MANYETİK MEZOGÖZENEKLİ ÇOK İŞLEVLİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

KÜBRA BİLGİN İŞCAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK MEZOGÖZENEKLİ ÇOK İŞLEVLİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Kübra BİLGİN İŞCAN
0000-0001-6765-8227

Prof. Dr. Beyhan ERDEM
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

MANYETİK MEZOGÖZENEKLİ ÇOK İŞLEVLİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Kübra BİLGİN İŞCAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Beyhan ERDEM

Endüstriyel organik atık su drenajlarından ve petrol sızıntılarından kaynaklanan su kirliliği insan sağlığına ve hayvanların yaşam alanlarına ciddi şekilde zarar verdiğinden, suda çözünür ve/veya çözünmeyen kirleticilerin uzaklaştırılması çok önemlidir. Çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozitler, çoklu bağlanma bölgeleri, yüksek yüzey alanı, manyetik ayırma ve yüzeyin modifiye edilebilmesi gibi dikkate değer özellikleri nedeniyle suda çözünen ve/veya çözünmeyen kirleticilerin uzaklaştırılması için umut vadeden malzemelerdir. Çalışmada, bu amaca yönelik, matris olarak mezogözenekli silika SBA-15, takviye elemanı olarak manyetik ayırmayı sağlayan manyetit (Fe_3O_4), fonksiyonelleştirme elemanı olarak çoklu bağlanma yerleri sağlayan polidopamin (PDA) ve modifiye edici olarak hidrofobiklik kazandıran viniltrietoksisilan (VTES) ve oktadesilamin (ODA) kullanılarak çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozitler tasarlanmıştır: Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA. Yüzey modifikasyonundan önce suda çözünür katyonik boyar madde Malachite Green (MG) gideriminde Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin adsorpsiyon kapasitesi 71,92 mg g^{-1} olarak belirlenirken, SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanokompozitinin adsorpsiyon kapasitesi 138,08 mg g^{-1} değerinde bulunmuştur. VTES ve ODA modifikasyonundan sonra suda çözünmeyen kirletici olan yağ gideriminde, Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompozitinin kapasitesi 8,83 g g^{-1} olarak belirlenirken, SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanokompozitinin kapasitesi 40,28 g g^{-1} değerindedir. Manyetik nanokompozitler adsorpsiyon işleminden sonra, bir mıknatıs ile sudan kolayca ayrılıp basit rejenerasyon prosesleri ile 3 kez tekrar kullanılabilmiş ve giderim kapasitlerinde belirgin bir düşme gözlenmemiştir. Üstelik yapısal, manyetik ve yüzey özellikleri karakterize edilen nanokompozitlerden SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA suda çözünen MG ve çözünmeyen yağ kirleticilerin aynı süreçte giderilmesinde de başarılı adsorpsiyon özelliği sergilemiştir. Hazırlanan çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozitler, kolay ve düşük maaliyetli üretim prosedürü, kaytonik boya ve yağın seçici olarak kontrol edilebilir uzaklaştırma yeteneği sayesinde suda çözünen ve çözünmeyen kirleticiler için çevre temizleme sürecinin işlevselliğini arttırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Manyetit, mezogözenekli, SBA-15, polidopamin, nanokompozit
2022, xvii + 168 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS,CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MAGNETIC MESOPOROUS MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITE

Kübra BİLGİN İŞCAN

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Beyhan ERDEM

Removal of water-soluble and/or insoluble pollutants is very important since water pollution resulted from industrial organic waste water drains and oil spills seriously harms human health and animal habitats. Multifunctional magnetic mesoporous nanocomposites are promising materials for the removal of water-soluble and/or insoluble pollutants due to the remarkable properties such as changeable surface properties, multiple binding sites, high surface area and magnetic separation. In this study, for that purpose, multifunctional magnetic nanocomposites Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES and SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA were designed by using mesoporous silica SBA-15 as matrix, magnetite (Fe_3O_4) providing magnetic separation as reinforcement, polydopamine (PDA) providing multiple bonding sites as functionalization element, and vinyltriethoxysilane (VTES) and octadecylamine (ODA) providing hydrophobicity as a modifier. The adsorption capacity of SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanocomposite was determined as 138.08 mg g^{-1}, while the adsorption capacity of Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanocomposite was determined as 71.92 mg g^{-1} for the removal of water-soluble cationic dye Malachite Green (MG) before surface modification. After VTES and ODA modification, for removal of oil which is a water-insoluble pollutant, the capacity of SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanocomposite was determined 40.28 times of its own weight, while the capacity of Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanocomposite was determined 8.83 times of its own weight. The magnetic nanocomposites could be easily separated from the water with an external magnet after the adsorption process and reused 3 times with simple regeneration processes, and no significant decrease was observed in their removal capacities. Moreover, SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA from nanocomposites characterized by structural, magnetic and surface properties also exhibited successful adsorption properties in removal of water-soluble MG and water-insoluble oil pollutants in the same process. The prepared multifunctional magnetic mesoporous nanocomposites increase the functionality of the environmental cleaning process for water-soluble and insoluble pollutants, due to an easy and low cost production, selectively controllable removal ability of cationic dye and oil.

Key words: Magnetite, mesoporous, SBA-15, polydopamine, nanocomposite
2022, xvii + 168 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışmamı, küçük yaşta anne veya babasını kaybetmiş, birçok zorlukla karşılaşmasına rağmen pes etmeyip ne olursa olsun kendine bir hedef koyan ve koyduğu hedefe ulaşmak için çabalayan içindeki çocuğu öldürmeyenlere ithaf ediyor ve kendime teşekkür ediyorum. Bu başarıya ulaşabilmem için hatıralarımda çalışkanlığı ve adaletli oluşuyla var olmaya devam eden ve benim için istikrar kaynağı olan annem Hayriye BİLGİN'i rahmetle anıyorum. Bu uzun meşakatli yolda bana yardımcı olan saygı ve sevgi değer kişilerle beni bir araya getirdiği için Allah'a şükrediyorum.

Tez çalışmalarım için bana laboratuvarında çalışma imkanı sunan ve destek sağlayan danışmanım Prof. Dr. Beyhan ERDEM'e (Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi akademik ve idari bünyede varlıklarıyla ve yardımseverlikleri ile doktora sürecim boyunca bana yardım ve katkısı olan tüm hocalarıma, arkadaşlarıma ve çalışanlara teşekkürlerimi sunarım.

Manyetizasyon ve manyetik nanoparçacıklar konusunda bilgi paylaşım ve sentez sürecinde malzeme tedariği için Doç. Dr. Sezer ERDEM'e (Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü), motivasyonumun düştüğü özgüvenimin kırıldığı kritik dönemlerde bana kim olduğumu hatırlatan yüksek lisans danışmanım Doç. Dr. Mustafa Erol'a (Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü Malzeme Bilimi Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Akademik öğrenimim boyunca maddi manevi destekleri ile yanımda olan babam Eşref BİLGİN, ablam Tuba ERSAN, abim Tufan BİLGİN ve doktora sürecinde hayatıma dahil olan desteğini esirgemeyen hayat arkadaşım olan eşim Erdem İŞCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmaları, Prof. Dr. Beyhan ERDEM'in yürütücü olduğu OUAP(F)-2015/21 nolu ''Metal Katkılı Mezo Gözenekli Nanopartiküllerin Sentezi, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu'' adlı proje ile Bursa Uludağ Üniversitesi Biimsel Araştırma Komisyonu Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir.

Tez çalışmasında Bursa Uludağ Üniversitesi YÖK 100/2000 projesi destekleme programı Yeni Nesil Kompozit ve Çok İşlevli Nanokompozit Malzemeler öncelikli alan kapsamında doktora öğrencisi desteklenmiştir.

