 boyarmadde, 25°C, 0,004 g PVDF/GO ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği .....	31
Şekil 5.3: Farklı pH aralıklarında, 25°C, 0,004 g PVDF/GO ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda, 30 ppm RB 220 boyarmaddesinin adsorpsiyonu .	32
Şekil 5.4: RB 220 boyarmadde adsorpsiyonu ve dağılım oranı grafiği; 20 ppm RB 220, 25°C, 0,002 g PVDF/GO adsorbanı ve 300 rpm'de 10 mL solüsyonda çözelti pH 'larının etkisi .....	33
Şekil 5.5: pH 2-6 aralığındaki 20 ppm RB 220, 25°C, 0,002 g PVDF/GO ve 300 rpm'de 10 mL solüsyonda, % Adsorpsiyon Verimi Grafiği ...	33
Şekil 5.6: Adsorban miktarının adsorsiyon ve dağılım oranı grafiği; 30 ppm RB 220, pH 3, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda .....	34
Şekil 5.7: Adsorban miktarının RB 220 ile 30 ppm RB 220, pH 3, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda %Adsorpsiyon verimi grafiği.....	35
Şekil 5.8: RB 220 boyarmaddesinin pH 3, 0,006 g PVDF/GO, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda adsorban miktarı ve dağılım oranı grafiği .....	36
Şekil 5.9: RB 220 boyarmadde konsantrasyonlarındaki 0,006 g PVDF/GO ile pH 3, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda % adsorpsiyon verim grafiği.....	36
Şekil 5.10: 50 ppm RB 220, pH 3, 0,006 g PVDF/GO ve farklı sıcaklıklarda, 300 rpm hız, 10 mL çözeltideki adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği .....	38
Şekil 5.11: lnK değerlerinin 1/T ile değişim grafiği.....	39
Şekil 5.12: 50 ppm RB 220, pH 3, 0,006 g PVDF/GO ve 35°C, 300 rpm hız, 10 mL çözeltideki adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği.....	41
Şekil 5.13: Co/C <sub>e</sub> 'nin temas süresine etki grafiği .....	41
Şekil 5.14: Langmuir, PVDF/GO üzerine RB 220 boyarmadde adsorpsiyonu için grafik .....	43
Şekil 5.15: RB 220 'nin PVDF/GO adsorbanı ile Freundlich adsorpsiyon grafiği .....	45
Şekil 5.16: RB 220 'nin PVDF/GO adsorbanı ile Dubinin-Radushkevich izotermine göre adsorpsiyon grafiği.....	47



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 3.1:</b> Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	14
<b>Tablo 5.1:</b> RB220 Boyarmadde Dalga Boyları .....	29
<b>Tablo 5.2:</b> RB 220 boyarmaddenin adsorbsiyonunda pH etkisi .....	31
<b>Tablo 5.3:</b> RB 220 boyarmaddenin adsorbsiyonunda pH etkisi .....	32
<b>Tablo 5.4:</b> RB 220 boyarmadde adsorbsiyonunda adsorban maddenin etkisi .	34
<b>Tablo 5.5:</b> RB 220 boyarmadde konsantrasyonun adsorbsiyona etkisi .....	35
<b>Tablo 5.6:</b> RB 220 çözültisinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon ölçümü .....	37
<b>Tablo 5.7:</b> $\ln K_d$ ve $1/T$ tablosu .....	38
<b>Tablo 5.8:</b> PVDF/GO adsorbanın RB 220 adsorpsiyonunda farklı sıcaklıktaki çalışmaların termodinamik değerleri.....	39
<b>Tablo 5.9:</b> RB 220 boyarmadde adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi.....	40
<b>Tablo 5.10:</b> RB 220 Boyarmadde Yarılanma Süresi.....	42
<b>Tablo 5.11:</b> Langmuir denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı.....	43
<b>Tablo 5.12:</b> Freundlich denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı.....	44
<b>Tablo 5.13:</b> Dubinin-Radushkevich izotermine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri.....	46

## SEMBOL LİSTESİ

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

<b>°C</b>	:	Santigrat Derece
<b>PFO</b>	:	Sözde Birinci Dereceden
<b>pH</b>	:	Hidrojen Potansiyeli
<b>ppm</b>	:	Milyonda Bir Birim
<b>PVDF</b>	:	Polivinilden Florür
<b>q</b>	:	Adsorbe Miktarı
<b>Q</b>	:	Adsorpsiyon Kapasitesi
<b>q<sub>e</sub></b>	:	Dengedeki Adsorbe Miktarı
<b>q<sub>m</sub></b>	:	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
<b>Q<sub>mD-R</sub></b>	:	D-R Maksimum Adsorbe Edilen Miktar
<b>q<sub>mL</sub></b>	:	Freundlich Modeli Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
<b>q<sub>ms</sub></b>	:	Sips Modeli Maksimum Adsorbe Edilen Miktar
<b>q<sub>t</sub></b>	:	t zamandaki Adsorpsiyon Kapasitesi
<b>R</b>	:	Gaz Sabiti
<b>R<sup>2</sup></b>	:	Korelasyon Katsayısı
<b>r<sub>a</sub></b>	:	Adsorpsiyon Hızı
<b>RB 220</b>	:	Reaktif Blue 220
<b>r<sub>d</sub></b>	:	Desorpsiyon Hızı
<b>R<sub>L</sub></b>	:	Ayırma Faktörü
<b>R-P</b>	:	Redlich-Peterson
<b>rpm</b>	:	Dakikadaki Devir Sayısı
<b>T</b>	:	Sıcaklık
<b>t<sub>q</sub></b>	:	t Zamanda Adsorpsiyon Kapasitesi
<b>UV-Vis</b>	:	Ultraviyole Görünür Bölge
<b>V</b>	:	Hacim
<b>WHO</b>	:	Dünya Sağlık Örgütü
<b>β</b>	:	Ortalama Adsorpsiyon Enerjisi
<b>ε</b>	:	Polanyi Potansiyeline Dayalı Adsorpsiyon Potansiyeli
<b>θ</b>	:	Adsorpsiyon Alanlarının Kapsama Hızı
<b>θ<sub>e</sub></b>	:	Denge Kapsama Hızı

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca, bilgisi, deneyimi ve birçok katkısıyla beni her aşamada yönlendiren, yol gösteren ve çalışmamın başarı ile sonlanmasını sağlayan kıymetli hocam Prof. Dr. Nazan KARAPINAR 'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Tez çalışmamın her aşamasında her türlü desteği sağlayan Gamateks Tekstil San. ve Tic. A.Ş Ar- Ge Merkezi Danışmanımız ve Pamukkale Üniversitesi Rektör Yardımcısı Prof. Dr. Necip ATAR 'a ve Ar-Ge merkezi tüm çalışanlarına maddi ve manevi katkılarından dolayı sevgi ve saygılarımı sunarım.

Üniversite hayatım boyunca hayatımın her alanında yanımda olan ve desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen en değerli arkadaşım İsmail KALE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında ve yüksek lisans eğitimim boyunca benim her daim yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili ailem annem Ömür AKDENİZ ve babam Mustafa AKDENİZ' e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# 1. GİRİŞ

Gelişen dünya şartlarında temiz su kaynağına erişim her geçen gün daha da büyük bir problem haline gelmektedir. Nüfus artışı ile birlikte su tüketimi de artmaktadır. Sanayi'nin gelişmesi ve organik madde, boya, ağır metal iyonları ve tarım ilaçlarının kanalizasyon sularına karışması çevresel tehdit oluşturmaktadır (WHO 2017).

Tekstil, baskı, ilaç, plastik ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan geniş uygulama alanına sahip bir boyarmaddenin adsorpsiyonu incelenecektir. Bu boyarmaddeler ciddi bir toksik niteliğe sahip olmamasına rağmen, bu atık su arıtma yöntemleri için etkin iyileştirme metodolojileri arayışı büyük önem taşımaktadır (Sharma ve diğ. 2011).

Grafen olarak bilinen tek katmanlı grafit, olağanüstü termal, elektriksel ve mekaniksel özelliklerinin yanında yüzey alanının geniş olması nedeniyle son yıllarda bilimsel olarak ilgi çekmiştir. Grafen, polimerlerin bahsedilen özelliklerini geliştirilmesi için ideal bir nanofiber malzeme olarak kabul edilmiştir. Elektrosponning poli(viniliden florür) (PVDF) membran, yüksek kimyasal direnç, kolay işleme, uyarlanabilir mikro yapı vb. gibi kapsamlı performansları nedeniyle son zamanlarda araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu özellik malzemenin içsel polar olmayan karakteristiğinden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle elektrospon PVDF membranı mükemmel yağ adsorpsiyon kabiliyetine sahiptir.

Bununla birlikte, organik boyalara karşı adsorpsiyon yeteneği nispeten küçüktür. Kompozit PVDF elektrospon liflerini hazırlamak için diğer hidrofilik parçacıkların tanıtılması, lifli zarın hidrofilikliğini iyileştirmenin alternatif bir yoludur (Geim ve Novoselov 2009); (Park ve Ruoff 2009); (Zhu ve diğ. 2010); (Kuilla ve diğ. 2010); (Syed ve diğ. 2018); (Isari ve diğ. 2018); (Kim ve diğ. 2010).

Spesifik olarak, eğer bu partiküller organik boyalara karşı adsorpsiyon kabiliyetine sahipse, atık sudan organik boyaları uzaklaştırmak için kompozit PVDF membranı kullanılabilir. Bununla birlikte, nispeten iki boyutlu parçacıkları

elektrospinning yöntemiyle PVDF elyaflarına sokmak nispeten zordur (Focarete ve diğ. 2018).

Bu çalışmada, kompozit PVDF/GO membranını hazırlamak için kolay bir üretim yöntemini rapor ediyoruz. Grafen oksit sentezlenmiş poliviniliden florür (PVDF) elektrospinning yöntemiyle hazırlanmasını ve bu hazırlanan nanokompozitin sulu ortamda tekstil boyar madde adsorpsiyonu için yeni bir adsorban malzeme olarak kullanımını araştırılmasını içermektedir. Elektrospun PVDF/GO lifli membran ilk olarak yaygın elektrospinning teknolojisi ile hazırlanır, Hazırlanan çözeltilerin elektro-dönüşü, 18 kV voltaj, 9 cm mesafe ve 0.3 mL/saat akış hızında gerçekleştirilmiştir. PVDF-GO yapılı nanofiberlerin iyi elektriksel iletkenlik özelliği sayesinde grafen bazlı PVDF membranının içindeki güçlü ara yüzey etkileşimi hakkında fikir yürütmemizi sağladı. Bu nedenle, PVDF daha yüksek elektrik çıktısına sahip GO dolgulu PVDF nanokompozit üretmeyi hedefledik (Barstugan ve diğ. 2019). Bu yeni adsorban malzeme geniş bir pH aralığı (2.0 – 10.0), sıcaklık (20°C, 25°C, 30°C ve 35°C) ve konsantrasyonda (20mg/L, 30mg/L, 40mg/L, 50mg/L, 60mg/L) Reaktif Blue 220 boyarmaddesi ile adsorpsiyon ve kinetiğe etkisi araştırılmıştır.

Sürekli devir işlemi yapan bir filtrasyon sisteminde kullanıldığında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılabilirken kesikli sistemde daha kısa sürelerde adsorpsiyon gerçekleşmesi beklenmektedir. Kesikli sistemde Grafen katkılı PVDF membranlarının mekanik dayanımının ve çevresel stabilitesinin yüksek olması membranda karakteristik özelliklerinde az miktarda kayıp olmasına ve ardışık desorpsiyon/adsorpsiyon döngüsünde kullanılmasını mümkün kılar. PVDF membranlarının bu özelliklerinden dolayı atık su arıtma sistemlerinde ve su iyileştirme çalışmalarında yeni bir adsorban malzeme olarak kullanılabilirliği varsayılmaktadır.

Sonuç olarak üç izoterm metodu da incelenerek nanofiber PVDF/GO membranı, Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Bu da nanofiber PVDF/GO membranının umut verici bir adsorbanı olduğunu doğrulamaktadır.

## 2. LİTERATÜR BİLGİSİ

Gelişen dünya şartlarında temiz su kaynağına erişim her geçen gün daha da büyük bir problem haline gelmektedir. Nüfus artışı ile birlikte su tüketimi de artmaktadır. Sanayi'nin gelişmesi ve organik madde, boya, ağır metal iyonları ve tarım ilaçlarının kanalizasyon sularına karışması çevresel tehdit oluşturmaktadır. 2017 yılı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre 2,1 milyar insan temiz su kaynaklarına ve içme suyuna erişemedi ve 360 bin çocuk olmak üzere 1,6 milyon insan her yıl su kirliliği nedeniyle ölmektedir (WHO 2017).

Gıda, tekstil, kozmetik, kâğıt, deri ve boya gibi birçok endüstride devrim yaratan ilk sentetik boyaları William Perkin, 1865 yılında hazırlamıştır. Bu sentetik boyaların kullanılmaya başlanmasıyla ve farklı sektörlerde yaygınlaşması ile birlikte en önemli endüstriyel su kirleticisi haline gelmiştir. Tekstil, baskı, ilaç, plastik ve gıda endüstrisinde kullanım sahibi olan azo grubu sağlığa zararlı bir boyarmadde olması ve atık sulara karışarak suda yaşayan canlılara zararlı olmasından dolayı atık su arıtma yöntemleri üzerine çalışmalar yapılmıştır (Sharma ve diğ. 2011).

Sentetik boya üretimin dünyada %50-70'ini kapsayan güneş ışığı veya biyolojik olarak bozunmayan azo boyarmaddelerin arıtılması hakkında çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşikler kanserojenik ve mutajenik özelliğinin yanında az miktardaki konsantrasyonlarda bile ışığın nüfus etmesini engelleyerek plankton fotosentezi için suda oksijen dengesizliğine neden olabilir (Gong ve diğ. 2013).

Atık sulardaki boyarmadde kirliliğinin giderilmesinde kullanılacak ayırma yöntemleri arasında en yaygın kullanılan yöntemler, filtrasyon, flokülasyon-pıhtılaştırma, sedimantasyon, fotodegradasyon, kimyasal oksidasyon, biyolojik degradasyon, damıtma ve adsorpsiyondur. Ayırma işlemlerinde adsorpsiyon ve filtrasyonun genellikle seçilmesindeki nedenlerden bazıları daha az maliyet, kolay işlenebilirlik, geri dönüştürülebilir, iyi yüzey alanı gibi özellikleri sebebiyle boyarmadde arıtımında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon verimliliğinin yüksek olduğu polimer yapılı membranlar, yüksek yüzey alanı, kolay modifikasyon

gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon yöntemleri içerisinde en sık kullanılan membranlardan biridir.

Adsorpsiyon ve filtrasyonda membranın türü sistemin verimliliğini ve özelliklerini etkiler. Polimer membranların hazırlanmasında sinterleme, döküm, katman katman biriktirme ıslak eğirme, üfleme eğirme, uzama ve faz inversiyonu, polimer yaygın olarak kullanılan tekniklerdir (Abbasipour ve diğ. 2017).

Polimer membranların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip farklı yapılarda üretimi için son yıllarda kullanılan elektro-eğirme tekniği kullanılmaktadır. Elektrospinning, gözeneklerinin büyük ve spesifik yüzey alanlı bir membran hazırlama yöntemi olarak kullanılabilecek eşsiz bir teknolojidir (Ahmed ve diğ. 2015).

Elektrospinning metoduyla hazırlanan bu yapılar genellikle kullanılan polimer yapısına bağlı olarak çapları nanometre ile mikrometre boyutlarındaki liflerin üst üste örtüşmesi ile meydana gelmektedir. Termal olarak indüklenen faz inversiyonu ve daldırma çökeltmesi gibi yaygın yöntemlerden hazırlanan membranlardan farklı olarak, elektro-eğirme ile elde edilen membran bağlı gözenekleri sağlar ve bu nedenle adsorbanlar membrana kolayca girer. Bu özelliklerden dolayı biyomoleküllerin saflaştırılması, biyomolekül tanıma ve gaz algılama, kontrollü ilaç salınımı, doku mühendisliği, enerji dönüşümü kataliz çevresel iyileştirme ve enerji depolamaya kadar çeşitli alanlarda kullanım sunar (Liao ve diğ. 2018); (Guo ve diğ. 2020); (Yu ve diğ. 2019); (Kumar ve Sundaramurthy 2014).

Lifler adsorpsiyon kabiliyeti gösteriyorsa veya membranda başka bir adsorban mevcutsa, membran atık su arıtımında da kullanılabilir (Lloyd ve diğ. 1991); (Matsuyama ve diğ. 2003); (Bottino ve diğ. 1991); (Munari ve diğ. 1983); (Liao ve diğ. 2018).

Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen poli(viniliden florür) (PVDF) son yıllarda, esneklik, düşük sertlik, yüksek mekanik sağlamlık ve düşük sıcaklıklarda basit işleme gibi özellikleri sebebiyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu özellik malzemenin içsel polar olmayan karakteristiğinden kaynaklanmaktadır ve



bu nedenle PVDF membranı mükemmel yağ adsorpsiyon kabiliyetine sahiptir (Liao ve diğ. 2013); (Yang ve diğ. 2011); (Liu ve diğ. 2016).