Kübra BİLGİN İŞCAN
23/06/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii
ABSTRACT iv
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xvii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 6
2.1. Kompozit 6
2.2. Nanokompozit 7
2.3. Manyetik Nanokompozit 7
2.4. Manyetizma 8
2.4.1. Maddelerde manyetizma 8
2.4.2. Nanoparçacıklarda manyetizma ve tek domainli parçacıklar 13
2.4.3. Süperparamanyetizma 16
2.5. Manyetik nanokompozitler için takviye elemanları 18
2.5.1. Manyetit 19
2.5.2. Manyetit nanoparçacıklarının sentez yöntemleri 20
2.6. Mezogözenekli Matrisler ve SBA-15 23
2.7. Fonksiyonelleştirme Elemanı 31
2.8. Hidrofobik Modifikasyon 35
2.8.1. Silanizasyon reaksiyonu ile modifikasyon 35
2.8.2. Schiff-bazı ve Michael katılma reaksiyonu ile modifikasyon 36
2.9. Karakterizasyon Yöntemleri 37
2.10. Adsorpsiyon 48
2.10.1. Adsorpsiyon izotermleri 50
2.10.2. Adsorpsiyon kinetiği 58
2.10.3. Adsorpsiyon termodinamiği 61
2.10.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler 67
2.11. Hidrofilik ve Hidrofobik Kirleticiler 70
3. MATERYAL ve YÖNTEM 73
3.1. Materyal 73
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler 73
3.1.2. Kullanılan cihazlar ve ekipmanlar 75
3.2. Yöntem 75
3.2.1. One-pot sentez 76
3.2.2. Post sentez 82
4. BULGULAR 88
4.1. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve Bileşenlerinin Karakterizasyon Sonuçları 88
4.2. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES Karakterizasyon Sonuçları 95
4.3. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ile MG Adsorpsiyon Çalışmaları 99
4.4. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ile Yağ Giderimi Çalışması 111
4.5. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve Bileşenlerinin Karakterizasyon Sonuçları 113
4.6. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA Karakterizasyon Sonuçları 121
4.7. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile MG Boyar Madde Adsorpsiyon Çalışmaları 127

4.8. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile Yağ Giderim Çalışması 140
4.9. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile Boya ve Yağın Birlikte Giderimi 141
5. TARTIŞMA ve SONUÇ 144
KAYNAKLAR 152
EKLER 164
EK 1 165
EK 2 166
ÖZGEÇMİŞ 167

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$Me_A^{z_A-}$	Adsorbatın negatif yükü
$Me_A^{z_A+}$	Adsorbatın pozitif yükü
C_s	Adsorbatların çözünürlüğü
a_m	Adsorbe olmuş her molekül tarafından işgal edilen moleküler kesit alanı
m	Adsorbent kütlesi
q_A	Adsorbent üzerindeki adsorbat $Me_A^{z_A+}$konsantrasyonu
C_a	Adsorbent üzerindeki denge adsorbat konsantrasyonu
q_B	Adsorbent yüzeyindeki $Me_B^{z_B+}$ konsantrasyonu
k	Adsorpsiyon hız sabiti
E_a	Aktivasyon enerjisi
ΔH^*	Aktivasyon entalpisi
ΔS^*	Aktivasyon entropisi
ΔG^*	Aktivasyon serbest enerjisi
Å	Angstrom
d	Ardışık iki düzlemdeki atomlar arası uzaklık
2dsinθ	Atomlar arası saçılan iki dalga arasındaki uzaklık
L	Avogadro sabiti
R_L	Ayırma faktörü
V	Boya çözelti hacmi
ϑ	B alanı ile bobin yüzeyine dik yön arasındaki açı
n^a	Bağıl p/p^o basıncında adsorbe edilen miktar (N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi)
C_0	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
μ_i	Başlangıç geçirgenliği
A(BET)	BET yüzey alanı
A	Bobin yüzey alanı
N	Bobindeki sarım sayısı
k_B	Boltzmann sabiti
C_e	Çözeltideki denge adsorbat konsantrasyonu
λ	Dalga boyu
ξ_{mono}	Değişim bölgeleri
q_e	Dengede adsorplanan miktar
C_e	Dengedeki adsorbat konsantrasyonu
$K_{B,A}$	Denge sabiti
ε	Dielektrik sabiti
B_s	Doyum indüksiyonu
M_s	Doyum mıknatıslanması
K_{D-R}	D-R izoterm sabiti
ε	Elektromotor kuvveti
U_e	Elektroforetik hareketlilik
α	Elovich kinetik modeli başlangıç adorpsiyon hızı
β	Elovich kinetik modeli desorpsiyon sabiti

ΔH^o	Entalpi değişimi
ΔS^o	Entropi değişimi
EN	Erime noktası
R	Evrensel gaz sabiti
K_F	Freundlich izoterm modeli sabiti
n	Freundlich izoterm modeli sabiti
μ	Geçirgenlik
θ_w	Gerçek temas açısı (Wenzel modeli, pürüzlü yüzey)
θ_c	Gerçek temas açısı (Cassie-Baxter modeli, pürüzlü yüzey)
r	Gerçek yüzey alanı ile matematiksel alanın oranı
ΔG^o	Gibb's serbest enerji değişimi
t	Gözeneksiz katı üzerinde belirlenen adsorpsiyon sabiti
f(κα)	Henry fonksiyonu
Δd	İki dalganın aldığı mesafe
ΔH_x	İzosterik adsorpsiyon ısısı
B_r	Kalıcı indüksiyon
M_r	Kalıcı mıknatıslanma
ξ	Katı faz üzerindeki Me_A ve Me_B iyonlarının konsantrasyon miktarı
KN	Kaynama noktası
K	Kelvin sıcaklık birimi
n	Kırınım maksimumunun derecesi
$CoFe_2O_4$	Kobalt spinel ferrit
H_c	Koersivite (zorlayıcı alan)
K	Lineer model ayırma katsayısı
K_L	Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının oranı
q_m	Langmuir izoterm modeli maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$q_{m_{D-R}}$	Maksimum adsorplanan miktar (D-R izoterm modeli)
γ-Fe_2O_3	Maghemit
$MgFe_2O_4$	Magnezyum spinel ferrit
H	Manyetik alan şiddeti
χ	Manyetik alınganlık
B	Manyetik indüksiyon
Fe_3O_4	Manyetit
M	Mıknatıslanma
V_m^l	Molar hacim
$NiFe_2O_4$	Nikel spinel ferrit
S_N2	Nukleofilik yer değiştirme reaksiyon mekanizması
$Me_B^{z_B-}S$	Negatif yüklü adsorbentin adsorpsiyon bölgesi
E	Ortalama serbest enerji
π- π	π- π etkileşimi
D	Parçacık çapı
ε	Polanyi'nin potansiyel teorisine dayanan adsorpsiyon potansiyeli
$Me_B^{z_B+}S$	Pozitif yüklü adsorbentin adsorpsiyon bölgesi
K_p	Parçacık içi difüzyon kinetik model hız sabiti
C	Parçacık içi difüzyon kinetik model sınır tabaka kalınlığı
h	Planck sabiti
σ^{lg}	Sıvı-gaz arayüzey gerilimi

r_p	Silindirik gözenek yarıçapı
γ_{sv}	Su damlasına etki eden kuvvet (katı-hava)
γ_{ls}	Su damlasına etki eden kuvvet (sıvı-katı)
γ_{lv}	Su damlasına etki eden kuvvet (sıvı-hava)
K_D	Tek nokta veya doğrusal sorpsiyon dağılım katsayısı
q_t	t zamanında adsorbent üzerine adsorbe edilen adsorbat miktarı
A	Temkin izoterm modeli denge bağ sabiti
b	Temkin izoterm modeli adsorpsiyon ısısı sabiti
V_p	Toplam mezogözenek hacmi
n_m^a	Tek tabaka kapasitesi (N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi)
D_c	Tek domain oluşmasını sağlayan kritik parçacık çapı
k_1	Yalancı birinci derece hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti
$w_ö$	Yağ adsorpsiyonunda kullanılmadan önceki adsorbent kütlesi
w_s	Yağı adsorbe etmiş adsorbent kütlesi
r_k	Yarım küresel menisküs yarıçapı
θ	Young denklemine göre pürüzsüz yüzeydeki temas açısı
η	Viskozite
z	Zeta potansiyeli

Kısaltmalar	Açıklama
FAAS	Alevli Atomic Absorpsiyon Spektroskopsi (Flame Atomic Absorption Spectroscopy)
BET	Brauner-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
D-R	Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli
D-A	Dubinin-Astakhov İzoterm Modeli
DHI	Dihidroksiindol
emu	Elektromanyetik Birim
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-ray)
erg	Enerji Birimi (1erg = 10^{-7} Joule)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Trasnform Infrared Spectroscopy)
g	Gram
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Trasnmission Electron Microscope)
psi	İnçkare Başına Libre (İngiliz tartı sistemindeki birimler kullanılarak oluşturulan basınç birimi)
CFSE	Kristal Alan Stabilizasyon Enerjisi (Crystal Field Stabilization Energy)
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction)
UV-vis	Morötesi-görünür Işık Spektrofotometresi (Ultraviolet visible spectrophotometry)
MG	Malachite Green
MCM-41	Mobil Composition of Matter No 41
MCM-48	M41S Tipi Mezogözenekli Silika (kübik)
MCM-50	M41S Tipi Mezogözenekli Silika (lameler)
M.Ö.	Milattan Önce
M.S.	Milattan Sonra
m	Metre
mg	Miligram
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
Oe	Oersted (Manyetik alan şiddet birimi)
ODA	Oktadesilamin
IP	Parçacık İçi Difüzyon Modeli (Intra Particle Difussion Model)
PDA	Polidopamin
PEG-PPG-PEG	Poli Etilen Glikol-Poli Propilen Glikol-Poli Etilen Glikol
R-P	Redlich-Peterson İzoterm Modeli
cm	Santimetre
SBA-15	Santra Barbara Amorphous Mezogözenekli Silika
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEOS	Tetraetoksisilan
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibration of Sample Magnetometer)
Plunoric 123	Triblok Kopolimer, PEG-PPG-PEG
Tris	Trishidroksimetilaminometan (Trisaminometan)
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
VTES	Viniltrietoksisilan

PFO	Yalancı Birinci Derece Kinetik (Pseudo First Order) Modeli
PSO	Yalancı İkinci Derece Kinetik (Pseudo Second Order) Modeli
% G	Yüzde Giderim
CTEM	Yüksek Kontrastlı Geçirim Elektron Mikroskobu (High Contrast Transmission Electron Microscopy)
XRD	X-ışını Kırınımı
DOPA	3,4-dihidroksi-L-fenilalanin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. (a) Yörünge elektronu ve (b) dönen elekron ile ilişkili manyetik moment gösterimi (Callister ve Retwisch 2007)..... 9
Şekil 2.2. (a) Diyamanyetik, (b) para- veya antiferromanyetik, ve (c) ferro- veya ferrimanyetik maddelerin tipik manyetizasyon eğrileri (Cullity ve Graham 2009)..... 11
Şekil 2.3. Manyetizasyon eğrisi ve histeresiz döngüsü (Cullity ve Graham 2009)..... 12
Şekil 2.4. Başlangıçta manyetik olmayan ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelere ait bir B-H eğrisi (Callister ve Retwisch 2007)..... 14
Şekil 2.5. Parçacık boyutuna bağlı koersivite değişimi (Akbarzadeh ve ark. 2012)..... 15
Şekil 2.6. Tek domainli ferromanyetik nanoparçacıkların tipik histeresiz döngüsü (Dong ve ark. 2018)..... 15
Şekil 2.7. Süperparamanyetik nanoparçacıkların tipik histeresiz döngüsü (Dong ve ark. 2018)..... 17
Şekil 2.8. Ferromanyetik ve süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik alan varlığında ve yokluğunda manyetik davranışının şematik gösterimi (Akbarzadeh ve ark. 2012)..... 18
Şekil 2.9. Fe_3O_4 bileşiğinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için spin manyetik moment dizilimini gösteren şematik diyagram (Callister ve Retwisch 2007).. 20
Şekil 2.10. SBA-15'in sentezinin şematik gösterimi..... 25
Şekil 2.11. Asit katalizörlüğünde alkoksisilanın hidroliz mekanizması (AlOthman 2012)..... 27
Şekil 2.12. Asit katalizörlüğünde alkoksisilanın kondenzasyon mekanizması (AlOthman 2012)..... 27
Şekil 2.13. Baz katalizörlüğünde alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon mekanizması (AlOthman 2012)..... 28
Şekil 2.14. SBA-15'in yüzey kimyası (Tamanna 2016)..... 30
Şekil 2.15. 3,4-dihidroksi-L-fenilalaninin (DOPA) molekül yapısı (Roche, 2005)..... 31
Şekil 2.16. Polidopamin oluşumunun arkasındaki moleküler mekanizmanın modeli (Liu ve ark. 2014)..... 33
Şekil 2.17. Polidopamin oluşumu için iki reaksiyon yolu: (A) kovalent bağ oluşumu ile oksidatif polimerizasyon ve (B) dopamin ve DHI'nin fiziksel olarak kendiliğinden toplanması için yeni önerilen yol (Liu ve ark. 2014)..... 34
Şekil 2.18. Silika yüzeyinin silanizasyon reaksiyonu aracılığıyla VTES ile modifikasyon reaksiyonu (Hayichelaeh ve ark. 2018)..... 36
Şekil 2.19. Bir imin sentezi için genel reaksiyon (Berber ve Arslan 2020)..... 36
Şekil 2.20. Michael katılma reaksiyonu (Anonim, 2022b)..... 37
Şekil 2.21. Schiff-bazıı reaksiyonu veya Michael katılması yoluyla PDA'nın ODA ile modifiye edilmesinin reaksiyon şeması (Nagamine ve ark. 2020)..... 37
Şekil 2.22. IUPAC'ın adsorpsiyon/desorpsiyon yollarını gösteren izoterm sınıflandırması (AlOthman 2012)..... 39

Şekil 2.23. Michelson interferometresinin şematik gösterimi (Engel ve Reid 2017)..... 40
Şekil 2.24. Taramalı elektron mikroskobu ve bileşenlerinin gösterimi (Kannan 2018)..... 42
Şekil 2.25. Geçirimli elektron mikroskubu fotoğrafı ve sistemin şematik gösterimi (Kannan 2018)..... 43
Şekil 2.26. VSM fotoğrafı: 1; algılama bobinleri, 2; parafilm kaplı asetal numune yuvası, 3; fiş konnektörü, 4; numune çubuğu, 5; mıknatıs kutup parçaları. Her algılama bobininin solenoid ekseni, numune çubuğuna paralel olarak yönlendirilir (Burgei ve ark. 2003)..... 44
Şekil 2.27. Atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Worden 2005)..... 45
Şekil 2.28. Çözelti içinde bulunan parçacığın şematik gösterimi (Anonim, 2022a)..... 46
Şekil 2.29. a) Hidrofilik yüzey, b) Hidrofobik yüzey (Özdeş 2020)..... 47
Şekil 2.30. Damlaya etki eden dikey ve yatay kuvvetler (Özdeş 2020)..... 47
Şekil 2.31. Pürüzlü bir yüzeyde suyun ıslanabilirlik davranışını gösteren diyagram Wenzel ıslatma, suyun yüzeyle yakın temas halinde olduğu yerlerde (A), Cassie-Baxter ıslatma, havanın yüzey ve damla arasında sıkıştığı yerlerdedir (B) (Whitney ve ark. 2011)..... 48
Şekil 2.32. Lineer modelin ortaya çıkardığı adsorpsiyonun şematik gösterimi (Wang ve Guo 2020)..... 51
Şekil 2.33. Sips izoterm modelin ortaya çıkardığı adsorpsiyonun şematik gösterimi (Wang ve Guo 2020)..... 52
Şekil 2.34. Langmuir izoterm modelinin ortaya çıkardığı adsorpsiyonun şematik gösterimi (Wang ve Guo 2020)..... 55
Şekil 2.35. MG'nin kimyasal formülünün açık yapısı (Wang ve ark. 2015)..... 71
Şekil 2.36. Suyun güçlü hidrojen bağı ağı (ince çizgiler) (Chandler 2002)..... 72
Şekil 3.1. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin sentezi, boya ve yağ giderimi..... 76
Şekil 3.2. Manyetit nanoparçacık sentezi..... 77
Şekil 3.3. Manyetit nanoparçacıklarının polidopamin ile kaplanma sürecinin şematik gösterimi..... 78
Şekil 3.4. Çok işlevli manyetik nanokompozitin oluşturulması..... 79
Şekil 3.5. Çok işlevli manyetik nanokompozitin VTES ile modifiye edilmesi.. 80
Şekil 3.6. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi ve dispersiyon hazırlanması..... 82
Şekil 3.7. SBA-15 sentezinin gösterimi..... 83
Şekil 3.8. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 çok işlevli manyetik nanokompozit sentezinin gösterimi..... 84
Şekil 3.9. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 çok işlevli manyetik nanokompozitin ODA ile modifiye edilmesi..... 85
Şekil 4.1. Fe_3O_4, Fe_3O_4@PDA ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15 numunelerinin FT-IR spektrumları..... 89
Şekil 4.2. (a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4@PDA ve (c) Fe_3O_4@PDA@SBA-15 numunelerine ait TEM görüntüleri..... 90
Şekil 4.3. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in SEM/EDX analizi..... 91
Şekil 4.4. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in dar açı X-ışını desenleri..... 91