Atık su arıtım çalışmalarında boyarmadde adsorpsiyonu için PVDF membranlarının uygulanmasında çalışmalar farklı kombinasyonlarla hala devam etmektedir. Bununla birlikte, organik boyalara karşı adsorpsiyon yeteneği nispeten küçüktür. Kompozit PVDF nanoliflerini hazırlamak için diğ. hidrofilik parçacıkların tanıtılması, lifli zarın hidrofilikliğini iyileştirmenin alternatif bir yoludur (Liu ve diğ. 2010).

Spesifik olarak, eğer bu partiküller organik boyalara karşı adsorpsiyon kabiliyetine sahipse, atık sudan organik boyaları uzaklaştırmak için kompozit PVDF nanolifi kullanılabilir. Bu liflerin özelliklerini iyileştirmede farklı nano yapılar ve aktif maddelerin kaplanması ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu basit ve etkili strateji, nanotüpler, grafen, nanopartiküller, biyomoleküller, metal oksitler ve polimerler vb. az bir miktarının nanolife yeni yakalama yetenekleri kazandırmasına izin verir (Focarete ve diğ. 2018).

Tian ve arkadaşları, 2011 yılında bakır, civa ve kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmada, bir selüloz elektrospinning ile üretilen membran kullanmıştır (Tian ve diğ. 2011).

Gopi ve arkadaşları, 2018 'de bir PVDF/Kitosan hibrit ESM 'nin gram başına 72 mg karmin indigo boyası adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemiştir (Gopi ve diğ. 2018).

Feng ve arkadaşları, 2017 yılında bakır, kadmiyum ve demir iyonları yakalamak için poliakrilonitril ve selüloz membranlar kullandığını bildirdi (Feng ve diğ. 2018).

Grafen olarak bilinen tek katmanlı grafit, olağanüstü termal, elektriksel ve mekaniksel özelliklerinin yanında yüzey alanının geniş olması nedeniyle son yıllarda bilimsel olarak ilgi çekmiştir. Grafen, polimerlerin bahsedilen özelliklerini geliştirilmesi için ideal bir nanofiber malzeme olarak kabul edilmiştir (Geim ve Novoselov 2009); (Park ve Ruoff 2009).

Grafen oksit (GO), doğal grafitten (NG) oksidasyon-redüksiyon yöntemiyle grafen' in hazırlanmasında ara ürün olarak, GO trombositleri 'nin kenarında birçok oksijen içeren gruba sahiptir (Zhu ve diğ. 2012). GO trombositleri düzleminde iken, epoksi grubu veya kusurlarının varlığı nedeniyle sp<sup>3</sup> hibridizasyonu durumunda olan bazı karbon atomlarının yanı sıra, karbon atomlarının çoğu hala sp<sup>2</sup> hibridizasyonu durumundadır (Zhang ve diğ. 2015).

Özel yapı özellikleri, GO' ya organik boyalarla güçlü etkileşim sağlar. Bir yandan GO, moleküllerinde aromatik yapıya sahip boyalarla  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi gösterebilir (Dong ve diğ. 2014). Öte yandan GO, sulu durumda negatif yük sergiler ve katyonik boyalarla elektrostatik etkileşim gösterir (Ramesha ve diğ. 2011). Ayrıca, GO trombositlerinde bol miktarda oksijen içeren gruplar, amino, hidroksi ve diğer gruplara sahip organik boyalarla hidrojen bağı etkileşimi sergileyebilir (Yan ve diğ. 2015). Ek olarak, GO ayrıca mükemmel hidrofilitik sergiler (You ve diğ. 2018). Bu nedenle GO 'nun organik boyaları atık sudan uzaklaştırmak için mükemmel bir adsorban olduğu düşünülmektedir. GO 'nun mükemmel adsorpsiyon kabiliyeti göz önüne alındığında, GO içeren adsorbanları hazırlamak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu malzemelere adsorpsiyon kabiliyeti kazandırmak veya adsorpsiyon verimliliğini arttırmak için yüksek gözenekliliği ve yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle, kompozit GO' in selüloz ve kitosan gibi diğer malzemelerle üretilmesi araştırmacıların çok daha fazla ilgisini çekmektedir (Wei ve diğ. 2017); (Zheng ve diğ. 2015); (Yu ve diğ. 2017).

GO tabanlı aerogellerin yapısal ve/veya mekanik stabilitesini geliştirmek için, GO trombositleri arasında fiziksel ve/veya kimyasal çapraz bağlama yapısını oluşturan yöntemler önerilmiştir. Çapraz bağlama yapısı, katmanlı çift hidroksitler gibi partiküller eklenerek, resol, poli(akrilik asit), polivinil alkol vb. gibi polimerler eklenerek veya diğer malzemelerle reaksiyona girerek elde edilmiştir (Dong ve diğ. 2014); (Qian ve diğ. 2014); (Ha ve diğ. 2015);(Debnath ve diğ. 2017).

Bugüne kadar, GO aerogel (Chen ve diğ. 2017); (Dai ve diğ. 2016); (Wei ve diğ. 2017); (Yu ve diğ. 2017); (Fang ve Chen 2014), GO hidrojel (Dai ve diğ. 2018) ve GO membran (You ve diğ. 2018); (Chu ve diğ. 2017) gibi çeşitli GO bazlı adsorbanlar, geliştirildi.

Diğer bir strateji olarak GO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, kalsiyum, aljinat, halloysit nanotüpler, vb. gibi nanoparçacıklardan oluşan kompozit adsorbanların üretilmesidir. Üçüncü strateji GO 'nun diğer aerogellere, membranlara ve/veya hidrojellere tanıtılmasıdır (Minitha ve diğ. 2018); (Wu ve diğ. 2013); (Li ve diğ. 2013); (Zeng ve diğ. 2017); (Wei ve diğ. 2017); (Chu ve diğ. 2017); (Liu ve diğ. 2015); (Cheng ve diğ. 2015).

Huang ve arkadaşları, nano ölçekli grafit trombositler içeren elektro-eğirme yöntemiyle PVDF kompozit liflerini hazırladı (Huang ve diğ. 2017).

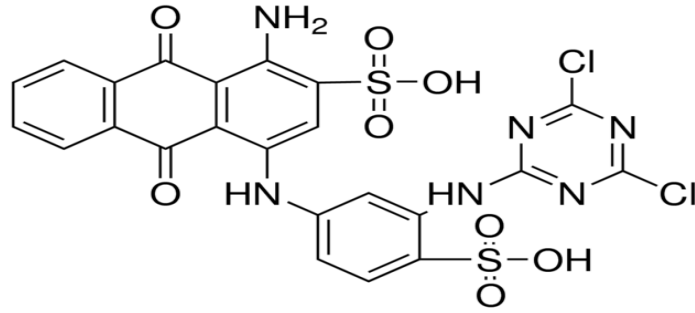
Jang ve arkadaşları, PVDF/GO kompozit liflerini ürettiler ve membranın mükemmel bir antifouling özelliği sergilediğini ve atık su arıtımında kullanılabileceğini buldular. Bununla birlikte, organik boyalara karşı adsorpsiyon yeteneği bildirilmemiştir. Ayrıca, solüsyondaki GO konsantrasyonunun oldukça küçük olduğunu belirtmekte fayda var. Ultrasonikasyon iyi bilinen bir teknolojidir ve hâlihazırda çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Enerji, ultrason dalgasının yayılmasıyla moleküllerin titreşimi yoluyla malzemeler arasında aktarılır (Jang ve diğ.2015); (Roberto ve diğ. 2005).

Bu nedenle ultrason, malzemelerin mikro yapısını uyarlamak veya farklı malzemeler arasında kimyasal reaksiyon oluşumunu indüklemek için kullanılabilir. Örneğin, birçok araştırma, ultrasonikasyonun, işleme prosedürleri sırasında polimer matrisinde nanodolgu maddelerinin dağılmasını kolaylaştırdığını göstermiştir (He ve diğ. 2006); (Zhan ve diğ. 2011). Ultrasonik kaviteasyon, sıvı durumda gaz kabarcığının oluşumu, büyümesi ve çökmesi ile ilgili yaygın bir olgudur (Shchukin ve diğ. 2011). Bu işlemlerde sıvıdaki yerel basınç büyük ölçüde artar ve aynı zamanda sıcaklık da artar. Sıvıda nanopartiküller varsa, yeterli enerji elde edecekler ve hareketlilik büyük ölçüde artırılabilir. Son araştırmalar, ultrasonikasyonun nanopartiküllerin diğer substratlar üzerine yapışmasını veya adsorpsiyonunu desteklediğini göstermiştir (Gao, Hu, ve Li 2012); (Zha ve diğ. 2016).

### 3. TEORİK BİLGİ

#### 3.1 Reaktif Boyarmadde

Reaktif boyalar genellikle pamuk gibi selülozik lifleri renklendirmek için kullanılır (Jiraratananon ve diğ. 2000). Reaktif boyalar, düşük fiksasyon oranlarına sahiptir ve bu nedenle, diğer boya türleri ile karşılaştırıldığında, çıkış suyunda en yüksek kayba sahiptir (All ve diğ. 2006). ve reaktif boyalarla boyama genellikle ciddi çevresel sorunlara neden olur (Jiraratananon ve diğ. 2000).



Şekil 3.1: Reaktif Blue 220 (Sigma Aldrich 2022)

#### 3.2 Tekstil Sektöründe Atık Su

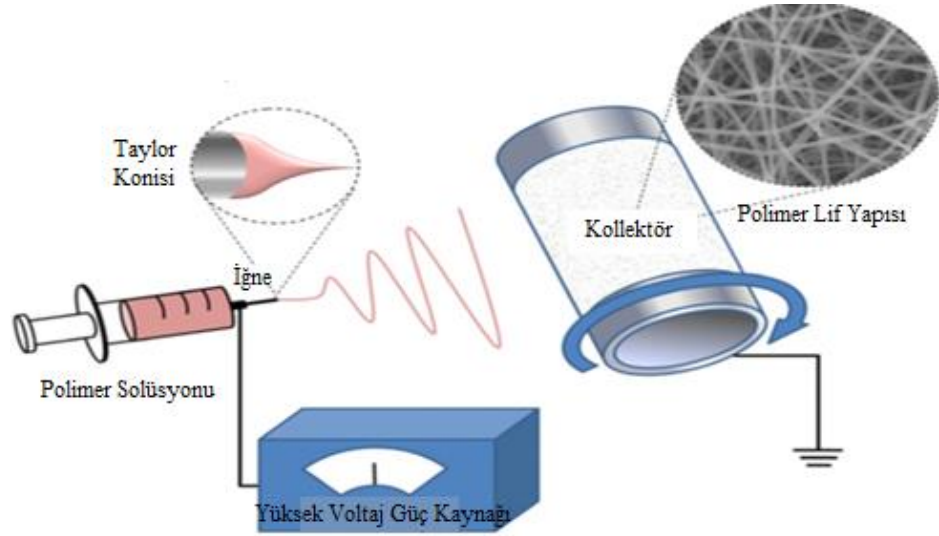
Dünya nüfusu giderek artmakta ve çevre üzerinde önemli miktarda stres yaratmaktadır. Su, insanların hayatta kalması ve insan faaliyetleri için önemli bir faktör olmaya devam edecek. Bu, özellikle dünyanın sanayileşmiş bölgelerinde geçerlidir. Şu anda, suyun yaklaşık %50'si haneler tarafından, diğer %50'si ise endüstriyel ve tarımsal faaliyetler için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, artan nüfusla birlikte, endüstriler için atık sularının bir kısmını geri kazanmaları ve yeniden kullanmaları veya kapanma ihtimaliyle karşı karşıya kalmaları yönünde baskı olacaktır. Bunun nedeni, artan su ve atık su maliyetlerinin birleşik baskıları ve deşarj edilen atık suyun artan düzenleyici gereksinimleridir (Mittal ve Gupta 1995).

Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık sudan rengin uzaklaştırılması zahmetli bir iştir. Islak kumaş endüstrileri, haşıl sökme, yıkama, ağartma, mercerize, boyama, baskı ve terbiye gibi tüm işleme operasyonlarında yüksek su tüketimi nedeniyle atık su üretmekten sorumludur ve bu endüstrilerden gelen arıtılmamış atık su, ciddi çevresel kaygılar doğurur (Holkar ve diğ. 2016). Bu sektördeki endüstrilerin çoğu, biyolojik olarak parçalanamayan, ısıya, ışığa, oksitleyici maddelere karşı kararlı ve dolayısıyla renk açması zor olan sentetik boyalar kullanır. Azo boyalar, bu endüstriler tarafından tüketilen sentetik boyaların en büyük sınıfını oluşturur (Puvaneswari ve diğ. 2006).

### 3.3 Elektrospinning Methodu

Elektro-eğirme, ince lifler üretmek için elektrostatik kuvvetleri kullanan benzersiz bir yaklaşımdır. Elektrostatik çöktürücüler ve pestisit püskürtücüler, elektro eğirme tekniğine benzer şekilde çalışan iyi bilinen uygulamalardan bazılarıdır. Elektrostatik kuvvetlerin kullanıldığı lif üretimi, ince lifler oluşturma potansiyeli nedeniyle göz kamaştırıcı ve dikkat çekmiştir. Elektrospun lifleri küçük gözenek boyutuna ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Ayrıca, üç boyutlu yapılar üretmek için etkili bir şekilde ele alınabilecek elektrospun fiberlerde oldukça büyük statik yükler olduğuna dair kanıtlar vardır (Deitzel ve diğ. 1999).

Tekstil ve elyaf bilimi ile ilgili bilimsel literatürde, çapları 100 nm–500 nm aralığında olan elyaflar genellikle nano elyaf olarak adlandırılır. Elektro eğirme işleminin avantajları, teknik basitliği ve kolay uyarlanabilirliğidir. Elektrospinning için kullanılan aparatın yapımı basittir, pozitif veya negatif polariteye sahip yüksek voltajlı bir elektrik kaynağından, çözeltiyi şırınga veya pipetten düzeye taşımak için kılcal damarlara veya tüplere sahip bir şırınga pompası ve alüminyum gibi iletken bir kollektörden oluşur. Toplayıcı, düz bir levha, döner tambur, vb. gibi gereksinimlere göre herhangi bir şekilde yapılabilir. Elektro-eğirme işleminin bir şeması Şekil 3.2 'de gösterilmektedir (Reneker ve Chun 1996).



Şekil 3.2: Elektro-eğirme işlemi (Rim ve diğ. 2013).

Döndürülmesi gereken polimer çözeltisi veya eriyik, kılcal borunun ucunda asılı bir polimer damlası oluşturmak için bir şırınga pompasından geçirilir. Daldırılmış bir elektrot aracılığıyla şırınga içindeki polimer çözeltisine yüksek voltaj potansiyeli uygulanır, böylece polimer çözeltisine serbest yükler indüklenir. Bu yüklü iyonlar, uygulanan elektrik alanına tepki olarak zıt kutuplu elektrota doğru hareket eder, böylece çekme kuvvetlerini polimer sıvısına aktarır (Reneker ve Chun 1996). Kılcal borunun ucunda, asılı yarı küresel polimer damlası, bir elektrik alanının varlığında koni benzeri bir çıkıntı alır ve uygulanan potansiyel, sıvının yüzey gerilimini aşmak için gereken kritik bir değere ulaştığında, koninin ucundan bir sıvı jeti püskürtülür.

Organik çözücülerdeki ve polimerlerdeki yük taşıyıcıların çoğu daha düşük hareketliliğe sahiptir ve bu nedenle yükün, ancak yeterli zaman verilirse sıvı içinde daha uzun mesafeler boyunca hareket etmesi beklenir. Koniden başlatıldıktan sonra, jet kaotik bir hareket veya bükülme kararsızlığına uğrar ve alan, yüklü lifleri toplayan zıt yüklü toplayıcıya doğru yönlendirilir (Yarin ve diğ. 2001). Jet atmosferde hareket ederken solvent buharlaşarak toplama cihazında kuru bir lif bırakır. Düşük viskoziteli çözümler için jet damlacıklara ayrılırken, yüksek viskoziteli çözümler için toplayıcıya fiber jetler olarak gider (Zhang ve diğ. 2007).

### **3.3.1 Polimerik Nanoliflerin Eğirilmesi**

Nanoliflerin elektrospınlenmesine ilişkin araştırma faaliyetleri, farklı polimerik çözeltilerden ve eriyiklerden mikron altı aralığındaki liflerin eğrilmesinde başarılı olmuştur. Polimerik nanonolifler hakkında birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen literatürde elektrospinning işleminin elektro hidrodinamiği hakkında az sayıda çalışma vardır. Yüksek iletkenlik, yüksek kimyasal direnç ve yüksek gerilme mukavemeti gibi çekici kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip polimerler, elektro-eğirme işlemi ile ultra ince liflere eğrilmiştir. Bunların filtrasyon, optik lifler, ilaç dağıtım sistemi, doku gibi alanlarda uygulama potansiyeli iskeleler ve koruyucu tekstiller incelendi (Zhang ve diğ. 2007); (Gibson ve diğ. 2001).