Şekil 4.5. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in (a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, (b) gözenek boyut dağılımı..... 93
Şekil 4.6. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in manyetik histeresiz eğrisi..... 94
Şekil 4.7. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in zeta potansiyeli..... 94
Şekil 4.8. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitin su temas açısı ve optik görüntüsü..... 95
Şekil 4.9. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları..... 96
Şekil 4.10. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompozitinin su temas açısı ve optik görüntüleri..... 97
Şekil 4.11. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in (a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, (b) gözenel boyut dağılımı..... 98
Şekil 4.12. Absorbans-konsantrasyon ilişkisini veren korelasyon grafiği..... 99
Şekil 4.13. Adsorpsiyon üzerine adsorbent miktarının etkisi..... 100
Şekil 4.14. Adsorpsiyon üzerine MG başlangıç konsantrasyonunun etkisi..... 100
Şekil 4.15. Adsorpsiyon üzerine boya çözelti pH 'nin etkisi..... 101
Şekil 4.16. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi..... 102
Şekil 4.17. MG boyar madde adsorpsiyonu için Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in tekrar kullanımı..... 103
Şekil 4.18. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ile MG boyar madde adsorpsiyonu için a) Freundlich, b) Langmuir, c) Temkin ve d) Dubinin-Radushkevich izotermlerinin lineer formları..... 104
Şekil 4.19. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit üzerine MG adsorpsiyonu için kinetik modeller: a) yalancı (pseudo) birinci mertebe, b) yalancı (pseudo) ikinci mertebe, c) Elovich ve d) parçacık içi difüzyon..... 106
Şekil 4.20. (a) Fe_3O_4@PDA@SBA-15, Fe_3O_4@PDA@SBA-15/MG ve MG'nin FT-IR spektrumları, (b) Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve MG arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi..... 109
Şekil 4.21. MG adsorpsiyonu için van't Hoff eşitliğinin uygulanması..... 110
Şekil 4.22. (a-e) Zeytinyağının, modifiye edilmiş çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ile su yüzeyinden uzaklaştırılması..... 112
Şekil 4.23. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in yağ gideriminde tekrar kullanımı..... 113
Şekil 4.24. Dispersiyonu hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkların FT-IR spektrumu..... 114
Şekil 4.25. SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün FT-IR spektrumları 115
Şekil 4.26. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 116
Şekil 4.27. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitin (a) dar açı ve (b) geniş açı X-ışını kırınımı ile elde edilen XRD desenleri..... 117
Şekil 4.28. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitin (a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyut dağılımı eğrisi..... 118
Şekil 4.29. SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanokompozitinin manyetizasyon eğrisi..... 119
Şekil 4.30. pH drift yöntemi kullanılarak SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün pH_{pzc} tayini.. 120
Şekil 4.31. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün su temas açısı testi görüntüsü..... 120

Şekil 4.32. Fe konsantrayonuna ilişkin AAS ile elde edilen kalibrasyon doğrusu…….. 121
Şekil 4.33. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın FT-IR spektrumları..... 122
Şekil 4.34. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri..... 123
Şekil 4.35. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozitin (a) dar açı X-ışını taraması ile (b) geniş açı X-ışını taraması ile elde edilen XRD desenleri..... 124
Şekil 4.36. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozitin (a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyut dağılımı eğrisi..... 125
Şekil 4.37. SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanokompozitinin manyetizayon eğrisi 126
Şekil 4.38. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın su temas açısı testi görüntüsü..... 127
Şekil 4.39. Absorbans-konsantrasyon ilişkisini veren kalibrasyon grafiği..... 128
Şekil 4.40. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi..... 129
Şekil 4.41. Adsorpsiyon üzerine adsorbent miktarının etkisi..... 129
Şekil 4.42. Adsorpsiyon üzerine MG başlangıç konsantrasyonunun etkisi..... 130
Şekil 4.43. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi..... 131
Şekil 4.44. MG boyar madde adsorpsiyonu için SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün tekrar kullanımı..... 131
Şekil 4.45. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit ile MG boyar madde adsorpsiyonu için a) Langmuir, b) Freundlich, c) Temkin ve d) Dubinin-Radushkevich izotermlerinin lineer formları..... 132
Şekil 4.46. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit üzerine MG adsorpsiyonu için kinetik modeller, a) yalancı (pseudo) birinci mertebe, b) yalancı (pseudo) ikinci mertebe, c) Elovich ve d) parçacık içi difüzyon..... 135
Şekil 4.47. (a) MG, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4@MG'nin FT-IR spektrumları, (b) SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve MG arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi..... 138
Şekil 4.48. MG adsorpsiyonu için van't Hoff uygulanması..... 139
Şekil 4.49. Motor yağının, modifiye edilmiş çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile su yüzeyinden uzaklaştırılması..... 140
Şekil 4.50. Motor yağı için SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın tekrar kullanımı 141
Şekil 4.51 a-h. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile MG boyar madde ve motor yağı kirleticilerinin aynı süreçte giderilmesi..... 142

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri…… 73
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar, ekipmanlar ve özellikleri…….. 75
Çizelge 4.1. Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modellerinin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları……. 105
Çizelge 4.2. Yalancı (pseudo) birinci mertebe, yalancı (pseudo) ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları……... 107
Çizelge 4.3. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ile MG adsorpsiyonu için termodinamik parametreler ve farklı sıcaklıklardaki serbest enerji değişimi…… 111
Çizelge 4.4. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modellerinin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları……. 133
Çizelge 4.5. Yalancı (pseudo) birinci mertebe, yalancı (pseudo) ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları (20 mg adsorbent, 10 mg L^{-1} MG, pH 9, 6 saat)……... 135
Çizelge 4.6. Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları (10 mg adsorbent, çözeltinin kendi pH'ı, 6 saat)……... 137
Çizelge 4.7. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozit ile MG adsorpsiyonu için termodinamik parametreler ve farklı sıcaklıklardaki serbest enerji değişimi…….. 139
Çizelge 5.1. Sentezlenen nanokompozitlerin MG adsorpsiyonunda kullanılmasının literatür ile karşılaştırılması……..... 147
Çizelge 5.2. Hidrofobik nanokompozitlerin yağ adsorpsiyonunda kullanımasının literatür ile karşılaştırılması……. 150

1. GİRİŞ

Tüm canlılar ve özellikle insanlar, yaşamsal faaliyetlerini sürdürmek için önemli ölçüde suya ihtiyaç duyar. Su, insan sağlığı ve çevreyi korumanın yanı sıra gıda üretimi için de temel kaynaktır. Güvenli içme suyu sıkıntısı sorunu dünyadaki ciddi sorunlardan biridir. Sağlıklı içme suyu, hızlı nüfus artışı ve endüstriyel büyüme nedeniyle gerçekten de tehlikededir. Bu koşullarda, temiz suya erişim, en temel insan hedeflerinden biri olarak kabul edilmekte ve 21. yüzyılda önemli bir küresel sorun olmaya devam etmektedir.

Boyalar, endüstriyel üretimin ve yaşamın her alanında kullanılmaktadır, ancak doğal boyaların eksikliği ve boya endüstrisi teknolojisindeki gelişmeler, insanları giderek artan bir şekilde sentetik boyalara bağımlı hale getirmiştir (Srivastava ve ark. 2020). Dünya Bankası raporuna göre suda çözünebilen organik boyaların su kirliliğine en büyük katkıda bulunan kontaminantlar olduğu düşünülmektedir (Chen ve ark. 2020). Organik boyaların kötü kullanımı ve kaçak deşarjı ciddi çevre kirliliğine neden olur. Organik boyalar genellikle oldukça toksik, mutajenik, kanserojen ve biyolojik olarak parçalanması zor olduğundan insanlar ve suda yaşayan organizmalar için bir tehdit oluşturmaktadır (Chen ve ark. 2020, Saeed ve ark. 2020). Bazı boyalar ve bunların ara oksitleri böbrekler, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi üzerinde önemli bir zararlı etkiye sahiptir (Abdi ve ark. 2019). Sudaki boyaların ışık geçirgenliğini azaltması ve suda çok fazla oksijen tüketmesi sudaki bitkilerin fotosentezini engeller. Bu durum, suda yaşayan organizmaların ve mikroorganizmaların büyümesini etkiler ve su yaşamında dengesizlik oluşmasına neden olur (Srivastava ve ark. 2020). Tekstil, deri, plastik, kauçuk, gıda, ilaç ve kozmetik gibi çeşitli endüstriler, tipik bir kirletici etkiye sahip olan trifenilmetan (TPM) boyaları önemli ölçüde kullanır. Genellikle, bu boyalar potansiyel olarak kanserojen ve mutajenik olmalarından dolayı suda yaşayan organizmalar ve hatta insanlar için ciddi tehditler oluşturabilir. TPM boyalarının suda yüksek çözünürlüğünün yanı sıra güneş ışığı ve ısı altında bozunmaya karşı yüksek dirençleri nedeniyle, bu tür boyalar çevre koruma ve insan sağlığı için sulu ortamdan çıkarılmalıdır (Liu ve ark. 2021). TPM boyaların bir üyesi olan malachite green (MG), su ürünleri yetiştiriciliğinde enfeksiyonları önlemek ve tedavi etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak balıklar üzerinde toksik etkileri vardır (Srivastava ve ark. 2004, Kraai ve ark. 2019, Liu ve ark. 2021). Bununla birlikte, bilimsel kanıtlar,

kağıt, jüt, deri, ipek, yün ve pamuğu renklendirmek için de kullanılan suda çözünür katyonik boya olan MG'nin çevrede uzun süre kaldığını ve insan sinir sistemine, beyne ve karaciğere ciddi zararlar verdiğini göstermiştir (Hajialigol ve Masoum 2019, Mashkoor ve Nasar 2019). Bu nedenle, MG boyar madde uygulamaları dünya çapında yasaklanmıştır, ancak erişilebilirliği, maliyet etkinliği ve alternatiflerin bulunmaması nedeniyle, su ürünleri yetiştiriciliği ve endüstrilerde hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Hajialigol ve Masoum 2019).