### **3.3.2 Polimerik Nanoliflerin Yapısı Ve Morfolojisi**

Son zamanlarda, nanolifler, gelişmiş malzemelerin geliştirilmesine olanak tanıyan belirgin mikro ve nano yapısal özellikleri nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Daha da önemlisi, yüksek yüzey alanı, küçük gözenek boyutu ve üç boyutlu yapıların üretilebilmesi nanoliflere olan ilgiyi artırmıştır. Elektro eğirme sürecini anlamak için bir süredir nanoliflerin yapısını ve morfolojisini proses parametrelerinin ve malzeme özelliklerinin bir fonksiyonu olarak karakterize etmek için bazı eş zamanlı çabalar olmuştur (Gibson ve diğ. 2001).

Elektro-eğirme işlemi ile nanoliflerin üretimi, hem elektrostatik kuvvetlerden hem de polimerin viskoelastik davranışından etkilenir. Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilecek liflerin yapısını ve özelliklerini belirleyen birçok etken vardır. Bunlar, uygulanan voltaj, eğirme ortamı, çözelti besleme hızı, iğne ucu toplama mesafesi, çözelti konsantrasyonu, yüzey gerilimi, iletkenlik viskozite ve çözücü buharın basıncı gibi parametrelerdir. Nano yapıları liflerin özelliklerini karakterize etmede proses parametreleri ve malzeme parametreleri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Subbiah ve diğ. 2004).

### 3.3.3 Nanoliflerin Uygulamaları

Nanomalzemeler, kataliz, filtrasyon, nanokompozitler, nanolifli yapılar, doku iskeleleri, ilaç dağıtım sistemleri, koruyucu tekstiller, hidrojen için depolama hücreleri gibi belirli alanlarda uygulama için gerekli olan gelişmiş özellikleri nedeniyle bugünlerde küresel malzeme araştırmalarının dikkatini çekmektedir (Subbiah ve diğ. 2004).

### 3.3.4 Poli(vinilden Florür) Nanolifler

Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen poli(viniliden florür) son yıllarda, esneklik, düşük sertlik, yüksek mekanik sağlamlık ve düşük sıcaklıklarda basit işleme gibi özellikleri sebebiyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu özellik malzemenin içsel polar olmayan karakteristiğinden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle PVDF membranı mükemmel yağ adsorpsiyon kabiliyetine sahiptir (Liao ve diğ. 2013); (Yang ve diğ. 2011); (Liu ve diğ. 2016). PVDF ile yapılan çalışmaların geliştirilebilmesi için farklı nanolif oluşturularak atık su giderimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bununla birlikte, organik boyalara karşı adsorpsiyon yeteneği nispeten küçüktür. Kompozit PVDF nanoliflerini hazırlamak için diğer hidrofilik parçacıkların tanıtılması, lifli zarın hidrofilikliğini iyileştirmenin alternatif bir yoludur (Liu ve diğ. 2010).

Spesifik olarak, eğer bu partiküller organik boyalara karşı adsorpsiyon kabiliyetine sahipse, atık sudan organik boyaları uzaklaştırmak için kompozit PVDF nanolifi kullanılabilir. Elektro-eğirme ile elde edilen liflerin işlevselleştirilmesi için nano yapıların veya diğer aktif maddelerin dâhil edilmesiyle kaplanmasıdır. Bu basit ve etkili strateji, nanotüpler, grafen, nanopartiküller, biyomoleküller, metal oksitler ve polimerler vb. az bir miktarının nanolife yeni yakalama yetenekleri kazandırmasına izin verir ( Focarete ve diğ. 2018 ).



### 3.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi maliyetinin düşük ve verinin iyi olması sebebiyle özellikle atık su arıtımında ve çevresel iyileştirmelerde en yaygın kullanılan yöntemlerden olan bir ayırma işlemidir (Wang ve Guo 2020).

Adsorpsiyon yöntemi, adsorban malzeme ile tutunması istenen başka bir malzemenin adsorbana aktarıldığı bir yüzey işlemidir. Son zamanlarda adsorpsiyon yönteminin teknolojiyle gelişmesi ile yüksek verimli, düşük maliyetli, uygulanabilirliği basit ve doğa dostu olması sebebiyle genellikle su arıtımında kullanılmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmaları kimyasal, fiziksel ve iyon değişimi içermektedir. Kimyasal adsorpsiyonun temelinde kimyasal bağlar Van Der Waals kuvveti ile bağlanır. Adsorpsiyon mekanizmasını bilmek adsorpsiyon sistem tasarımı için oldukça önemlidir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulabilmek için adsorpsiyon izoterm modelleri gereklidir. (Wang ve Guo 2020).

#### 3.4.1 İzoterm Modellerinin Sınıflandırılması

Dengede olan adsorpsiyon miktarını konsantrasyonun sıvı fazdaki denge adsorban miktarı ile katı fazdaki belirli sıcaklıktaki ilişkiye izoterm denir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon mekanizması gibi adsorpsiyon bilgileri ile denge adsorpsiyon miktarını izoterm ile modelleyebilir ve adsorbanların özelliklerini araştırmada kullanabiliriz.

Bu bölümde temel izotermelerin ana başlıklar altında değerlendirilmesi incelenecektir. İzotermeler fiziksel anlamlarına ve teorik türevlerine göre ampirik izoterm modelleri, kimyasal adsorpsiyon modelleri ve fiziksel adsorpsiyon modelleri anlamlarına göre sınıflandırılmıştır. Henry, Freundlich, Sips ve Toth modelleri gibi ampirik izotermeler ampirik izoterm kategorisi altında çalışmalar yapmıştır. Bu izotermeler belirli fiziksel anlamdan yoksun olarak sınıflandırılır.

Potansiyel teorisine dayalı izoterm modellerini Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli ve Dubinin – Astakhov İzoterm Modeli olarak sınıflandırabiliriz. Genellikle yarı deneysel, gözenekli maddelerin adsorpsiyon modellemesi için

kullanılan izoterm modeldir. Kimyasal ve fiziksel izotermeler belirli fiziksel anlama sahip teorik modellerdir. Kimyasal izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon sürecini, fiziksel izoterm modeli ise çok tabakalı adsorpsiyon işlemini belirleyebilir (Wang ve Guo 2020).

**Tablo 3.1:** Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sınıflandırma	Modelin Adı	Model Denklemi	Denklem
<b>Adsorpsiyon İzoterm Ampirik Modelleri</b>	Doğrusal Henry Yasası)	$q_e = K \cdot C_e$	(3.1)
	Freundlich İzoterm	$q_e = K_f C_f^{1/5}$	(3.4)
	Redlich-Peterson İzoterm Modeli	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g}$	(3.14)
	Sips İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{ns}}{1 + K_S C_e^{ns}}$	(3.15)
<b>Potansiyel Teorisine Dayalı İzoterm Modelleri</b>	Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli	$q_e = q_m D - R e^{-K_{DR} \varepsilon^2}$	(3.16)
	Dubinin – Astakhov İzoterm Modeli	$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e}$	(3.17)
		$\theta_e = e^{\left[ -\left( \frac{c}{B_{DA}} \right)^{n_{DA}} \right]}$	(3.18)
		$q_e = q_{mD} - A e^{\left[ -\left( \frac{c}{B_{DA}} \right)^{n_{DA}} \right]}$	(3.19)
<b>Kimyasal İzoterm Modelleri</b>	Langmuir İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(3.20)
	Volmer İzoterm Modeli	$b_V C_e = \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} e^{\frac{\theta_e}{1 - \theta_e}}$	(3.26)
<b>Fiziksel İzoterm Modelleri</b>	BET İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_{mBET} K_{BET1} C_e}{(1 - K_{BET2} C_e)[1 - K_{BET2} C_e + K_{BET1} C_e]}$	(3.27)
	Aranovich İzoterm Modeli	$q_e = \frac{q_{mA} C_A \frac{C_e}{C_{SA}}}{\sqrt{\left(1 - \frac{C_e}{C_{SA}}\right) \left(1 + C_A \frac{C_e}{C_{SA}}\right)}}$	(3.28)

### 3.4.2 Ampirik İzoterm Modelleri

#### 3.4.2.1 Doğrusal Model İzotermi

Doğrusal model ya da Henry Yasası olarak adlandırdığımız denklem (3.1) 'de gösterilmektedir.

$$q_e = K \cdot C_e \quad (3.1)$$

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

Katı, sıvı fazlar arasında bulunan adsorbanların dağılımını göstermek için doğrusal izoterm modeli, kullanılmıştır (Guo ve diğ. 2019). Doğrusal modelin çıkarılması aşağıdaki gibi açıklanmaktadır. Denklem (3.2) ve (3.3) 'te Langmuir teorisine dayalı adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı gösterilmektedir.

$$r_a = k_a (1 - \theta) C_t \quad (3.2)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (3.3)$$

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

#### 3.4.2.2 Freundlich İzotermi

Doğrusal olmayan adsorpsiyon modelini Freundlich modeli temsil etmektedir (Freundlich 1899). Sıklıkla adsorpsiyonda kullanılan izotermlerden biridir. Denklem (3.4) ve (3.5) 'te gösterildiği gibi lineer ve lineer olmayan Freundlich modelinin formları yer almaktadır.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$

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

Denklem (3.4) 'teki lineer model formundaki denklemi doğrusal olmayan Freundlich modelini kullanarak regresyon analizi ile çözümlenebilir. Denklem (3.5) ise  $\log q_e$  ile  $\log C_e$  arasında grafik çizerek kolayca çözülebilir. Doğrusallaştırma süreci ile yayılan hatalar, hatalı tahminlerde bulunan parametrelere yol açabilirler (Guo ve Wang 2019). Bu bölümde bahsedilen parametreler hesaplanırken doğrusal olmayan yöntemler denenebilir (Freundlich 1899). Freundlich modellemesinde fiziksel anlamı bulunmayan ampirik bir denklem olduğunu kabul edilmiştir. Literatürde birçok makalede hetero yüzeyler üzerindeki çok katlı adsorpsiyonu açıklarken Freundlich izotermi kullanılmaktadır (Wang ve diğ. 2017); (Zaheer ve diğ. 2019).

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı denklem (3.2) ve (3.3) ile açıklanan adsorpsiyonun denge hali ( $r_a = r_d$ ) denklem (3.4) ve (3.7) ile gösterilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/5} \quad (3.4)$$

$$\frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = \frac{k_e}{k_d} C_e = b(q) C_e \quad (3.7)$$

Denklem (3.8) 'de 1947' yılında Halsey ve Taylor, Freundlich modelini Langmuir izoterminden türeterek elde etmişlerdir (Halsey ve Taylor 1947).

$$b(q) = A_0 e^{\frac{q}{RT}} \quad (3.8)$$

$$q = q_{mL} \ln \theta \quad (3.9)$$

Denklem (3.9) da ifade edilen  $q$  (mg/g), adsorbe edilen miktardır. Burada  $q_{mL}$  (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir,  $A_0$  sabittir. Denklem (3.7), (3.8) ve (3.9) 'un değiştirilmesi ile verim:

$$\frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = A_0 e^{\frac{q}{RT}} C_e \quad (3.10)$$

$$\ln \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = \ln A_0 C_e - \frac{q_{mL}}{RT} \ln \theta_e \quad (3.11)$$

$\theta_e = 0,5$  olduğunda , denklem (3.11) ve (3.12):

$$\theta_e = A_0 \frac{RT}{q_{mL}} C_e \frac{RT}{q_{mL}} \quad (3.12)$$

$$K_F = q_m A_0 \frac{RT}{q_{mL}} \quad \text{ve } n = q_{mL}/RT \quad (3.13)$$

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

### 3.4.2.3 Redlich–Peterson (R–P) izotermi

R-P modeli, homojen veya heterojen adsorpsiyon süreçlerinde sıklıkla uygulanan Langmuir ve Freundlich modellerinin ampirik bir hibrit modelidir. R–P izoterm modeli Denklem (3.14) ile açıklanabilir (Redlich ve Peterson 1959).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g} \quad (3.14)$$

$K_{RP}$  (L/g) ve  $\alpha_{RP}$  ( $L^g/mg^g$ ) sabit olduğunda,  $0 = g \leq 1$ . Denklem (3.14) 'den görebiliriz.

### 3.4.2.4 Sips Modeli

Sips modeli, Langmuir ve Freundlich modellerini tek paydada buluşturan hibrit bir izoterm modelidir. Tek tabakalı adsorpsiyon işlemi için ideal 3 parametrelilik izoterm modeli olarak kabul edilir. Bu modelde homojen veya heterojen sistemler tanımlanabilir. Sips izoterm modeli denklem (3.15) ile sunulmaktadır.

$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (3.15)$$

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

### 3.4.3 Potansiyel Teorisine Dayalı İzoterm Modelleri

#### 3.4.3.1 Dubinin-Radushkevich (D-R) model

Ampirik bir izoterm olan Dubinin-Radushkevich modeli, buharın katılar üzerindeki adsorpsiyonunu göstermek için kullanılan bir modeldir. D-R modeli, Polanyi 'nin teorisine göre geliştirilmiştir. Adsorbandaki gözeneklerin dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği varsayımına göre doğrusal olmayan D-R modeli denklem (3.16) ve (3.17) 'deki şekilde sunulur:

$$q_e = q_{mD-R} - R e^{-K_{D-R} \varepsilon^2} \quad (3.16)$$

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e} \quad (3.17)$$

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

### 3.4.4 Kimyasal İzoterm Modelleri

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

#### 3.4.4.1 Langmuir Modeli

En yaygın olarak uygulanan Langmuir izotermi, gaz-katı adsorpsiyonunu temsil edecek şekilde geliştirildi (Langmuir 1916). Doğrusal olmayan ve doğrusal Langmuir modelleri denklem (3.20) gibi sunulur:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.20)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3.21)$$

burada  $K_L$  (L/mg) adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının oranıdır,  $q_m$  (mg/g) Langmuir modeli tarafından tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. Denklem 3.20 doğrusal olmayan regresyon yöntemi ile çözülmüştür.  $C_e/q_e$  'ye karşı  $C_e$  'nin çizilmesi, lineerleştirilmiş Langmuir modelini denklem (3.21) 'de gösterilmektedir. Langmuir modeli 4 form ile doğrusallaştırılabilir.

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m K_L} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m q_e} = q_m - \left( \frac{1}{K_L} \right) \left( \frac{q_e}{C_e} \right) \quad (3.22)$$

Doğrusallaştırılmış Langmuir modelinin diğer biçimleri yanı sıra doğrusallaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması denklem (3.22) 'de tartışıldı (Guo ve Wang 2019). Doğrusallaştırma yöntemleri içerisinde denklem (3.21) 'de gösterildiği gibi Langmuir-1 denklemi doğrusal olmayan yöntemle benzer yüksek tahminlerde bulunabilir. Langmuir sabitleri lineerizasyon metoduyla %40' a kadar hatalı ve taraflı tahminler çıkarabiliyordu (Guo ve Wang 2019).

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

Langmuir izotermi için doğrusal olmayan yöntem aşağıdaki bölümde verilmektedir. Denklem (3.23) 'de, ayırma faktörünü ( $R_L$ ) hesaplamayı önerdi (Weber ve Chakravorti 1974).

$$R_L = \left( \frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (3.23)$$

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

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

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

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı Denklem (3.2) ve (3.3) ile açıklanmıştır.

Adsorpsiyon dengesinde  $C_t$  ve  $\theta$ , denge adsorban konsantrasyonu  $C_e$  ve denge kapsama hızı  $\theta_e$  ile değiştirilir ve adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşittir:

$$r_a = r_D \quad (3.24)$$

Eşzamanlı Denklemler (3.2), (3.3), (3.24) verim:

$$\theta_e = \frac{k_a C_e}{k_a C_t + k_d} \quad (3.25)$$

$\theta_e$ ,  $q_e$  ve  $q_m$ 'nin oranıdır.  $K_L = k_a / k_d$  tanımı gereği, Denklem (3.25) 'e dönüşür. Langmuir modelinin standart formudur. Bu nedenle Langmuir modeli, tek tabakalı homojen adsorpsiyonun denge durumunu tanımlar.  $r_a$ ,  $(1 - \theta)$  ve  $C_t$  ile doğru orantılıdır.  $r_b$  sadece  $\theta$  ile doğru orantılıdır.  $\theta_e$ , tüm adsorpsiyon sisteminin kapsama oranını temsil eder, bu nedenle "homojen" terimi, makroskopik homojen adsorpsiyon anlamına gelir. Çoğu adsorpsiyon işlemi için, adsorban malzemeler makroskopik görünümde homojendir ve çözelti çalkalama ile homojendir. Bu nedenle, adsorban materyaller (mikroplastikler, doğal kaynaklardan gelen aktif karbonlar, modifiye mineral vb.) mikroskopta düzensiz şekillere ve düzgün olmayan yüzeylere sahip olsalar bile, adsorpsiyon Langmuir izotermi ile de gösterilebilir (Guo ve Wang 2019).

Adsorbanın içindeki yüzeyler ve gözeneklerdeki tek tabakalı adsorpsiyon da Langmuir modeli ile modellenebilir. Bu, difüzyon hız kontrol adımı iken, denge



verilerinin Langmuir izotermiyle yeterince temsil edilebileceği sonuçlarını açıklamaya yardımcı olabilir (Langmuir 1916).

#### 3.4.4.2 Volmer İzoterm Modeli

Volmer modeli, adsorban moleküllerinin adsorbanların yüzeyleri üzerinde hareket edebileceğini ve adsorbanlar arasındaki etkileşimlerin ihmal edilebilir olduğunu varsayan, dağıtılmış tek katmanlı bir adsorpsiyon modelidir. Denklem (3.26) 'da gösterilmektedir (Volmer 1925).

$$b_V C_e = \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} e^{\frac{\theta_e}{1 - \theta_e}} \quad (3.26)$$

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

#### 3.4.5 Fiziksel İzoterm Modelleri

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

##### 3.4.5.1 BET Modeli

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

Bu, teorik birçok katmanlı fiziksel adsorpsiyon modelidir. Gözenekli malzemelerin belirli alanları ve gözenek boyutu dağılımını hesaplamak için uygulanmıştır BET izotermine temel varsayımları, adsorpsiyonun çok katmanlı homojen adsorpsiyon olduğu, ilk katmandaki adsorpsiyon enerjisinin diğer katmanlardan farklı olduğu ve her katman için adsorpsiyon hızının desorpsiyon

hızına eşit olduğudur. , BET modelinin sıvı-katı sistemlerdeki uygulamasını sunmuştur (Ebadi, Soltan ve Khudiev 2009).

### **3.4.5.2 Aranovich Modeli**

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

Aranovich izoterminin temel varsayımları, adsorbanın yüzeylerinin düz ve homojen olduğu, sadece “en yakın komşuların” etkileştiği ve desorpsiyon enerjisinin katman sayısına bağlı olduğudur. Bu model, yanıl etkileşimlerin dikkate alınmamasından ve adsorbandaki boşlukların yasaklanmasından kaynaklanan sorunu çözebilir (Aranovich 1992).

## 4. MATERYAL VE METHOD

### 4.1 MATERYAL

#### 4.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışma kapsamında Poli(vinilden)florür/ GO nanofiber malzeme Konya Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN tarafından hazırlanmıştır. Hidroklorik Asit (HCl), Sodyum hidroksit (NaOH), Everzol Blue BB (Everlight Chemical Industrial Corp.) ve saf su kullanılmıştır.

#### 4.1.2 Kullanılan Cihazlar

Adsorpsiyon çalışmaları için Ultraviyole–Görünür Bölge Spektrometresi Shimadzu UV-1800 Spektrometre marka model cihaz kullanılmıştır. Yapılan çalışmada pH değerleri HI-2221 Calibration Check pH Bench Meter marka model pH metre ile ölçülürken tartım işlemleri hassas terazi ile yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde ortam sıcaklığını ayarlamak için WiseCircu WCR sirkülatörlü su banyosu ve IKA RO 15 model hızı ayarlanabilir çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Shimadzu UV-1800 Spektrometre



Şekil 4.2: HI-2221 Calibration Check pH Bench Meter



Şekil 4.3: WiseCircu WCR



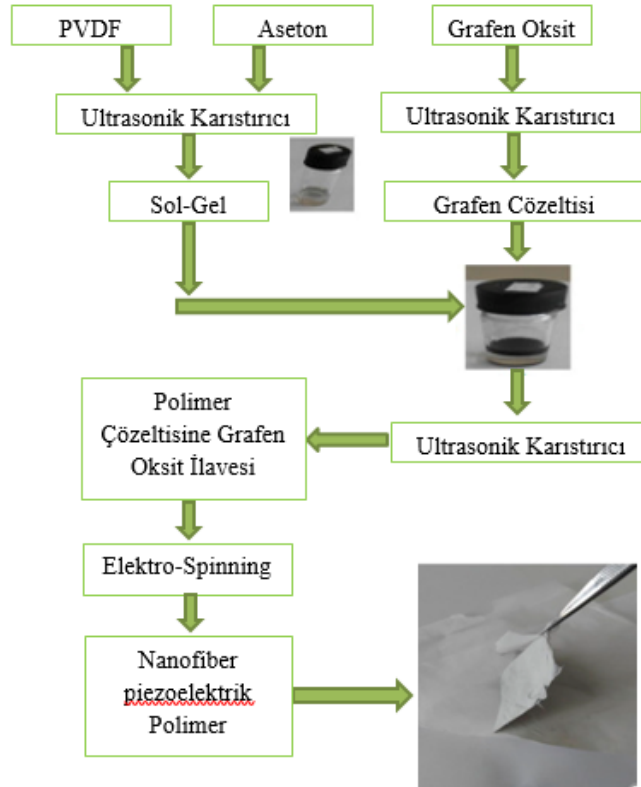
Şekil 4.4: IKA RO 15 Çoklu Manyetik Karıştırıcı

## 4.2 METHOD

### 4.2.1 PVDF/GO Nanofiber Polimer Eldesi

Elektro eğirme işlemleri için çalışma kapsamında PVDF çözeltisi kullanılacaktır. PVDF miktarı şeffaf ve homojen bir polimer çözeltisi elde edilene PVDF çözeltisinin piezoelektrik özelliğini geliştirmek için polimerik matrise sentezlenen GO nanoparçacıkları eklendi. Çözelti, ultrasonik karıştırıcıda 1800 rpm hızında 20 dakika süreyle hazırlandı. Bu solüsyonların hazırlanması Şekil 4.4 'de gösterilmektedir.

PVDF ve %1 grafen birleştirildi ve elektro-eğirme kullanılarak kompozit nanolifler üretildi. Hazırlanan çözeltilerin elektro-dönüşü, 18 kV voltaj, 9 cm mesafe ve 0,3 mL/saat akış hızında gerçekleştirilmiştir. Elektropun, alüminyum folyo üzerine işlenmiştir (Barstugan R., Barstugan M. ve Özyaytekin 2019).



Şekil 4.4: Nanofiber piezoelektrik malzeme üretim süreci

## 4.2.2 Adsorpsiyon Yöntemi

Reaktif Blue 220 boya PVDF/GO' ya karşı adsorpsiyon yeteneği sistematik olarak araştırıldı. Öncelikle RB220 boyarmaddesi 1g/L olacak şekilde saf su ile stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerden 10 ila 60 g/L aralığında çözelti örnekleri hazırlandı.



Şekil 4.5: Farklı Konsantrasyonlardaki Adsorpsiyon Çözeltileri

Adsorpsiyon süresinin membranın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmak için farklı gramlarda kesilen kompozit PVDF/GO membranı hazırlanan RB220 çözeltisi (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 g/L) içerisine alınarak erlenlerde 300 rpm dönüş hızında ve 24 °C ortam sıcaklığında çalıştırılan bir manyetik karıştırıcı ile aktarıldı. Konsantrasyonun gelişimi belirli sürelerde 609 nm dalga boyu aralığında bir UV-Vis Spektroskopisi kullanılarak ölçüldü. Benzer şekilde, RB220 konsantrasyonunun kompozit PVDF/GO membranın adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisi de 12 saatlik adsorpsiyon süresinde araştırıldı.

Boyarmadde adsorpsiyonu için boya konsantrasyonu, sıcaklık, sıvı ortam pH'ı, etkileşim gibi birden çok parametre vardır. Bu denemelerde GO katkılı grafen membranlara belirli süre, sıcaklık ve pH aralıklarında değişik parametrelerde maruz bırakıldı.



Şekil 4.6: Farklı pH' larda Hazırlanmış Çözeltilerin Adsorpsiyonu

RB220 Boyarmaddesinin maksimum adsorpsiyonuna karşılık gelen optimal pH'ı belirledikten sonra, uygun adsorban miktarı, konsantrasyon ve sıcaklık parametreleri adsorbans dalga boylarını incelemek için UV-Vis Spektrometrede incelendi.

Adsorpsiyon kapasitesi denklem (4.1)'e göre hesaplanmıştır:

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

$q_t$ , t zamanında adsorpsiyon kapasitesini temsil ederken,  $c_0$  ve  $c_t$ , sırasıyla belirli bir süre (t) adsorbe edilmeden önce ve sonra RB220 çözeltisinin konsantrasyonunu temsil ederken, m ve V, kompozit membranın kütlesini ve RB220 hacmini temsil eder.

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

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

Yüzde adsorpsiyon verimi

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

### 4.2.3 Kinetik Çalışmalar

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki verimini analiz edebilmek için farklı sıcaklıklarda (20°C, 25°C, 30°C ve 35°C) pH, konsantrasyon, zaman gibi parametrelerinde analiz edilmesiyle birlikte t zamanda adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. PVDF/GO nanofiberin adsorpsiyon kinetiği, aşağıda gösterildiği gibi yalancı birinci dereceden adsorpsiyon modeline ve yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon modeline göre analiz edildi. Sözde birinci dereceden adsorpsiyon modeli (Jain ve Sikarwar 2010):

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

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

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

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



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

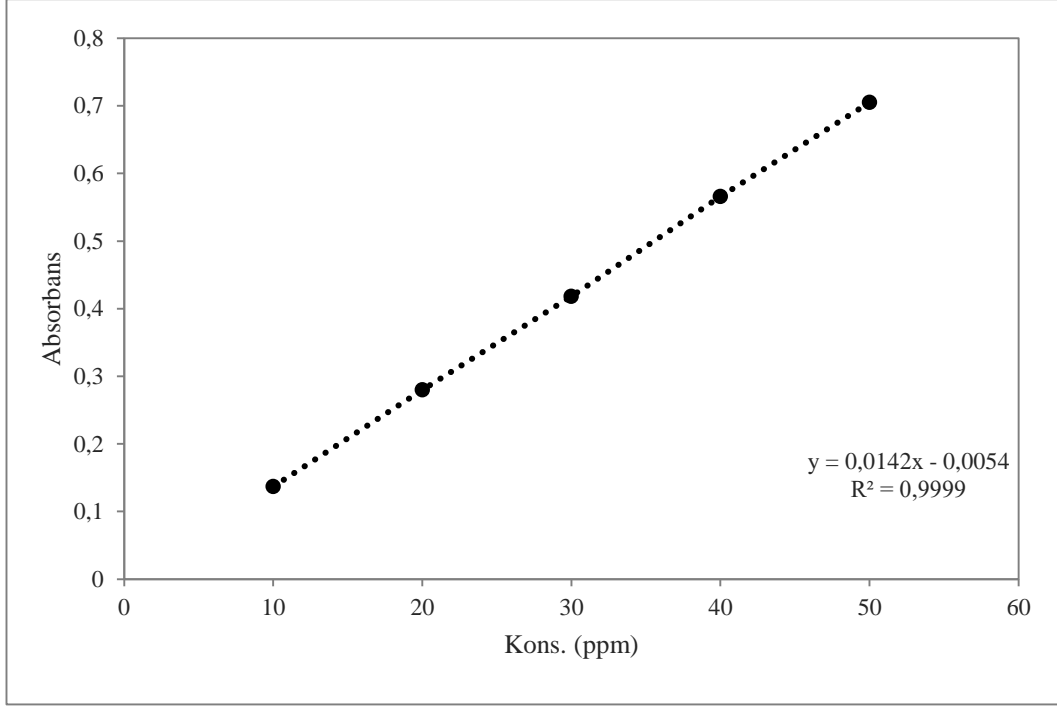
### 5.1 Adsorpsiyon Kapasitesi

RB220 boyarmaddesi 1g/L olacak şekilde saf su ile stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 10 g/L ila 50 g/L aralığında çözelti örnekleri hazırlandı. RB220 Boyarmaddesinin maximum adsorbans dalga boylarını incelemek için bu çözeltiler UV-Vis Spektrometrede Tablo 5.1 'deki gibi ölçüldü.

**Tablo 5.1:** RB220 Boyarmadde Dalga Boyları

RB 220 Çözeltisi	$\lambda$ (nm)	Abs
10 g/L	609	0,142
	227	0,491
20 g/L	609	0,291
	299	0,368
	228	0,935
30 g/L	609	0,424
	299	0,524
	228	1,346
40 g/L	609	0,570
	299	0,701
	228	1,800
50 g/L	609	0,708
	299	0,863
	2228	2,219

Uygun görülen UV-Vis Spektrometrede ölçüm yapılacak dalga boyunun 609 nm olduğuna karar verildi. Bu değerler kullanılarak bir kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Reaktif Blue 220 boyarmaddesinin kalibrasyon grafiği, Şekil 5.1' de belirtilmiştir.



**Şekil 5.1:** Reaktif Blue 220 Kalibrasyon grafiği

Kompozit nanofiber PVDF/GO tarafından RB220' ye doğru adsorpsiyon kabiliyeti ölçüldü ve sonuçlar gösterildi. Şekil 5.1 incelendiğinde R<sup>2</sup> değerinin 1'e yakın olduğu görüldü. Bu durum konsantrasyon miktarı ile adsorpsiyon miktarı arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir.

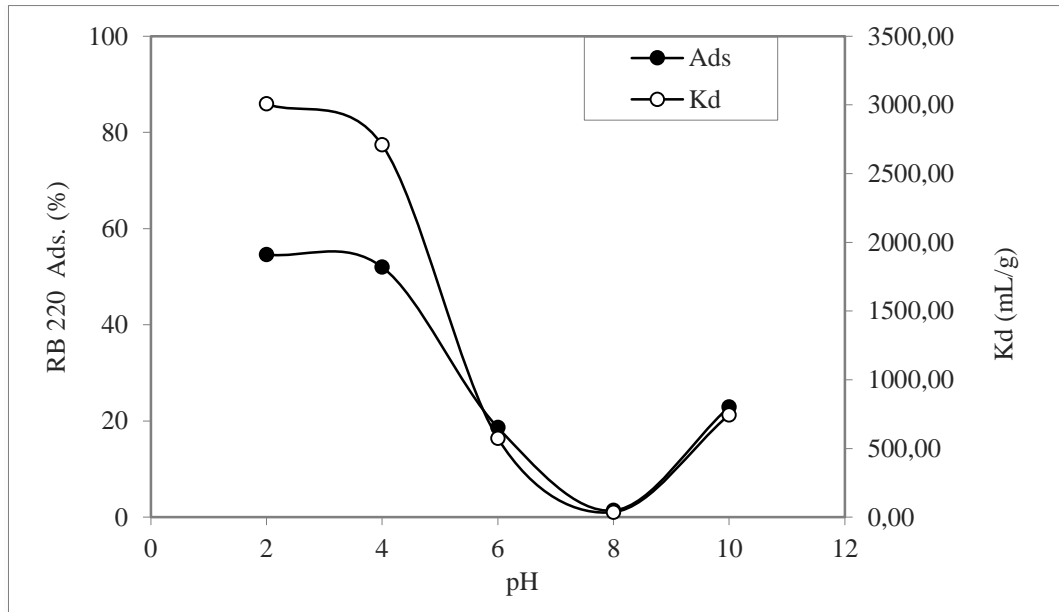
## 5.2 Çözelti pH 'ının Etkisi

Çalışmanın başlangıcında uygun pH'ı bulabilmek için RB 220 boyarmadde çözeltiler, pH 2-10 aralığında ayarlandı. pH'ı ayarlamak için Hidroklorik Asit(HCl) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) kullanıldı. pH'ı ayarlanan RB 220 çözeltileri içerisine 0,004 mg' lık PVDF/GO Nanofiber malzeme kesilerek manyetik karıştırıcıda 24 °C'de 300 rpm hızla karıştırılan 30 g/L konsantrasyonda 2 ila 10 arasındaki farklı pH' larda çözeltilerin içerisine bırakıldı. 2-10 arasındaki pH 'da RB220'nin çıkarılması için deneysel sonuçlar Tablo 5.2' de verilmiştir.