Nüfus, insan üretimi ve yaşamın gelişmesi, büyük miktarda yağlı kanalizasyonun üretilmesine ve boşaltılmasına yol açmıştır. Bir yandan çelik, metal işleme, kimya mühendisliği ve deri gibi endüstriler büyük miktarda yağlı atık su üretirken, diğer yandan petrol kaynaklarına olan talebin artmasıyla birlikte ham petrol çıkarma ve taşıma sırasında sık sık oluşan ham petrol sızıntıları yağlı atık suların neden olduğu çevre sorunlarını daha da kötüleştirmiştir. Büyük miktarda yağlı atık suyun oluşumu ve deşarjı, ekolojik çevre ve insan sağlığı için büyük zorluklar teşkil etmektedir (Feng ve ark. 2020). Son yıllarda petrol sızıntıları ve endüstriyel organik atık su deşarjlarından kaynaklanan su kirliliği, hayvanların yaşam alanlarına ve insan sağlığına ciddi şekilde zarar vermiş ve küresel olarak çözülmesi gereken acil bir sorun haline gelmiştir (Wang ve ark. 2020). Yağ tabakasının kalınlığının 1μm'den fazla olması, oksijenin suya difüzyonunu engelleyebilir, su kütlesinde çözünmüş oksijenin azalmasına neden olabilir, yosunların fotosentezini sınırlayabilir ve suda yaşayan organizmaların normal büyümesini bozabilir. Bu durum su kaynaklarının kalitesini ve denizdeki ekolojik dengeyi yok edebilir. Bunun yanı sıra, balık ve kabuklu deniz hayvanları gibi suda yaşayan hayvanların tükettiği yağın içerdiği kanserojen etkilere sahip düşük kaynama noktalı aromatik hidrokarbonlar, besin zinciri yoluyla insan sağlığını tehlikeye atabilir ve insan kanserinde artışa neden olabilir. Ayrıca toprağa deşarj edilen yağlı atık su emilerek toprağı kaplar, hava girişini engeller, toprak ve mikroorganizmaların normal metabolizmasını etkiler ve mahsul üretiminde düşüşe neden olur. Yağlı atık suyun uygun olmayan şekilde boşaltılması ciddi çevre kirliliğine neden olur (Feng ve ark. 2020). Bu nedenlerden dolayı, su ve yağı etkili bir şekilde ayırabilen malzemelere yoğun talep bulunmaktadır (Cao ve ark. 2013).

Şimdiye kadar, TPM boyalarının sudan giderimi için adsorpsiyon (Khani ve ark. 2018, Ye ve ark. 2019), membran ayırma (Tan ve ark. 2006), fotodegradasyon (Wang ve ark. 2015) ve biyolojik degradasyon (Shedbalkar ve ark. 2008, Chen ve ark. 2015) gibi çeşitli teknikler geliştirilmiştir. TPM boya ailesinin bir üyesi olan MG'yi uzaklaştırmak için literatürde karşılaştığımız yöntemler arasında çoğunlukla adsorpsiyon (Önal ve ark. 2007, Asfaram ve ark. 2017, Jiang ve ark. 2017, Mashkoor ve Nasar 2019, Qu ve ark. 2019) ve fotodegradasyon (Farhadian ve ark. 2016, Arifin ve ark. 2015, Taufik ve ark. 2015, Magdalane ve ark. 2017) bulunmaktadır. Diğer taraftan, petrol sızıntılarının üstesinden gelmek ve petrol giderimini sağlamak için, kontrollü yanma (Buist ve ark. 2011), santrifüjleme (Dong ve ark. 2017), membran ayırma (Guo ve ark. 2020), yüzdürme (You ve ark. 2018), yerçekimi (Lo ve ark. 2017), biyoremediasyon (Scaffaro ve ark. 2017) ve adsorpsiyon (Jiang ve ark. 2016, Hao ve ark. 2019, Pan ve ark. 2019) gibi çeşitli yaklaşımlar araştırılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, büyük ölçekli uygulama, çevre dostu ve tehlikeli yan ürün oluşturmaması nedeniyle en ekonomik, tahribatsız ve evrensel olarak uygun bir seçenek olarak kabul edilmektedir (Wang ve ark. 2020, Liu ve ark. 2021). Adsorpsiyonun, organik boyalar ve yağ gibi kirleticilerin sudan ayrılması için yüksek verimliliği ve basitliği nedeniyle çekici bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır (Jiang ve ark. 2016, Hao ve ark. 2019, Wang ve ark. 2020). Kirletici maddelerin adsorpsiyonu sırasında adsorbent için seçicilik veya verimlilik çok önemlidir. Böylece, sudan safsızlıkları gidermek için verimli adsorbentlerin akılcı tasarımı ve sentezi yeni ve zorlu bir konu haline gelmiştir (Li ve ark. 2020).

Adsorpsiyonun yüzeyde tutunma olgusu olması nedeniyle yüksek yüzey alanına sahip, çoklu bağlanma bölgeleri olan bir adsorbent malzeme geliştirmek oldukça önemlidir. Bu sayede farklı kirleticilerin aynı malzeme ile giderimi sağlanabilir. Ek olarak adsorbent malzemelerin ortamdan uzaklaştırılmasında pratik uygulama sağlayan manyetik ayrılabilirlik adsorpsiyon işlemi için önemli bir etkendir. Çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozitler, çoklu bağlanma yerleri, yüksek yüzey alanı ve manyetik ayırma gibi dikkat çekici özellikler nedeniyle sudaki kirliliğin giderilmesi için ümit veren malzemelerdir.

Mezogözenekli malzemeler, gözenek boyutu 2 - 50 nm arasında olan yapılardır (Liu ve ark. 2011). Mezogözenekli silika, tek tip ve ayarlanabilir gözenek boyutları, yüksek yüzey alanı, tekrarlanabilir düzenli yapılar gibi ilginç özellikleriyle katalizör, ilaç, tanı ve adsorpsiyon alanlarında yaygın olarak araştırılmaktadır (Yu ve ark. 2015a,b). Düzenli bir altıgen mezogözenek yapısına sahip olan SBA-15, biyolojik olarak bozunabilen ve büyük gözenek oluşumunu sağlayan organik bir amfifilik triblok kopolimeri kullanılarak oluşturulur (Liu ve ark. 2011). Bu nedenlerden dolayı, SBA-15, çevre dostu bir adsorbent malzeme için matris olarak kullanılır.

Dünyadaki doğal olayların gözlemlenmesi ve araştırılması, yeni malzemelerin keşfine ve altta yatan fiziksel süreçlerin daha iyi anlaşılmasına ilham verebilir. Midyenin katı yüzeylere yapışmasının gözlemlenmesi, malzeme bilimi alanında önemli bir ilerlemeye yol açmıştır. Midye, ıslak zeminde bile yüksek yapışma gücüne sahiptir ve çeşitli yüzeylere güçlü bir şekilde yapışabilir. Bilim insanları, midyelerin uzun süredir yaş yapışmasını araştırmışlar ve plaka-substrat arayüzüne yakın olan 3,4-dihidroksi-L-fenilalanin (DOPA) ve lizin açısından zenginleştirilmiş proteinlerin, olağanüstü güçlü yapışma için birincil kaynak olduğunu bulmuşlardır. DOPA'nın yapısına benzer bir moleküler yapıya sahip olan polidopamin (PDA), yeni bir kaplama malzemesi olarak ilgi odağı haline gelmiştir. Birçok fonksiyonel gruba sahip olan polidopamin, çeşitli moleküller ile etkileşime girebilir. Organik kirleticileri ve ağır metal iyonlarını elektrostatik etkileşim, koordinasyon veya şelat oluşumu, hidrojen bağı veya π-π etkileşimleri ile bağlayabildiği için adsorbent malzemelerde geniş bir araştırma alanına sahiptir (Liu ve ark. 2014). Ayrıca, mıknatıslanabilir malzemeler dış bir manyetik alan uygulanarak su ortamından ayrılabilir ve su kirliliğinin giderilmesinde pratiklik sağlar (Yu ve ark. 2015a,b, Wang ve ark. 2018). Bu nedenle, kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için manyetik nanoparçacıkların ve adsorbent malzemenin birleştirilebilmesi faydalı olacaktır.