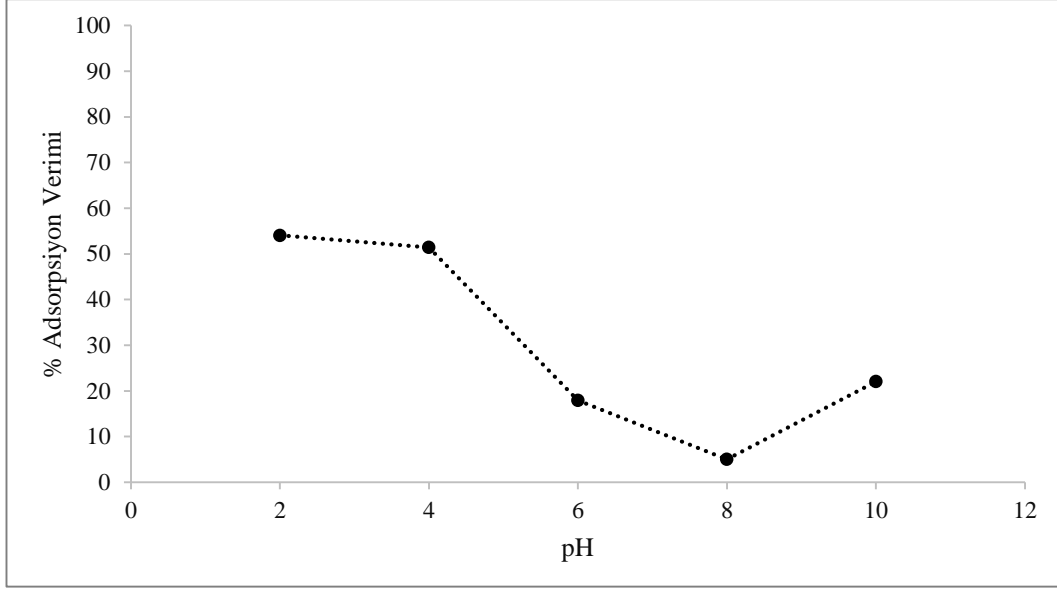
**Tablo 5.2:** RB 220 boyarmaddenin adsorbsiyonunda pH etkisi

Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C <sub>o</sub> (ppm)	Abs (ppm)	C <sub>e</sub> (mmol/L)	C <sub>ads</sub> (mmol/g)	% Ads	K <sub>d</sub> (mL/g)
0,004	24	360	2	30	0,192	13,617	16,382	54,609	3007,813
0,004	24	360	4	30	0,203	14,397	15,602	52,009	2709,36
0,004	24	360	6	30	0,344	24,397	5,6028	18,676	574,1279
0,004	24	360	8	30	0,417	29,574	0,4255	1,418	35,97122
0,004	24	360	10	30	0,326	23,120	6,8794	22,931	743,865

Şekil 5.2. incelendiğinde en yüksek adsorbsiyon miktarının pH 2 'de 16,38 mmol/g ve pH 3 'de 15,6 mmol/g aralıklarında olduğu gözlemlendi. Çözeltinin pH seviyesinin artması ile adsorpsiyon miktarının azaldığı ve alkali ortamda verimin düştüğü gözlemlendi. Çözeltinin pH'ı arttıkça RB220'nin adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı sonucuna varılarak asidik ortamda boyarmadde adsorpsiyonun daha yüksek olduğuna karar verildi.



**Şekil 5.2:** 30 ppm RB 220 boyarmadde, 25°C, 0,004 g PVDF/GO ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği



**Şekil 5.3:** Farklı pH aralıklarında, 25°C, 0,004 g PVDF/GO ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda, 30 ppm RB 220 boyarmaddesinin adsorpsiyonu

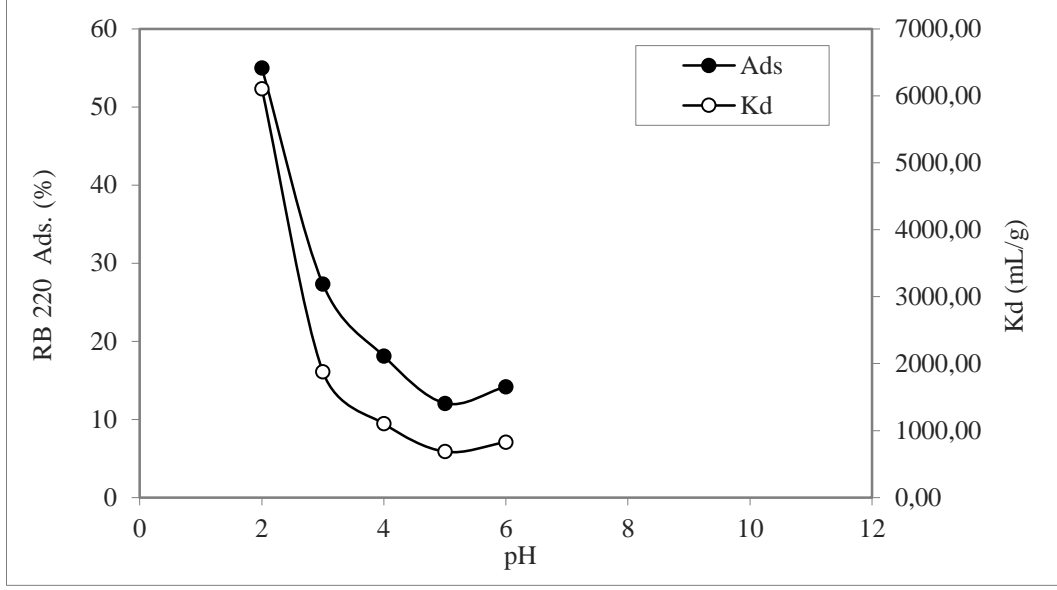
Şekil 5.3 ise pH seviyesinin % adsorpsiyon verimini ifade etmektedir. RB220 boyarmaddenin PVDF/GO ile adsorpsiyon verimi pH 2-10 aralığında sırasıyla %54, %52, %18, %1 ve %22 olarak belirlenmiştir.

Aynı çalışma Tablo 5.3' deki gibi tekrarlanarak 20 g/L konsantrasyonda ve 0,002 g adsorban malzeme kullanılarak uygun görülen pH seviyesine karar verilmiştir.

**Tablo 5.3:** RB 220 boyarmaddenin adsorpsiyonunda pH etkisi

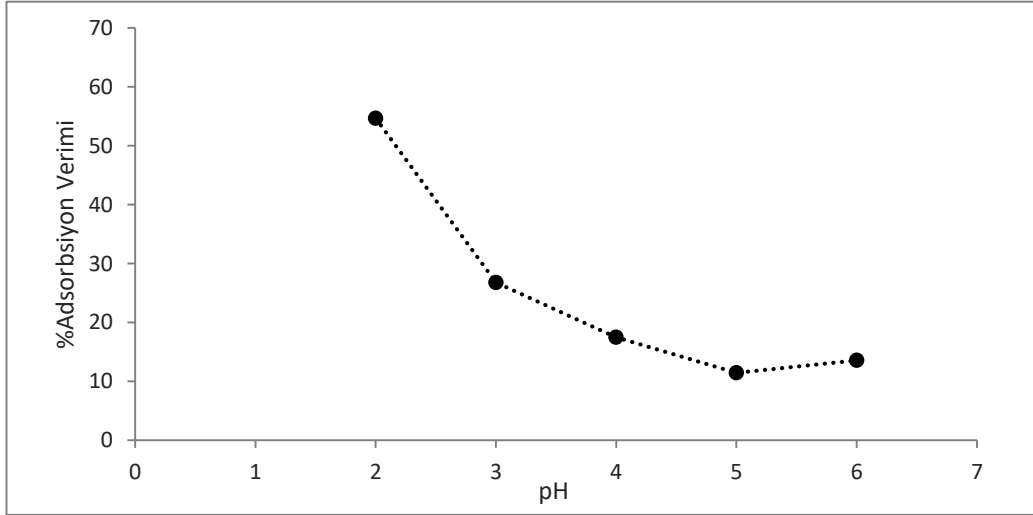
Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C <sub>0</sub> (ppm)	Abs (ppm)	C <sub>e</sub> (mmol/L)	C <sub>ads</sub> (mmol/g)	% Ads	K <sub>d</sub> (mL/g)
0,002	25	360	2	20	0,127	9,007092	10,992	54,964	6102,36
0,002	25	360	3	20	0,205	14,53901	5,4609	27,304	1878,04
0,002	25	360	4	20	0,231	16,38298	3,6170	18,085	1103,89
0,002	25	360	5	20	0,248	17,58865	2,4113	12,056	685,483
0,002	25	360	6	20	0,242	17,16312	2,8368	14,184	826,446

Burada RB 220 'nin PVDF/GO ile pH 2 - 6 aralığında adsorpsiyon sonuçları Şekil 5.4. 'te gösterilmektedir. Adsorpsiyon miktarı pH 2 ile 6 aralığında sırasıyla 10,99 mmol/g, 5,46 mmol/g, 3,62 mmol/g, 2,41 mmol/g ve 2,84 mmol/g olarak gerçekleşmiştir.



**Şekil 5.4:** RB 220 boyarmadde adsorpsiyonu ve dağılım oranı grafiği; 20 ppm RB 220, 25°C, 0,002 g PVDF/GO adsorbantı ve 300 rpm'de 10 mL solüsyonda çözelti pH 'larının etkisi

Şekil 5.4 incelendiğinde farklı pH aralıklarındaki adsorpsiyon miktarının düşük pH 'larda etkili olduğu bulundu. Bunu desteklemek için 0,002 g adsorbant malzeme ile ve 20g/L konsantrasyonda 2 ile 6 arasındaki pH seviyelerindeki gibi incelendi.



**Şekil 5.5:** pH 2-6 aralığındaki 20 ppm RB 220, 25°C, 0,002 g PVDF/GO ve 300 rpm'de 10 mL solüsyonda, % Adsorpsiyon Verimi Grafiği

Çözelti pH 'ının 2 – 4 aralığında olması gerektiğine karar verildi. Ancak pH 2 de PVDF/GO Nanofiber malzeme 'nin eridiği gözlemlendi. Bu sebeple Şekil 5.5 'de % adsorpsiyon verimleri incelendiğinde pH 2-6 aralığında sırasıyla %55, %27, %18, %12, %14 olarak bulunmuş ve en uygun pH 'ın 3 olduğuna karar verilmiştir.

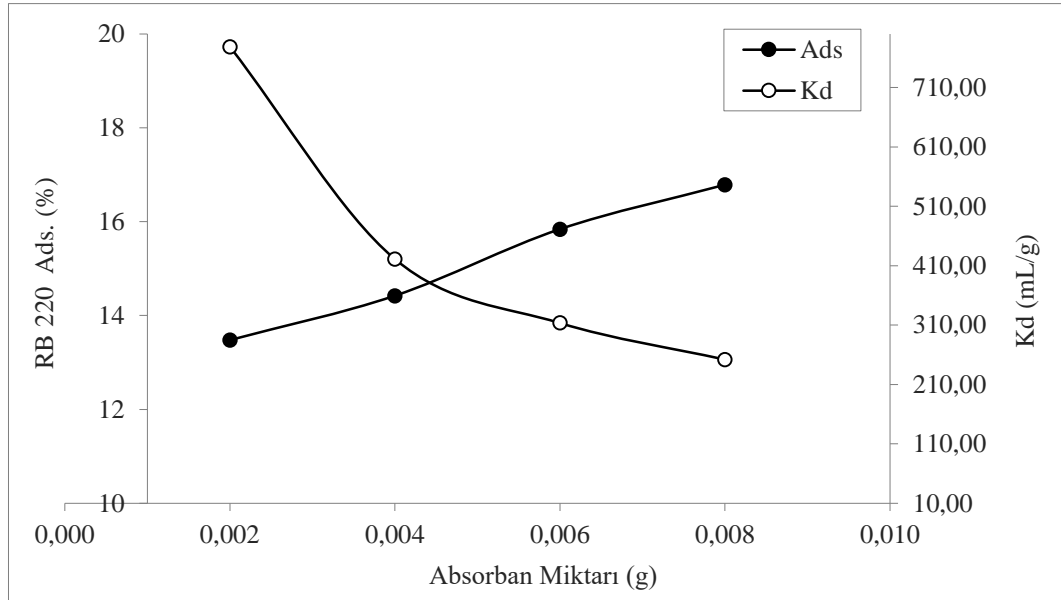
### 5.3 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorpsiyona etki eden diğer bir parametre olan adsorban miktarları Tablo 5.4 'da gösterilmektedir.

**Tablo 5.4:** RB 220 boyarmadde adsorbsiyonunda adsorban maddenin etkisi

Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C <sub>o</sub> (ppm)	Abs (ppm)	C <sub>e</sub> (mmol/L)	C <sub>ads</sub> (mmol/g)	% Ads	K <sub>d</sub> (mL/g)
0,002	24	360	3	30	0,366	25,957	4,0425	13,475	778,688
0,004	24	360	3	30	0,362	25,673	4,3262	14,420	421,270
0,006	24	360	3	30	0,356	25,248	4,7517	15,839	313,670
0,008	24	360	3	30	0,352	24,964	5,0354	16,784	252,130

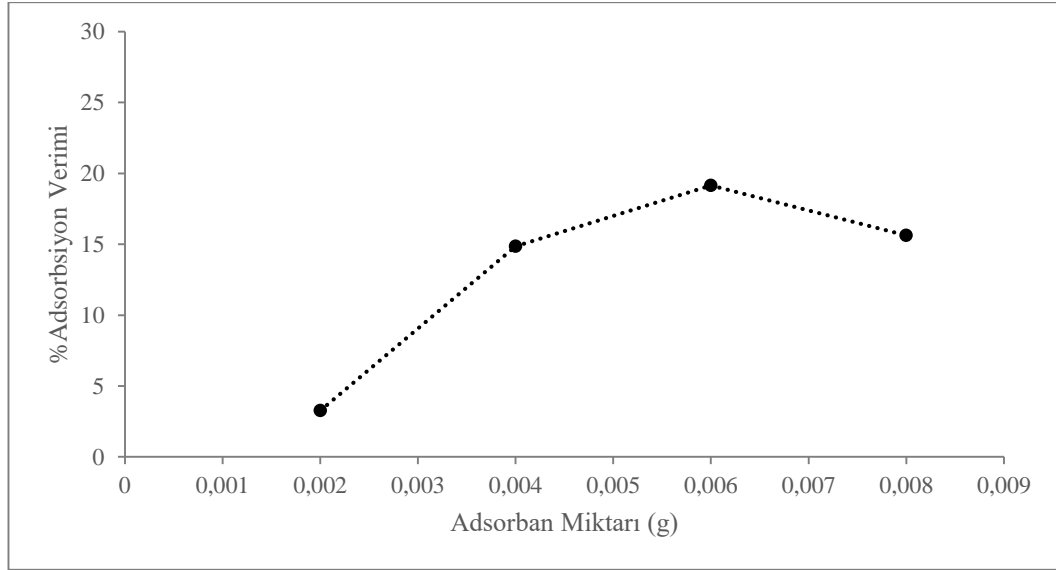
PVDF/GO adsorban malzeme farklı gramlarda (0.002 g, 0.004 g, 0.006 g ve 0.008 g) kesilerek 30 ppm RB 220 çözeltisine pH 3 ve 24°C 'de 300 rpm hızla manyetik karıştırıcıdaki çözelti içerisine ilave edilmiştir. Adsorban miktarının artması ile belirli bir miktara kadar adsorpsiyon miktarında Şekil 5.6 'da ki gibi sırasıyla 4,04 mmol/g, 4,33 mmol/g, 4,75 mmol/g ve 5,035 mmol/g olarak artış gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.6:** Adsorban miktarının adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği; 30 ppm RB 220, pH 3, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda

Şekil 5.7 'de Farklı gramlarda kesilen PVDF/GO adsorban malzemelerdeki % RB 220 boyarmadde adsorpsiyon verimleri gösterilmektedir. 0,002 g, 0,004 g, 0,006 g ve 0,008 g için sırasıyla %adsorpsiyon verimleri %13, %14, %15 ve %16 olarak

belirlenmiştir. Şekil 5.7 'de adsorbans maddenin artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı ve adsorban miktarının 0,006 g için en verimli sonuç olduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.7:** Adsorban miktarının RB 220 ile 30 ppm RB 220, pH 3, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda %Adsorpsiyon verimi grafiği

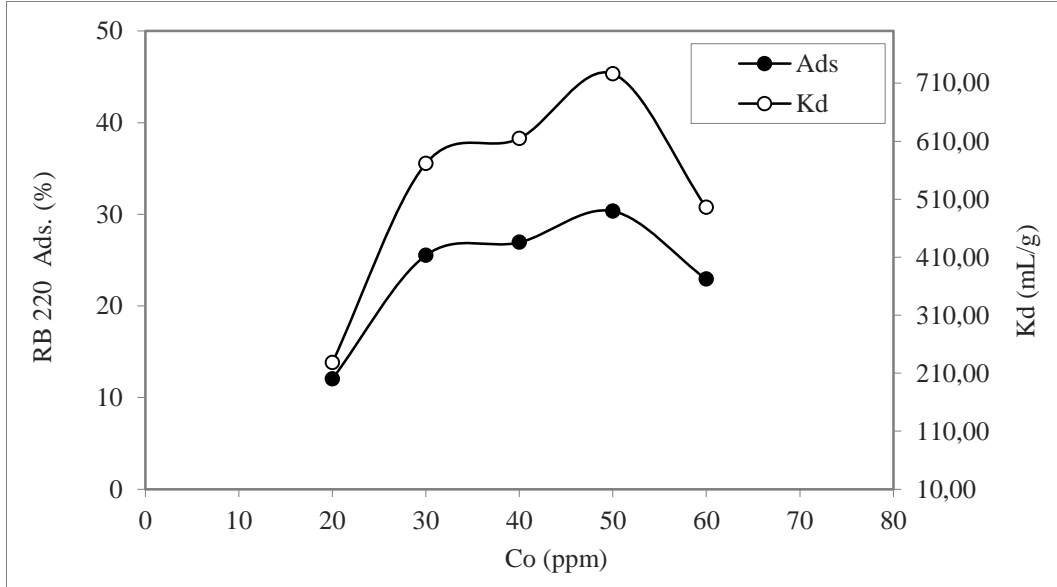
#### 5.4 Boyarmadde Konsantrasyonun Etkisi

Parametreler incelendiğinde uygun koşulların pH 3 ve 0,006 g' da olduğu daha önceki çalışmalarda elde edildi. İdeal konsantrasyona karar verilebilmesi için farklı RB 220 boyarmadde konsantrasyonlarında ( 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm ve 60 ppm) Tablo 5.5 'deki gibi denemeler yapılmıştır.

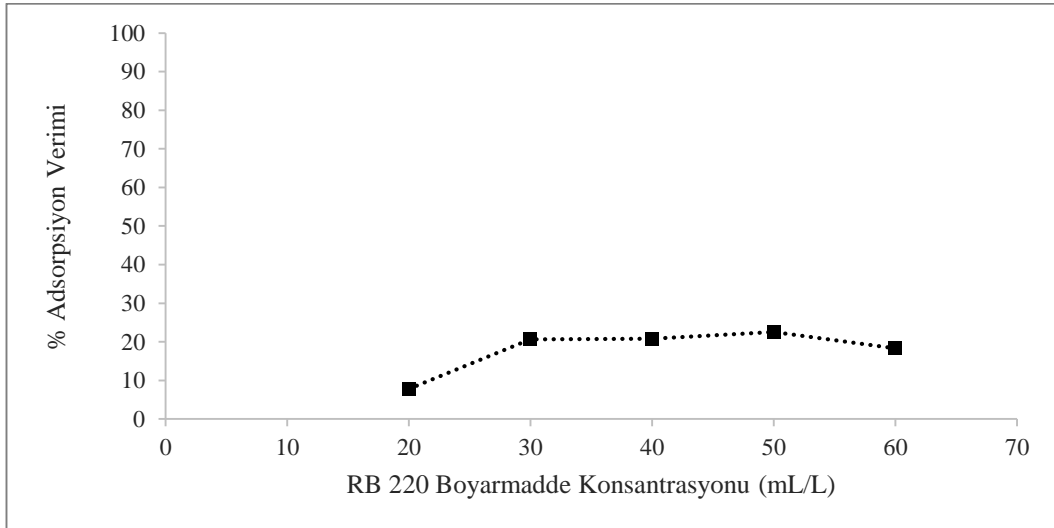
**Tablo 5.5:** RB 220 boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C <sub>o</sub> (ppm)	Abs (ppm)	C <sub>e</sub> (mmol/L)	C <sub>ads</sub> (mmol/g)	% Ads	K <sub>d</sub> (mL/g)
0,006	25	360	3,00	20	0,248	17,588	2,411	12,056	228,4946
0,006	25	360	3,00	30	0,315	22,340	7,659	25,531	571,4286
0,006	25	360	3,00	40	0,412	29,219	10,780	26,950	614,8867
0,006	25	360	3,00	50	0,491	34,822	15,177	30,354	726,4087
0,006	25	360	3,00	60	0,652	46,24113	13,75887	22,93144	495,91

Şekil 5.8 'de pH 3 'teki 0,006 g PVDF/GO adsorban miktarı, 24°C 300 rpm manyetik karıştırıcıda, 10 mL'lik çözelti içerisinde ağzı kapalı bir şekilde farklı konsantrasyonlarda analiz yapıldı. 12 saat süren bu çalışmada 6 saatte adsorpsiyon miktarının yeterli olduğu görüldü ve 6 saatten sonra çözeltinin desorpsiyona geçtiği gözlemlendi. Yapılan çalışma sonucunda farklı konsantrasyonlardaki boyarmadde çözeltileri 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm ve 60 ppm için sırasıyla 2,41 mmol/g, 7,66 mmol /g, 10,78 mmol/g, 15,18 mmol/g ve 13,76 mmol/g olarak bulunmuştur.



**Şekil 5.8:** RB 220 boyarmaddesinin pH 3, 0,006 g PVDF/GO, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda adsorban miktarı ve dağılım oranı grafiği



**Şekil 5.9:** RB 220 boyarmadde konsantrasyonlarındaki 0,006 g PVDF/GO ile pH 3, 25°C ve 300 rpm 'de 10 mL solüsyonda % adsorpsiyon verim grafiği



Şekil 5.9 'da 0,006 g PVDF/GO adsorban malzeme ile RB 220 boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlardaki % adsorpsiyon verim grafiği yer almaktadır. Grafik incelendiğinde konsantrasyon miktarlarının 30 g/L ile 50 g/L 'lik konsantrasyon aralıklarında sırasıyla %25, %27 ve %30 olarak bulunmuştur. En yüksek %30 adsorpsiyon verimi ile 50 g/L konsantrasyonda çalışma yapılmasına karar verilmiştir.

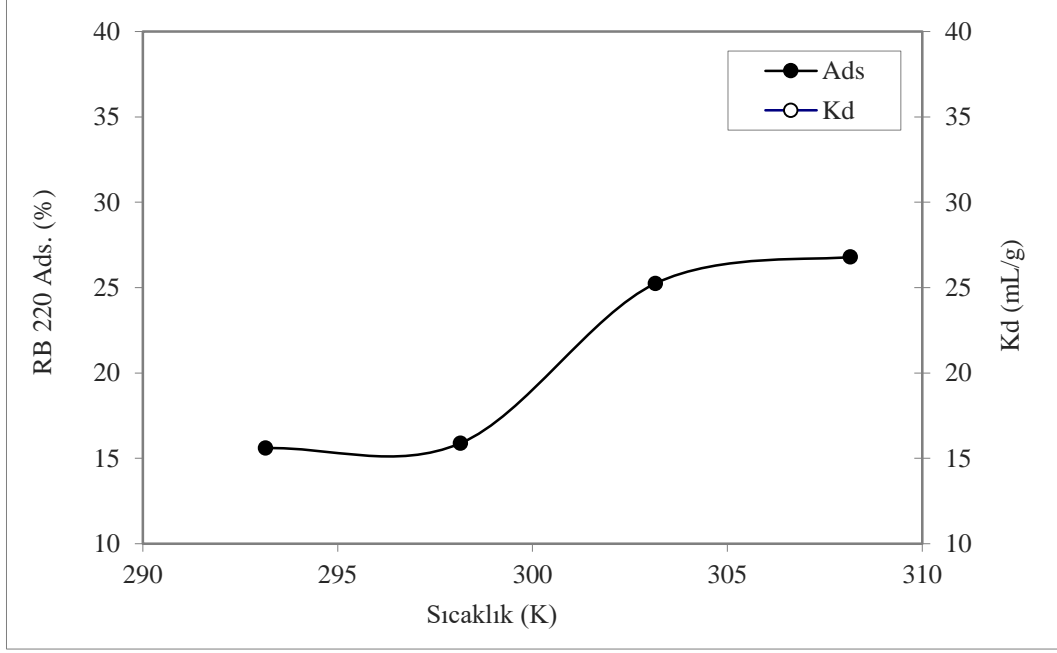
### 5.5 Çözelti Sıcaklığının Adsorpsiyona Etkisi

RB 220 boyarmaddesinin adsorpsiyonu, 20–35 °C aralığında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Tablo 5.6 'da, RB 220 boyarmaddenin PVDF/GO üzerine adsorpsiyonunu göstermektedir. Farklı çözelti sıcaklıklarında 20 °C, 25 °C, 30 °C ve 35 °C 'lerdeki % Ads değerinin sırasıyla % 15,6 , %15,9, % 25,2 ve %26,8 olduğu araştırılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte % Adsorpsiyon değerinin ve dağılım oranı'nın (Kd) de arttığı Tablo 5.6 'da görülmektedir.

**Tablo 5.6:** RB 220 çözeltisinin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon ölçümü

Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C <sub>0</sub> (ppm)	Abs (ppm)	C <sub>e</sub> (mmol/L)	C <sub>ads</sub> (mmol/g)	% Ads	K <sub>d</sub> (mL/g)
0,006	20	360	50	3	0,595	42,19858	7,80141	15,6028	308,1232
0,006	25	360	50	3	0,593	42,05674	7,94326	15,8865	314,7836
0,006	30	360	50	3	0,527	37,37589	12,6241	25,2482	562,9349
0,006	35	360	50	3	0,516	36,59574	13,4042	26,8085	610,4651

Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın tanecik hareketleri endotermik veya ekzotermik adsorpsiyon mekanizmasına sahip olması sıcaklığın artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesini arttıran etmendir. Şekil 5.10 'da boyarmadde çözelti sıcaklığı ile Kd ve adsorpsiyon yüzdesinin değişimini gösterir.



Şekil 5.10: 50 ppm RB 220, pH 3, 0,006 g PVDF/GO ve farklı sıcaklıklarda, 300 rpm hız, 10 mL çözeltideki adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği

## 5.6 Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Fonksiyonların Hesabı

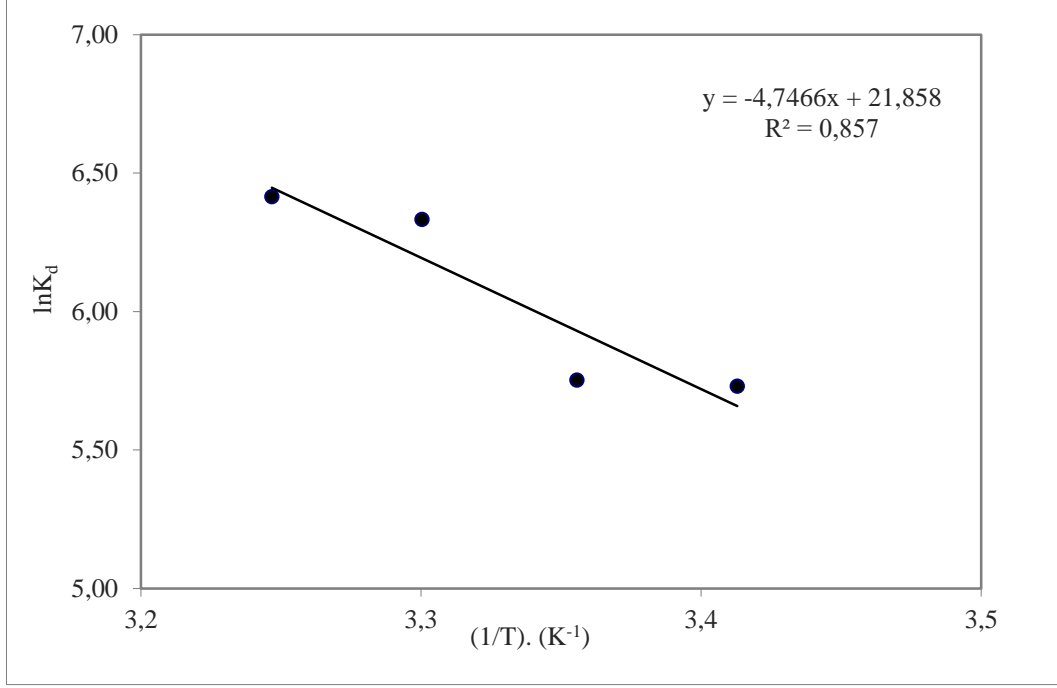
Tepkime hız sabiti (k) sıcaklık ile değişim formülü denklem (5.1) 'deki gibidir.

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

Aktivasyon enerjisinin bulunabilmesi için Şekil 5.11 'de gösterildiği gibi  $\ln K_d$  ve  $1/T$  grafiği çizilmiştir. Doğrunun eğiminden yararlanarak tepkime aktivasyon enerjisi  $E_a = 39,2878$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.7:  $\ln K_d$  ve  $1/T$  tablosu

<b>1/T</b>	0,00341296	0,0033557	0,0033033	0,0032467
<b><math>\ln K_d</math></b>	5,73	5,75	6,33	6,41



Şekil 5.11: lnK değerlerinin 1/T ile değişim grafiği

RB 220 boya adsorpsiyonunun termodinamiğini incelemek için nanofiber, üç ana termodinamik faktör, entalpi ( $\Delta H^\circ$ ), entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve Gibbs içermeyen enerji ( $\Delta G^\circ$ ), aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Konicki ve diğ. 2013).

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

**Tablo 5.8:** PVDF/GO adsorbanın RB 220 adsorpsiyonunda farklı sıcaklıktaki çalışmaların termodinamik değerleri

$\Delta S$ (kJ/mol K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)			
		293 K	298 K	303 K	308 K
0,181727	38,74324	-14,5028	-15,4114	-16,3201	-17,2287

Doğruların eğimi ve kayma değerlerinden  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  değerleri Tablo 5.8 'deki gibi hesaplanmıştır. Tablo 5.8 'de görüldüğü gibi  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değeri pozitif bulunurken  $\Delta G$  değerleri negatif hesaplanmıştır. Sıcaklığın artması ve derişimin azalması ile  $\Delta G$  değerinin negatifliğinin arttığı burada gözükmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşme olasılığının da arttığı ifade edilmektedir.

Derişim arttıkça  $\Delta S$  değerinin düştüğü gözlemlenmektedir.  $\Delta S$  'in pozitif olması, sistemdeki adsorpsiyon sonrası toplam düzensizliğin arttığını yani su

moleküllerine bağlı boyarmadde moleküllerinin serbest kalması ile toplam düzensizliğin artması şeklinde açıklanabilir.

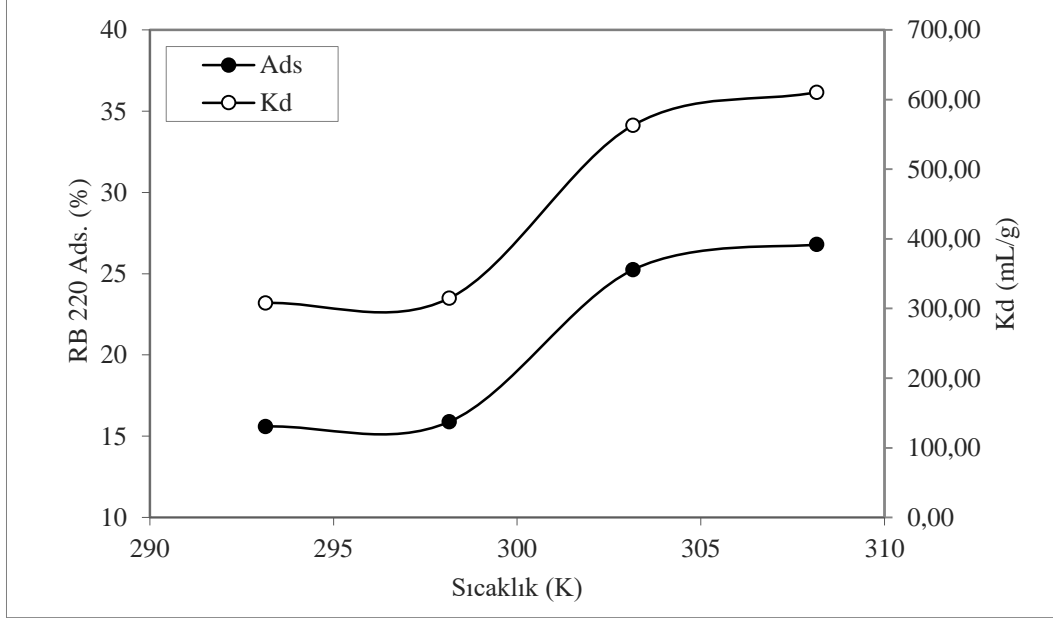
### 5.7 Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisi, 50 ppm RB 220 çözeltisi içerisinde 10 mL alınarak pH 3'de 0,006 g PVDF/GO adsorban ile ve farklı sıcaklıklarda, 300 rpm hız ve 35 °C 'de incelenmiştir. Boyarmadde adsorpsiyonu 5 ile 360 dakika aralığında, zamanın bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen boyarmadde üzerine araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.9 'da gösterilmektedir.