Bu çalışmanın amacı, aynı malzeme ile farklı özellikteki kirleticilerin atık sudan adsorpsiyonunu tek bir süreçte pratik bir şekilde gerçekleştirebilmektir. Bu amaçla, yüksek yüzey alanlı ve ulaşılabilir gözenek yapısına sahip mezogözenekli silika SBA-15'in matris olarak, manyetik ayırmayı sağlayan manyetitin (Fe_3O_4) takviye elemanı olarak, çoklu bağlanma yerleri sağlayan polidopaminin (PDA) fonksiyonel eleman

olarak kullanıldığı nanokompozitler sentezlendi ve bu haliyle suda çözünen bir kirletici olarak seçilen katyonik boyar madde MG'nin sulu ortamdan giderilmesinde kullanılmakla birlikte suda çözünmeyen kirletici olan yağın giderilmesi için de sırasıyla VTES ve ODA ile modifiye edildi. Nanokompozit sentezi için iki farklı yöntem uygulandı. Bu yöntemlerden biri PDA ve Fe_3O_4 gibi aktif bileşenlerin destek malzemenin (SBA-15) sentezi sırasında eklendiği one-pot sentez yöntemi, diğeri aktif bileşenlerin destek malzemenin (SBA-15) hazırlanmasından sonra dahil edildiği post sentez yöntemidir. One-pot sentez yönteminde PDA kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacıkları SBA-15'in hidrotermal sentezi sırasında eklenerek Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompoziti hazırlandı ve hazırlanan bu nanokompozit viniltrietoksisilan (VTES) ile modifiye edilerek hidrofobik yüzeye sahip Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES adsorbenti elde edildi. Post sentez yönteminde ise önceden sentezlenmiş SBA-15 üzerinde önce dopaminin polimerizasyonu sonra da Fe_3O_4 nanoparçacıklarının katılmasıyla SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti hazırlandı ve oktadesilamin (ODA) ile modifiye edilerek hidrofobik yüzeye sahip SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA adsorbenti elde edildi. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitleri ile MG adsorpsiyonu, Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile yağ adsorpsiyonu çalışıldı. Her iki nanokompozit de en az üç döngüde iyi bir tekrar kullanılabilirlik sergilemekle birlikte, post sentez ile hazırlanan SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile hem MG boyar madde hem de yağ giderimi aynı süreçte gerçekleştirilebildi.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kompozit

Genel olarak bir kompozit malzeme, her iki bileşene ait özelliklerin birleşimiyle daha iyi türlerinin elde edildiği çok fazlı bir malzeme olarak düşünülebilir. Kompozitler, 20. yüzyılın ortalarında cam elyaf takviyeli polimerler gibi çok fazlı malzemelerin mühendislik ve tasarım çalışmalarına elverişli şekilde üretilmesiyle ayrı bir malzeme sınıfı olarak değerlendirilmeye başlamıştır. Günümüzde kompozit yaklaşımı tek bileşenli metal alaşımı, seramik ve polimerin sahip olmadığı geniş bir malzeme özelliği sağlamaktadır. Bununla birlikte bazı özelliklerde iyileştirilme sağlanırken, bazılarının da kötüleşebileceği her zaman göz önünde tutulmalıdır. Çoğu kompozit malzeme yalnızca iki fazdan oluşur, matris adı verilen birinci faz, genellikle takviye elemanı olarak adlandırılan ikinci fazı sarar ve sürekliliğini sağlar. Kompozitin özellikleri, bileşimi oluşturan fazların özelliklerine, bağıl miktarlarına ve takviye elemanı fazının geometrisine bağlı olarak değişir. Tabiatta doğal halde kompozit malzemeler bulunmaktadır. Örneğin ağaç, selüloz elyaf ve ligninden oluşan bir kompozittir. Mühendisler ve bilim adamları üstün özelliklere sahip yeni nesil malzemeler üretmek için kompozit malzeme tasarlarken metal, seramik ve polimerleri akıllıca bir araya getirmişlerdir. Kompozit malzemeler kendi içinde parçacık takviyeli, elyaf takviyeli ve yapısal olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Bununla birlikte, matris malzemesine gömülen nanoparçacıkların bulunduğu malzemeler modern teknoloji uygulamalarının içinde yer alan ve geleceği parlak yeni bir malzeme grubunu oluşturan nanokompozitlerdir (Genel 2014).

2.2. Nanokompozit

Nanokompozitler, fazlardan en az birinin nanometre aralığındaki boyutlara sahip olduğu kompozitlerdir ($1\ nm = 10^{-9} m$). Boyutlar nanometre seviyesine ulaştıkça, faz ara yüzeylerindeki etkileşimler büyük ölçüde geliştirilir ve bu da malzeme özelliklerinin geliştirilmesinde oldukça önemlidir. Nanokompozitler, geleneksel kompozitlerde bulunmayan tasarım eşsizliği ve kombine özelliklere sahip olmaları nedeniyle 21. yüzyılın malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. En hızlı talebin mühendislik plastikleri ve elastomerlerinde olmasıyla birlikte, çarpıcı potansiyelleri nedeniyle birçok alanda faydalı olmaktadırlar. Nanokompozitlerin incelenmesi fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendislik konularını kapsayan disiplinler arası bir alandır. Bu nedenle, farklı geçmişlere sahip bilim insanlarından gelen bilgi, hiç kuşkusuz, nano ölçekli yapılar aracılığıyla makroskobik mühendislik malzemelerinin oluşturulması için yeni bir bilim yaratacaktır. Bir başka heyecan verici nokta da, nanokompozitlerin, elektronik, kimyasal, uzay ve ulaştırma endüstrilerinin yanı sıra tıp, sağlık ve çevre olmak üzere toplumumuzun birçok sektörüne fayda sağlamasıdır. Bundan dolayı, önümüzdeki yıllarda yaşam kalitemizin iyileştirilmesinde nanokompozitlerin etkisinin yüksek olması beklenmektedir (Camargo ve ark. 2009).

2.3. Manyetik Nanokompozit

Manyetik nanokompozitler, genel anlamda dış bir sabit veya değişken manyetik alana yanıt veren nano boyutlu manyetik bileşenler içeren çok bileşenli malzemelerdir. Yeni nanokompozitlerin arayışı; jeller, sıvı kristaller, yenilenebilir polimerler, silika, karbon ve metal organik iskeletler gibi çok sayıda farklı malzemenin çeşitli manyetik parçacıklar ile birleştirilmesine yol açmaktadır. Bu malzemeler sadece temel araştırmalar için değil aynı zamanda ayırma, kataliz, tıbbi tedavi ve teşhis de dâhil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulama için ilginç bakış açısı sunmaktadır.

Nanokompozitlerin önemli bir ailesi olarak manyetik nanokompozitler, benzersiz işlevleri ve ayrılabilirlikleri nedeniyle artan bir ilgiye sahiptir. Bu malzemeler, takviye elemanı olarak boyutları 100 nm'nin altında olan manyetik nano kristallerinin veya parçacıklarının farklı boyutlardaki matrisler ile etkileşimleri sonucu ortaya çıkan manyetik özelliklere sahip nanokompozitlerdir. Dış bir manyetik alana karşı tepki

oluşturmak için, matrisler manyetik nanoparçacıklar ile kompoz edilir. Böylece, hem matris malzemesinin hem de nano boyutlu takviye elemanının özelliklerinin birleştirilmesiyle belirli bir uygulamanın ihtiyaçlarını karşılayan yeni fonksiyonel malzemeler ortaya çıkar. Dış bir manyetik alan ile parçacıkların manyetik momentleri arasındaki değişim magnetomekanik kuvvetlere neden olur. Bu kuvvetler sayesinde dış bir manyetik alan kullanılarak malzemeye yönlendirme sağlanabilir (Behrens ve Appel 2016).

2.4. Manyetizma

Manyetizma, iki bin yıldan fazla kayıtlı tarihe sahip bir bilimdir ve isminin kökenini aldığı Yunanistan'da bir yer olan Magnesia'da M.Ö. 800 yıllarında manyetit olarak adlandırılan doğal mıknatıs taşlarının birbirlerine uyguladıkları kuvvete dair gözlem ile keşfedilmiştir (Arfken ve ark. 1984, Coey ve Mhıocháin 2005, Galsin 2019).

Manyetik alana (H) yerleştirildiğinde manyetize olan katı içinde üretilen manyetizmanın gücü hakkında bize bilgi veren fiziksel bir nicelik olan manyetizasyon (M) olgusundan bahsedilir. Manyetizasyon, birim hacim başına atomik/moleküler manyetik moment olarak tanımlanır (Galsin 2019). Manyetik moment ise düzgün bir manyetik alanda bulunan mıknatıs veya manyetik alan oluşturan başka bir nesnenin manyetik alana paralel oluncaya kadar oluşan kuvvettir. Manyetik moment birimi emu olarak adlandırılır. Manyetizasyon birimi ise emu cm^{-3} olarak kullanılır. Kütle sıcaklıktan bağımsızdır, hacim ise termal genleşme nedeniyle sıcaklıkla değişir. Bu nedenle küçük bir örneğin kütlesi, hacminden daha doğru bir şekilde ölçülebilir. Bu durumda manyetizasyon birimini emu g^{-1} olarak almak daha uygundur (Cullity ve Graham 2009).

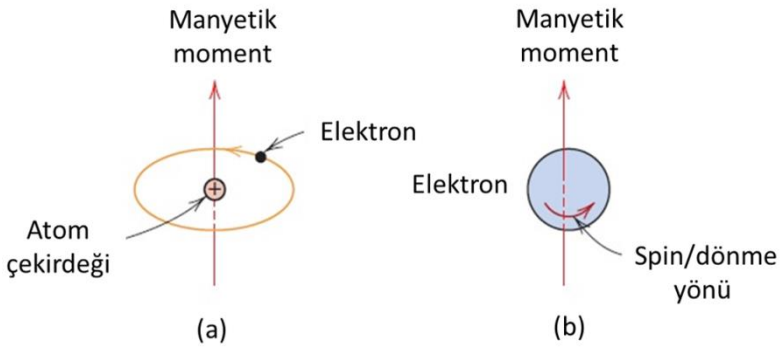
2.4.1. Maddelerde manyetizma

Tüm malzemeler, yani bilinen tüm kimyasal elementlerin atomları aynı temel yapıya sahiptir. Atom kütleleri atom çekirdeğinden oluşur. Elektriksel, kimyasal ve manyetik özellikler çekirdeği çevreleyen elektronik kabuklar tarafından belirlenir. Her bir kabuk çekirdekten farklı mesafededir ve bunların çoğu farklı sayıda elektron içeren alt kabuklara bölünmüştür. En içteki kabuk yalnızca 2 tane elektron alabiliyorken, çekirdekten daha uzaktaki kabuklar 8 ve 18 tane elektron ile dolabilir. Bu kabuklar merkezden dışa doğru enerji düzeyleri 1, 2, 3, 4, vb. olarak numaralandırılan K, L, M, N

vb. harflerle etiketlenir ve alt bölümleri ayırt etmek için s, p, d ve f harfleri kullanılır. Kabuklardaki elektron sayısı arttıkça çekirdeğin kütlesi ve yükü de artar. Tüm iç kabuklar tamamlanmadan önce belirli dış kabuklarda elektronlar görülebilir. Bu durum, örneğin, 4s kabuğunda elektronlar olmasına rağmen 3d kabuğunun eksik olduğu 19 - 28 arası atom numaralı elementler (K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) için geçerlidir. Bu durum, atom numraları 26, 27 ve 28 olan elementlerin (Fe, Co ve Ni) yani ferromanyetik maddelerin ilk önemli özelliğidir, ancak ferromanyetizmanın oluşması için yeterli bir ölçüt değildir. Ferromanyetizmanın oluşması için aşağıdaki üç koşulun aynı anda karşılanması gerekir:

1. Atomun içinde doldurulmamış bir iç elektron kabuğu olmalıdır.
2. Bu doldurulmamış iç kabukta dengesiz dönüşler olmalıdır.
3. Atomların iyonları, doldurulmamış elektron kabuğunun yarıçapının en az üç katı kafes sabitine (birim hücre boyutu) sahip bir kristal kafes oluşturmalıdır.

Çeşitli atomların kabuklarındaki elektronların iki tür hareket yapabildikleri iyi bilinmektedir. Elektronlar çekirdeğin etrafında dönerken kendi eksenlerinde de dönerler (Şekil 2.1). Her iki hareket de diyamanyetizma ve paramanyetizmaya neden olan manyetik momentlere yol açar (Heck 1974).



Şekil 2.1. (a) Yörünge elektronu ve (b) dönen elekron ile ilişkili manyetik moment gösterimi (Callister ve Retwisch 2007)

Elementlerde manyetizasyonu oluşturan kuvvet, atomik manyetik dipol momenttir. Bir atomda elektronlar çekirdeğin etrafında döner ve çekirdekte proton ve nötronlar bulunur. Bir bütün olarak bir atom elektriksel olarak nötrdür, ancak manyetik dipoller gibi davranabilen hareketli yüklü parçacıklardan oluşmaktadır. Bir atomdaki elektronun

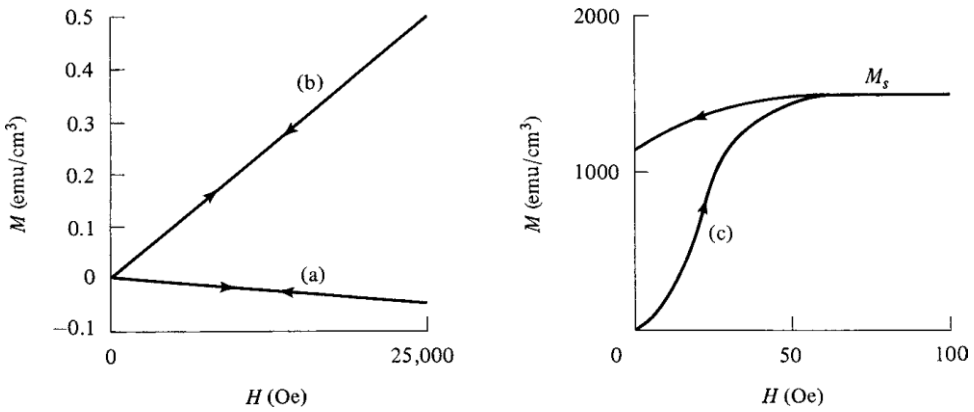
yörünge ve spin olmak üzere iki hareketi vardır. Bu nedenle, bir elektronun manyetik momentine yörünge ve spin manyetik momentleri olmak üzere iki temel katkı bulunmaktadır. Spin ve yörünge hareketlerinin birbirinden bağımsız olduğu varsayılırsa, elektronun toplam manyetik momenti, yörünge ve spin katkılarının vektörel toplamıdır. Çekirdekteki protonlar yüklü parçacıklar olduklarından, tıpkı elektronlar gibi hem yörünge hem de spin manyetik momentlerine sahiptirler. Nötr parçacıklar olan nötronlar, yörüngesel hareketlerine rağmen yörüngesel bir manyetik momente sahip değildirler, ancak içsel bir spin manyetik momentine sahiptirler. Çekirdeğin toplam manyetik momenti, nötron ve protonların manyetik momentlerinin vektörel toplamıdır. Çekirdeğin manyetik momentinin elektronunkiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 2000 kat daha küçük olmasından dolayı ihmal edilebilir ve bu nedenle, bir atomun manyetik momenti esas olarak elektronlar tarafından belirlenir (Galsin 2019).

Günümüzde periyodik tablodaki elementlerin çoğunun farklı şiddette manyetizma sergilediği gözlemlenebilir. Bir elemente dış bir manyetik alan uygulandığında meydana gelen manyetizasyon türü değişiklik göstermektedir. Periyodik tablonun bazı elementlerinde, uygulanan manyetik alanın tersi yönde manyetizasyon indüklenir. İndüklenen manyetizasyon, yalnızca uygulanan manyetik alanın var olduğu süre boyunca devam eder. Bu tür elementlere *diyamanyetik* elementler denir ve manyetik alan tarafından itilirler. Birçok elementte, uygulanan manyetik alan yönünde zayıf manyetizasyon oluşur ve uygulanan alan var olduğu sürece manyetizasyon devam eder. Bu tür elementlere *paramanyetik* elementler denir ve manyetik alan tarafından zayıf bir şekilde çekilirler. Bazı elementlerde, uygulanan manyetik alan yönünde oldukça güçlü manyetizasyon oluşur. Ayrıca, uygulanan alanın yokluğunda bile manyetizasyon mevcuttur. Bu tür elementlere *ferromanyetik* elementler denir ve manyetik alan tarafından güçlü bir şekilde çekilirler.

Bir malzemenin manyetik özellikleri, yalnızca M'nin büyüklüğü ve işaretiyle değil, M'nin H'ye göre değişme biçimiyle de karakterize edilir. Bu iki niceliğin oranına, manyetik alınganlık (χ) denir. Pratikte, alınganlık öncelikle ölçülür ve yalnızca diamanyetik ve paramanyetik malzemelerle bağlantılı olarak alıntılanır. Burada muhtemelen çok düşük sıcaklıklar ve yüksek alanlar hariç alınganlık manyetik alandan bağımsızdır. Bu malzemeler çok zayıf manyetik özellik sergilediklerinden, alınganlık

mühendislikte çok az öneme sahiptir. Mühendisler genellikle ferro ve ferrimanyetik malzemelerle ilgilenirler. Bu malzemelerde belirli bir alan tarafından üretilen toplam akı yoğunluğunun (manyetik indüksiyon, B) bilinmesi gereklidir. Genellikle manyetizasyon eğrisi olarak da adlandırılan B-H veya M-H eğrileri kullanılır. B'nin H'ye oranına geçirgenlik (μ) denir.