**Tablo 5.9:** RB 220 boyarmadde adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi

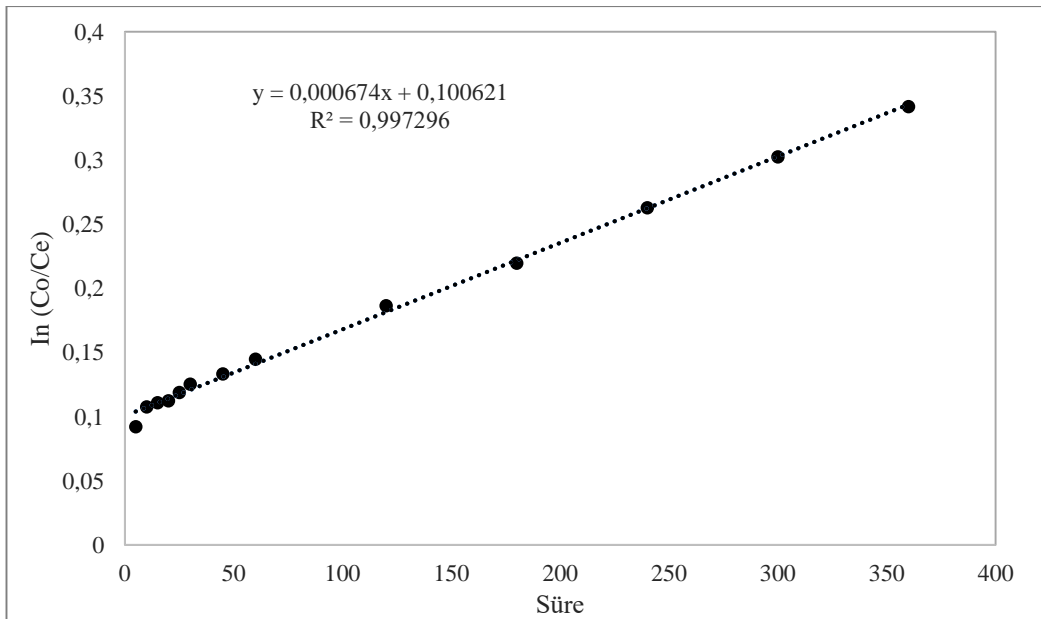
PVDF/ GO Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH	C <sub>o</sub> (ppm)	Abs (ppm)	C <sub>e</sub> (mmol /L)	C <sub>ads</sub> (mmol /g)	% Ads	K <sub>d</sub> (mL/g)	In C <sub>o</sub> /C <sub>e</sub>
0,006	35	5	3	50	0,643	45,603	4,397	8,794	160,705	0,0920
0,006	35	10	3	50	0,633	44,894	5,106	10,213	189,573	0,1077
0,006	35	15	3	50	0,631	44,752	5,248	10,496	195,457	0,1108
0,006	35	20	3	50	0,63	44,681	5,319	10,638	198,413	0,1124
0,006	35	25	3	50	0,626	44,397	5,603	11,206	210,330	0,1188
0,006	35	30	3	50	0,622	44,113	5,887	11,773	222,401	0,1252
0,006	35	45	3	50	0,617	43,759	6,241	12,482	237,709	0,1333
0,006	35	60	3	50	0,61	43,262	6,738	13,475	259,563	0,1447
0,006	35	120	3	50	0,585	41,489	8,511	17,021	341,880	0,1865
0,006	35	180	3	50	0,566	40,142	9,858	19,716	409,305	0,2196
0,006	35	240	3	50	0,542	38,440	11,560	23,121	501,230	0,2629
0,006	35	300	3	50	0,521	36,950	13,050	26,099	588,612	0,3024
0,006	35	360	3	50	0,501	35,532	14,468	28,936	678,643	0,3415

Şekil 5.12 'de boyarmadde için çalkalama süresi ile  $K_d$  ve adsorpsiyon yüzdesinin değişimini gösterir. Şekil 5.12 'de görüldüğü gibi adsorbanın 360 dk 'ya kadar boyarmaddeyi uzaklaştırdığı gözlemlendi.



Şekil 5.12: 50 ppm RB 220, pH 3, 0,006 g PVDF/GO ve 35°C, 300 rpm hız, 10 mL çözeltideki adsorpsiyon ve dağılım oranı grafiği

Bu sonuçlara dayanarak, tüm çalışmalar için 360 dakikalık çalışma süresi seçilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında dağılım oranı ve RB 220 adsorpsiyon yüzdesi sırasıyla 678,643 mL/g ve %28,936 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.13:  $C_o/C_e$  'nin temas süresine etki grafiği

Tablo 5.11 'de yarılanma süresi incelenmiştir. Bu süre hesaplandığında 1030 dakikada adsorpsiyonun yarılandığı gözükmektedir. Ancak yapılan deneylerde 360 dakika boyunca adsorpsiyon çalışması yapılmış olup reaksiyonun daha kısa sürelerde tamamlandığı belirtilmektedir.

**Tablo 5.10:** RB 220 Boyarmadde Yarılanma Süresi

<b>K</b>	6,74E-04 dak-1
<b>t<sub>1/2</sub></b>	1,03E+03 dak

## 5.8 İzoterm Modelleri

### 5.8.1 Langmuir İzotermi

Kompozit PVDF/GO membranın adsorpsiyon davranışını daha iyi anlamak için adsorpsiyon izotermi de araştırıldı. Çözeltideki başlangıç RB 220 konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin kademeli olarak arttığı açıkça görülmektedir. Benzer şekilde, adsorpsiyon davranışı, aşağıda gösterildiği gibi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak ayrıca analiz edilir. Langmuir modeli (Langmuir, 1916):

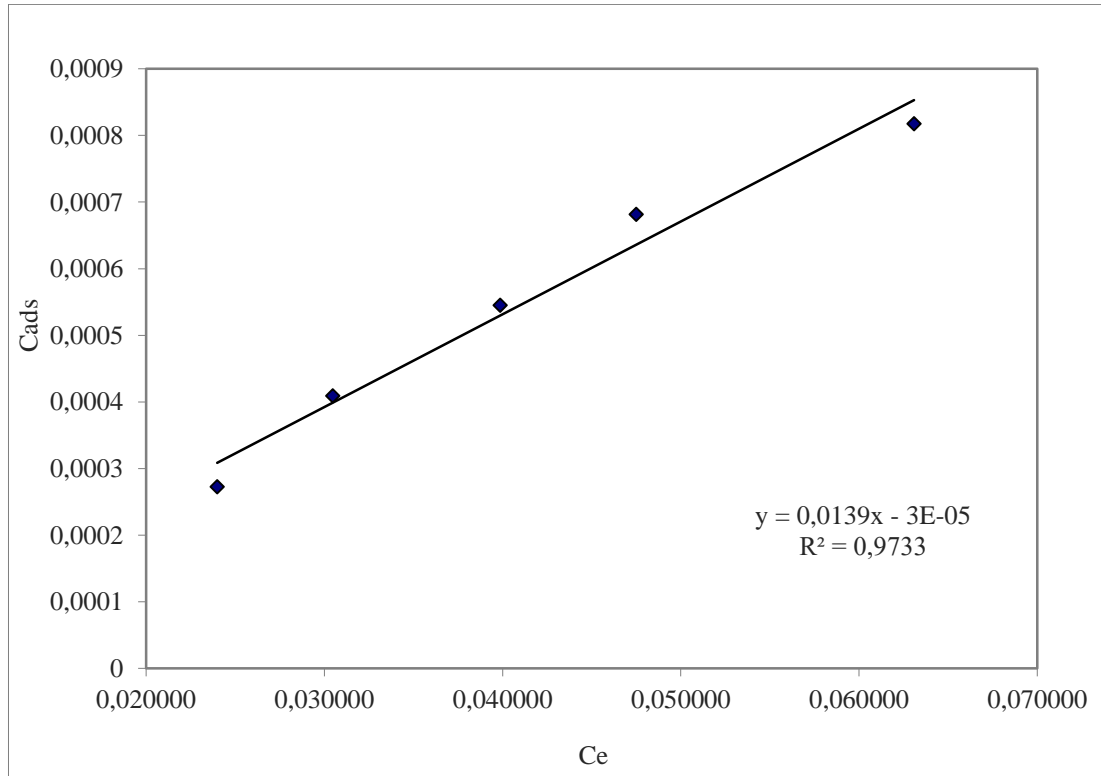
$$\frac{C_e}{C_{ads}} = \frac{1}{Qb} + \frac{C_e}{Q} \quad (5.3)$$

Burada  $C_e$  çözeltideki boyarmaddenin denge konsantrasyonudur.  $C_{ads}$  PVDF/GO adsorblanan boyarmadde molekül sayısıdır.  $Q$  adsorpsiyon kapasitesi ve  $b$  adsorpsiyon enerjisi Langmuir sabitleridir.

**Tablo 5.11:** Langmuir denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı

PVDF/GO Miktar (g)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Co (ppm)	pH	Abs (ppm)	Ce (mmol/L)	Cads (mmol/g)	Toplam	Ce/Cads
0,006	25	360	20	3	0,248	0,0239	0,00027	0,0242	89,048
0,006	25	360	30	3	0,315	0,0304	0,00040	0,0308	75,543
0,006	25	360	40	3	0,412	0,0398	0,00054	0,0404	74,122
0,006	25	360	50	3	0,491	0,0475	0,00068	0,0481	70,711
0,006	25	360	60	3	0,652	0,0630	0,00081	0,0638	78,149

Bu, boyarmadde PVDF/GO membranı tarafından doğru adsorpsiyon davranışının, sözde birinci dereceden model tarafından iyi bir şekilde tanımlanabileceğini gösterir. Bu, çalışmada uygulanan ultrasonik işlemin, kompozit PVDF/GO membranının adsorpsiyon kinetiğini değiştirmediğini gösterir.



**Şekil 5.14:** Langmuir, PVDF/GO üzerine RB 220 boyarmadde adsorpsiyonu için grafik

Boyarmadde moleküllerinin tüm konsantrasyon aralığı boyunca ifadesi Şekil 5.14 'de gösterilmektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $Q = 0,0139$  mol/g olarak bulunmuştur. Buradan adsorpsiyon enerjisi değeri  $b = 0,999966$  (l/g) olarak hesaplanmıştır.

### 5.8.2 Freundlich İzoterm Modeli

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

Freundlich model (Freundlich, 1899):

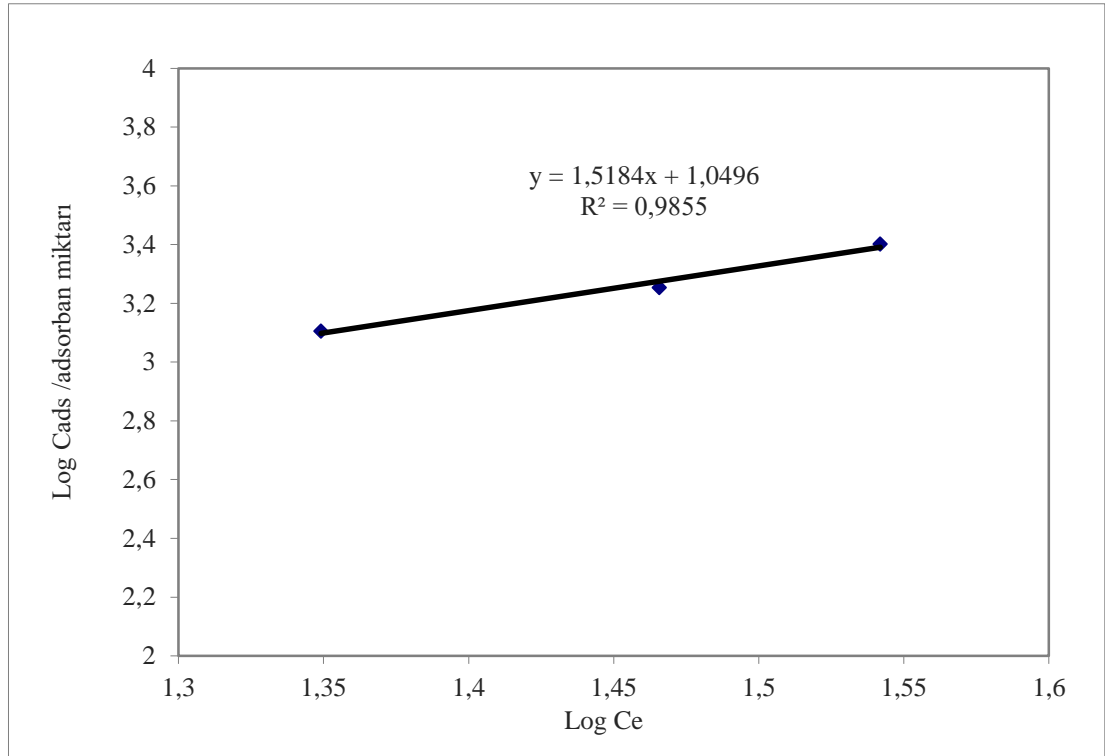
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.4)$$

**Tablo 5.12:** Freundlich denklemine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri ve belirleme katsayısı

PVDF / GO miktarı (g)	$C_0$ (ppm)	Abs (ppm)	$C_e$ (mmol/g)	$C_{ads}$ (mmol/g)	%Ads	$C_{ads}$ / adsorban miktarı	Log $C_e$	Log $C_{ads}$ / adsorban miktarı	$K_d$ (mL/g)
0,006	20	0,248	17,588	2,411	12,056	401,8913	1,2452	2,6041	228,494
0,006	30	0,315	22,340	7,659	25,531	1276,596	1,3490	3,1060	571,428
0,006	40	0,412	29,219	10,780	26,950	1796,69	1,4656	3,2544	614,886
0,006	50	0,491	34,822	15,177	30,354	2529,551	1,5418	3,4030	726,408



Bu izoterm adsorban bakımından doygunluğunu ifade etmez. Böylelikle sonsuz yüzey kapsamı matematiksel olarak tahmin edilir.



Şekil 5.15: RB 220 ‘nin PVDF/GO adsorbantı ile Freundlich adsorpsiyon grafiği

### 5.8.3 Dubinin İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich izotermi boyar madde iyonlarının PVDF/GO üzerindeki adsorplanmasını tanımlamak için kullanılmıştır. Bu denklem (5.5) ‘deki gibidir:

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

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

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

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

Adsorpsiyon enerjisi denklem (5.7) 'de ki gibi hesaplanabilir

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

$C_{\text{ads}}$  karşı  $\varepsilon^2$  boyar madde iyonunun adsorpsiyonu Şekil 5.16. 'da gösterilmektedir. Çizginin eğiminden Tablo 5.14 'de ki parametreler hesaplanır. Boyarmaddenin adsorpsiyonu üzerine E değerleri farklı konsantrasyonlarda sırasıyla 23,893 kJ/mol, 23,300 kJ/mol, 22,635 kJ/mol, 22,200 kJ/mol, olduğu bulunmuştur.

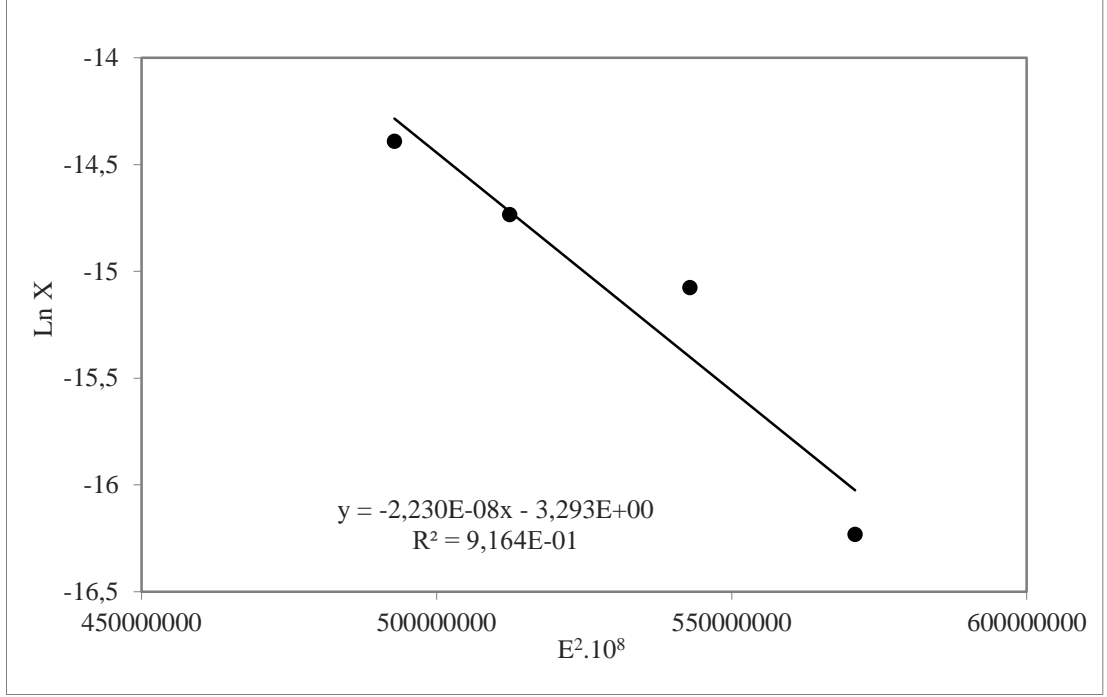
**Tablo 5.13:** Dubinin-Radushkevich izotermine göre deneysel verilerin karakteristik parametreleri

$C_o$ (ppm)	Abs (ppm)	$C_{\text{ads}}$ (mmol/g)	%Ads	Kd (mL/g)	$C_e$ (mol/L)	E (J/mol)	$E^2$ (J/mol)	$X_m$ (mol/g)	$\text{Ln}X_m$
20	0,248	2,411	12,056	228,49	0,0000651	23893,3	5,7E <sup>+8</sup>	9E <sup>-8</sup>	-16,2312
30	0,315	7,6595	25,531	571,42	0,0000827	23300,5	5,4E <sup>+8</sup>	28E <sup>-8</sup>	-15,0754
40	0,412	10,780	26,950	614,88	0,0001082	22635,2	5,1E <sup>+8</sup>	40E <sup>-8</sup>	-14,7336
50	0,491	15,177	30,354	726,40	0,0001290	22200,4	4,9E <sup>+8</sup>	56E <sup>-8</sup>	-14,3915

Adsorpsiyon enerjisi denklem (5.8) 'den hesaplanacak olursa :

$$\text{In}C = \text{In} X_m - \beta E^2 \quad (5.8)$$

Şekil 5.16. 'da doğrunun eğiminden  $E^2$  değeri 66,98 kJ/mol olarak hesaplanır.



**Şekil 5.16:** RB 220 'nin PVDF/GO adsorbantı ile Dubinin-Radushkevich izotermine göre adsorpsiyon grafiği

Sonuç olarak üç izoterm metodu da incelenecek olursa kompozit PVDF/GO membranı, Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösterir, bu da kompozit PVDF/GO membranının umut verici bir adsorbantı olduğunu doğrular. Kompozit PVDF/GO membranın adsorpsiyon kabiliyetini daha iyi anlamak için, bu çalışmada elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, literatürde bildirilen diğer GO bazlı adsorbantlarla karşılaştırılır. Bu ayrıca kompozit PVDF/GO membranının atık sudan RB 220 boyarmadde 'nin adsorpsiyonu için mükemmel bir adsorbant olduğunu doğrular. Kompozit PVDF/GO membran tarafından RB 220 'ye doğru ultra yüksek adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki mekanizmalara bağlanabilir.

Birincisi, ultrasonikasyon GO 'nun pul pul dökülmesini teşvik edebilir ve sonuç olarak oksijen içeren gruplarla ilgili daha fazla adsorpsiyon bölgesi RB 220 'nin adsorpsiyonuna katılabilir.

İkincisi, elektro-eğirme ile lifli zar, RB 220 'nin zara nüfuz etmesi için uygun olan nispeten büyük gözenek boyutuna sahiptir ve bu nedenle, zarın merkezinde bulunan GO, adsorpsiyon işlemine de katılabilir.

Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermleri üzerine yapılan çalışmalar, kompozit PVDF/GO membranının adsorpsiyon davranışının, birinci derece model tarafından iyi bir şekilde tanımlanabileceğini göstermiştir. Bu alışma, kompozit PVDF/GO membranının atık sudan reaktif boyaları uzaklaştırmak için umut verici bir adsorban olabileceğini göstermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Abbasipour, M., Khajavi, R., Yousefi, A. A., Yazdanshenas, M. E., & Razaghian, F. (2017). The piezoelectric response of electrospun PVDF nanofibers with graphene oxide, graphene, and halloysite nanofillers: a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(21), 15942-15952.

Ahmed, F. E., Lalia, B. S., and Hashaikh, R., "A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications", *Desalination*, 356, 15–30, (2015).

All, C., Moulin, P., Maisseu, M., and Charbit, F., "Treatment and reuse of reactive dyeing effluents", *Journal of Membrane Science*, 269(1-2), 15-34, (2006).

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

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

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

Bottino, A., Camera-Roda, G., Capannelli, G., and Munari, S., "The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation", *Journal of Membrane Science*, 57(1), 1–20, (1991).

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

Chen, L., Li, Y., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., Yedinak, E., Lou, J., and Ci, L., "High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal." *Carbohydrate Polymers*, 155, 345–353, (2017).

Cheng, Z., Liao, J., He, B., Zhang, F., Zhang, F., Huang, X., and Zhou, L., "One-Step Fabrication of Graphene Oxide Enhanced Magnetic Composite Gel for Highly

Efficient Dye Adsorption and Catalysis", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(7), 1677–1685, (2015).

Chu, K. H., Fathizadeh, M., Yu, M., Flora, J. R. V., Jang, A., Jang, M., Park, C. M., Yoo, S. S., Her, N., and Yoon, Y., "Evaluation of Removal Mechanisms in a Graphene Oxide-Coated Ceramic Ultrafiltration Membrane for Retention of Natural Organic Matter, Pharmaceuticals, and Inorganic Salts", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(46), 40369–40377, (2017).

Dai, H., Huang, Y., and Huang, H., "Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue", *Carbohydrate Polymers*, 185(381), 1–11, (2018).

Dai, J., Huang, T., Tian, S. qi, Xiao, Y. jun, Yang, J. hui, Zhang, N., Wang, Y., and Zhou, Z. wan, "High structure stability and outstanding adsorption performance of graphene oxide aerogel supported by polyvinyl alcohol for waste water treatment", *Materials and Design*, 107, 187–197, (2016).

Debnath, S., Parashar, K., & Pillay, K., "Ultrasound assisted adsorptive removal of hazardous dye Safranin O from aqueous solution using crosslinked graphene oxide-chitosan (GOCH) composite and optimization by response surface methodology (RSM) approach", *Carbohydrate polymers*, 175, 509-517, (2017).

Deitzel, J. M., BeckTan, N. C., Kleinmeyer, J. D., Rehrmann, J., & Tevault, D., "Generation of Polymer Nanofibers Through Electrospinning", *Army Research Lab Aberdeen Proving Ground Md*, June, (1999).

Dong, Z., Wang, D., Liu, X., Pei, X., Chen, L., and Jin, J., "Bio-inspired surface-functionalization of graphene oxide for the adsorption of organic dyes and heavy metal ions with a superhigh capacity", *Journal of Materials Chemistry A*, 2(14), 5034–5040, (2014).

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

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

Fang, Q., and Chen, B, " Self-assembly of graphene oxide aerogels by layered double hydroxides cross-linking and their application in water purification", *Journal of Materials Chemistry A*, 2(23), 8941-8951, May, (2014).

Feng, Q., Wu, D., Zhao, Y., Wei, A., Wei, Q., and Fong, H., "Electrospun AOPAN/RC blend nanofiber membrane for efficient removal of heavy metal ions from water", *Journal of hazardous materials*, 344, 819-828, (2018).

Focarete, M. L., Gualandi, C., and Ramakrishna, S., *Filtering media by electrospinning vol 2020*, Springer International Publishing: Cham, Switzerland, (2018).

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

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

Gao, J., Hu, M., and Li, R. K, "Ultrasonication induced adsorption of carbon nanotubes onto electrospun nanofibers with improved thermal and electrical performances", *Journal of Materials Chemistry*, 22(21), 10867-10872, (2012).

Geim, A. K., and Novoselov, K. S, *The rise of graphene, Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 11–19, (2009).

Gibson, P., Schreuder-Gibson, H., and Rivin, D., "Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187, 469-481, (2001).

Gong, R., Ye, J., Dai, W., Yan, X., Hu, J., Hu, X., Li, S., and Huang, H., "Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with finger-citron-residue-based activated carbon", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(39), 14297–14303, (2013).

Gopi, S., Kargl, R., Stana, K., Pius, A., and Thomas, S., "Chitin nanowhisker – Inspired electrospun PVDF membrane for enhanced oil-water separation", *Journal of Environmental Management*, 228, 249–259, (2018).

Guo, X., Liu, Y., and Wang, J., "Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics : A combined experimental and molecular dynamics simulation study", *Marine Pollution Bulletin*, 145, 547–554, (2019).

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

Ha, H., Shanmuganathan, K., and Ellison, C. J., "Mechanically stable thermally crosslinked poly(acrylic acid)/reduced graphene oxide aerogels", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(11), 6220–6229, (2015).

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

He, P., Gao, Y., Lian, J., Wang, L., Qian, D., Zhao, J., ... and Shi, D., "Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1270-1275, (2006).

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V, Mahamuni, N. M., and Pandit, A. B., "A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches", *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366, (2016).

Huang, Z. X., Liu, X., Zhang, X., Wong, S. C., Chase, G. G., Qu, J. P., and Baji, A., "Electrospun polyvinylidene fluoride containing nanoscale graphite platelets as electret membrane and its application in air filtration under extreme environment", *Polymer*, 131, 143–150 (2017).

Isari, A. A., Payan, A., Fattahi, M., Jorfi, S., and Kakavandi, B., "Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO<sub>2</sub> anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO<sub>2</sub>/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies", *Applied Surface Science*, 462, 549–564, (2018).

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

Jang, W., Yun, J., Jeon, K., and Byun, H., "PVdF/graphene oxide hybrid membranes via electrospinning for water treatment applications", *RSC Advances*, 5(58), 46711–46717, (2015).

Jiratananon, R., Sungpet, A., and Luangsowan, P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt",



Desalination, 130(2), 177-183, (2000).

Kim, H., Miura, Y., and MacOsco, C. W., "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity", *Chemistry of Materials*, 22(11), 3441–3450, (2010).

Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z., & Narkiewicz, U. (2013). Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 398, 152-160.

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., and Lee, J. H., "Recent advances in graphene based polymer composites", *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(11), 1350–1375, (2010).

Kumar, P. S., Sundaramurthy, J., Sundarrajan, S., Babu, V. J., Singh, G., Allakhverdiev, S. I., and Ramakrishna, S., "Hierarchical electrospun nanofibers for energy harvesting, production and environmental remediation", *Energy and environmental science*, 7(10), 3192-3222, (2014).

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

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., and Xia, L., "Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites", *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 501–507, (2013).

Liao, Y., Loh, C. H., Tian, M., Wang, R., & Fane, A. G., "Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications", *Progress in Polymer Science*, 77, 69–94 (2018).

Liao, Y., Wang, R., Tian, M., Qiu, C., and Fane, A. G., "Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation", *Journal of Membrane Science*, 425–426, 30–39, (2013).

Liu, X. hao, Duan, J., Yang, J. hui, Huang, T., Zhang, N., Wang, Y., and Zhou, Z. wan., Hydrophilicity, morphology and excellent adsorption ability of poly(vinylidene fluoride) membranes induced by graphene oxide and polyvinylpyrrolidone", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 486, 172–184, (2015).

Liu, Y. L., Li, Y., Xu, J. T., and Fan, Z. Q., "Cooperative effect of electrospinning

and nanoclay on formation of polar crystalline phases in poly(vinylidene fluoride)", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(6), 1759–1768, (2010).

Liu, Z., Wang, H., Wang, E., Zhang, X., Yuan, R., and Zhu, Y., "Superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membranes with controllable structure and tunable wettability prepared by one-step electrospinning", *Polymer*, 82, 105–113, (2016).

Lloyd, D. R., Kim, S. S., and Kinzer, K. E., "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation", II. Liquid-liquid phase separation, *Journal of Membrane Science*, 64(1–2), 1–11, (1991).

Matsuyama, H., Okafuji, H., Maki, T., Teramoto, M., and Kubota, N., "Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation", *Journal of Membrane Science*, 223(1–2), 119–126 (2003).

Minitha, C. R., Suresh, R., Maity, U. K., Haldorai, Y., Subramaniam, V., Manoravi, P., Joseph, M., and Rajendra Kumar, R. T., "Magnetite Nanoparticle Decorated Reduced Graphene Oxide Composite as an Efficient and Recoverable Adsorbent for the Removal of Cesium and Strontium Ions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(4), 1225–1232, (2018).

Mittal, A. K., and Gupta, S. K., "Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge", *Water Research*, 11(29), 2618, (1995).

Munari, S., Bottino, A., and Capannelli, G., "Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes", *Journal of Membrane Science*, 16, 181-193, (1983).

Park, S., and Ruoff, R. S., "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217–224, (2009).

Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., and Gunasekaran, P., "Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes", 44, 618–626, (2006).

Qian, Y., Ismail, I. M., and Stein, A., "Ultralight, high-surface-area, multifunctional graphene-based aerogels from self-assembly of graphene oxide and resol", *Carbon*, 68, 221–231, (2014).

Ramesha, G. K., Vijaya Kumara, A., Muralidhara, H. B., and Sampath, S., "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 361(1), 270–277, (2011).

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

Reneker, D. H., and Chun, I., "Nanometre diameter fibres of polymer , produced by electrospinning" *Nanotechnology*, 7(3), 216–223, (1996).

Rim, N. G., Shin, C. S., and Shin, H., "Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering", *Biomedical Materials (Bristol)*, 8(1), (2013).

Roberto, A., Bello, C., Angelis, D. D. F., and Naves, R., "Ultrasound Efficiency in Relation to Sodium Hypochlorite and Filtration Adsorption in Microbial Elimination in a Water Treatment Plant", *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48, 739–745, (2005).

SA Khan , UR Rehman , MA Khan Atık Yönetimi. , 15 ( 1995 ) , s. 271

Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., and Sahore, V., "A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste", *Environmental Monitoring and Assessment*, 183(1–4), 151–195, (2011).

Shchukin, D. G., Skorb, E., Belova, V., and Möhwald, H., "Ultrasonic cavitation at solid surfaces", *Advanced Materials*, 23(17), 1922–1934, (2011).

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

Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., and Ramkumar, S. S., "Electrospinning of Nanofibers", *Journal of applied polymer science*, 96(2), 557-569, (2004).

Syed, M. A., Muahammad, T. S., Muhammad, F., Sharjeel, A., and Isna, M., "Hybrid effect of TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide based composite for photo-catalytic water splitting and strain sensing" *Key Engineering Materials*, 778 KEM, 144–150, (2018).

Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R., and Huang, Y., "Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment", *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 743–748, (2011).

Volmer, M., "Thermodynamische Folgerungen ans der Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 115(1), 253-260, (1925).

Wang, C., Boithias, L., Ning, Z., Han, Y., Sauvage, S., Sánchez-pérez, J.,

Kuramochi, K., and Hatano, R., "Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale", *Agricultural Water Management*, 180, 205–211, (2017).

Wang, J., and Guo, X., "Adsorption kinetic models : Physical meanings , applications , and solving methods", *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156, (2020).

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

Wei, X., Huang, T., Yang, J. hui, Zhang, N., Wang, Y., and Zhou, Z. W., "Green synthesis of hybrid graphene oxide/microcrystalline cellulose aerogels and their use as superabsorbents", *Journal of Hazardous Materials*, 335, 28–38, (2017).

WHO, "Progress on drinking water, sanitation and hygiene: update and SDG baselines", (2017).

Wu, S., Zhao, X., Li, Y., Zhao, C., Du, Q., Sun, J., Wang, Y., Peng, X., Xia, Y., Wang, Z., and Xia, L., "Adsorption of ciprofloxacin onto biocomposite fibers of graphene oxide/calcium alginate", *Chemical Engineering Journal*, 230, 389–395, (2013).

Yan, H., Wu, H., Li, K., Wang, Y., Tao, X., Yang, H., Li, A., and Cheng, R., "Influence of the surface structure of graphene oxide on the adsorption of aromatic organic compounds from water", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(12), 6690–6697, (2015).

Yang, Y., Centrone, A., Chen, L., Simeon, F., Alan Hatton, T., and Rutledge, G. C., "Highly porous electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF)-based carbon fiber", *Carbon*, 49(11), 3395–3403, (2011).

Yarin, A. L., Koombhongse, S., and Reneker, D. H., "Bending instability in electrospinning of nanofibers", *Journal of applied physics*, 89(5), 3018-3026, (2001).

You, Y., Jin, X. H., Wen, X. Y., Sahajwalla, V., Chen, V., Bustamante, H., and Joshi, R. K., "Application of graphene oxide membranes for removal of natural organic matter from water", *Carbon*, 129, 415–419, (2018).

Yu, R., Shi, Y., Yang, D., Liu, Y., Qu, J., and Yu, Z. Z., "Graphene Oxide/Chitosan Aerogel Microspheres with Honeycomb-Cobweb and Radially Oriented

Microchannel Structures for Broad-Spectrum and Rapid Adsorption of Water Contaminants", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(26), 21809–21819, (2017).

Yu, W., Liu, Y., Shen, L., Xu, Y., Li, R., Sun, T., and Lin, H., "Magnetic field assisted preparation of PES-Ni@MWCNTs membrane with enhanced permeability and antifouling performance", *Chemosphere*, 243, 125446, (2019).

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

Zeng, G., He, Y., Ye, Z., Yang, X., Chen, X., Ma, J., and Li, F., "Novel Halloysite Nanotubes Intercalated Graphene Oxide Based Composite Membranes for Multifunctional Applications: Oil/Water Separation and Dyes Removal", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(37), 10472–10481, (2017).

Zha, J. W., Gao, Y., Zhang, D. L., Wen, Y., Li, R. K. Y., Shi, C. Y., and Dang, Z. M., "Flexible electrospun polyvinylidene fluoride nanofibrous composites with high electrical conductivity and good mechanical properties by employing ultrasonication induced dispersion of multi-walled carbon nanotubes", *Composites Science and Technology*, 128, 201–206, (2016).

Zhan, Y., Wu, J., Xia, H., Yan, N., Fei, G., and Yuan, G., "Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically- assisted latex mixing and in situ reduction process", *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(7), 590–602, (2011).

Zhang, C., Dabbs, D. M., Liu, L. M., Aksay, I. A., Car, R., and Selloni, A., "Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide", *Journal of Physical Chemistry C*, 119(32), 18167–18176, (2015).

Zhang, W., Yan, E., Huang, Z., Wang, C., Xin, Y., Zhao, Q., and Tong, Y., "Preparation and study of PPV/PVA nanofibers via electrospinning PPV precursor alcohol solution", *European polymer journal*, 43(3), 802-807, (2007).

Zheng, Q., Cai, Z., Ma, Z., and Gong, S., "Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(5), 3263–3271, (2015).

Zhu, Yanwu, Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., and Ruoff, R. S., "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924, (2010).

Zhu, Yu, James, D. K., & Tour, J. M., "New routes to graphene, graphene oxide and their related applications", *Advanced Materials*, 24(36), 4924–4955, (2012).