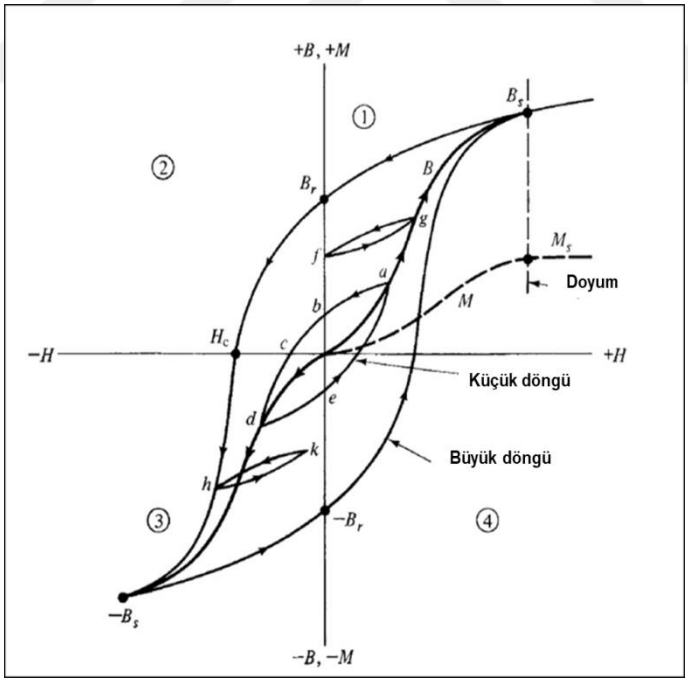
M ve H'nin manyetizasyon eğrileri olarak adlandırılan tipik eğriler, çeşitli maddeler için Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Şekil 2.2'deki (a) ve (b) eğrileri, sırasıyla diyamanyetik ve para- veya antiferromanyetik maddelere ait eğrilerdir. Bu maddeler normal şartlar altında lineer M-H eğrilerine sahiptir ve alan kaldırıldığında manyetizasyon kalmaz. Tipik bir ferro- veya ferrimanyetiğin (c) eğrisinde gösterilen davranışı oldukça farklıdır. Manyetizasyon eğrisi doğrusal değildir, dolayısıyla χ, H ile değişir ve maksimum bir değerden geçer. Bu durumda, *doyum* ve *histeresiz* (*tersinmezlik*) olmak üzere iki farklı olgu ortaya çıkmaktadır. Yeterince büyük H değerlerinde, manyetizasyonun doyum değerine (M_s) ulaşıp sabit kalması *doyum* olarak ifade edilir. Doyumdan sonra, H'nin sıfıra düşmesi manyetizasyonu sıfıra düşürmez ve kalıcı manyetizasyon oluşur. Bu durum *histeresiz* olarak ifade edilir. Ferro ve ferrimanyetik malzemeler histeresiz ile kalıcı mıknatıslara dönüştürülebilirler (Cullity ve Graham 2009).



Şekil 2.2. (a) Diyamanyetik, (b) para- veya antiferromanyetik, ve (c) ferro- veya ferrimanyetik maddelerin tipik manyetizasyon eğrileri (Cullity ve Graham 2009)

Bir ferromanyetik malzemenin manyetik özelliklerini tanımlamak için farklı manyetik alan şiddetlerine (H) karşı manyetik indüksiyon (B) grafiği incelenir. Şekil 2.3'te tipik bir manyetizayon eğrisi ve histeresiz döngüsünü içeren grafik gösterilmektedir.

Manyetizasyon eğrileri hem B (birinci çeyrekteki orijinden geçen tam çizgi) hem de M (kesikli çizgi) cinsinden gösterilir. Doyum elde edildikten sonra M sabit olmasına rağmen, H, B'nin bir parçasını oluşturduğu için B, H ile artmaya devam eder. Histeresiz döngüsünde, pozitif yönde doyuma ulaşıldıktan sonra H sıfıra düşürülürse, doyum indüksiyonu olan B_s'den, kalıcı veya artık indüksiyon olarak adlandırılan B_r'ye düşer. Uygulanan alan daha sonra tersine çevrilirse, uygulanan negatif alan zorlayıcılık olarak ifade edilen koersiviteye (H_c) eşit olduğunda indüksiyon sıfıra düşer (Cullity ve Graham 2009). Alternatif olarak manyetik alana karşı manyetizasyon değişim grafiği de kullanıldığında pozitif yönde doygunluğa ulaşıldıktan sonra H sıfıra düşürülürse, manyetizasyon, doyum manyetizasyonundan (M_s) kalıcı manyetizasyon değeri M_r'ye düşer. Uygulanan alan daha sonra tersine çevrilirse, uygulanan negatif alan zorlayıcılık olarak ifade edilen koersiviteye (H_c) eşit olduğunda manyetizasyon sıfıra düşer. Koersivite, bir ferromanyetik maddenin doyum manyetizasyon değerine ulaştıktan sonra, manyetizasyonu sıfır değerine düşürmek için uygulanan negatif yönde manyetik alan şiddeti olarak tanımlanabilir.

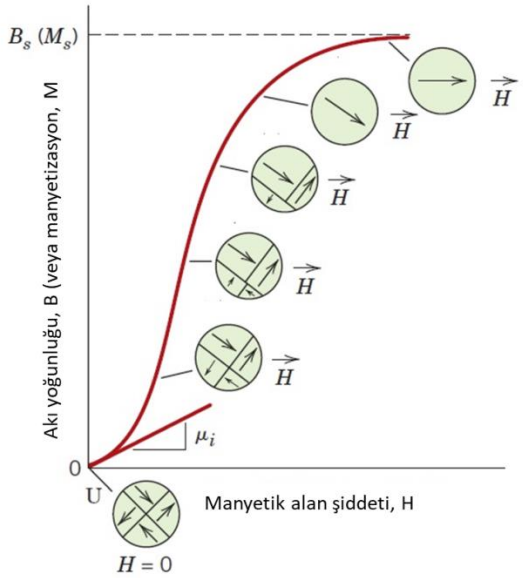


Şekil 2.3. Manyetizasyon eğrisi ve histeresiz döngüsü (Cullity ve Graham 2009)

2.4.2. Nanoparçacıklarda manyetizma ve tek domainli parçacıklar

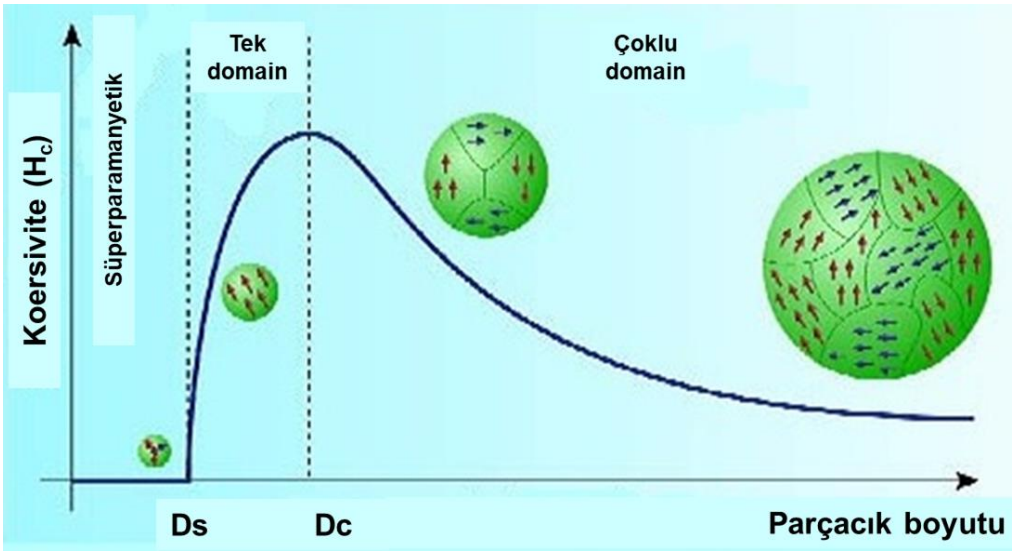
Yığın malzemelerde, koersivite (H_c) ve alınganlık (χ) gibi manyetik özellikleri belirlemek için anahtar parametreler; bileşim, kristalografik yapı, manyetik anizotropik enerji, boşluk ve kusurlardır. Bununla birlikte, boyutlar nanometre mertebesine indirildiğinde, boyut ve şekil olmak üzere en az iki önemli parametre daha söz konusu olmaktadır. Yani koersivite (H_c) ve alınganlık (χ) gibi temel manyetik özellikler daimi malzeme özellikleri değildir ve boyut, şekil ve bileşimdeki değişikliklere karşı hassastır (Jun ve ark. 2008).

Moleküler bir alanın, Curie sıcaklığının altında ve üstünde bir ferromanyetik maddede etki ettiği ve bu alanın, dış bir alan uygulanmadığında bile maddeyi doygunluğa kadar manyetize edebilecek kadar güçlü olması, Weiss'in ''madde sonradan kendi kendini doyurur'' veya ''kendiliğinden manyetize olur'' varsayımını ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, Weiss manyetize olmamış bir demir parçası elde edebilmenin mümkün olduğunu, demanyetize ferromanyetlerin domain adı verilen bir dizi küçük bölgelere ayrılmasıyla açıklamıştır (Şekil 2.4). Her domain doyum değerine kendiliğinden manyetize olur, ancak bazı domainlerin manyetizasyon yönleri, numunenin bir bütün olarak net manyetizasyonu olmayacak şekildedir. Manyetize etme işlemi, numuneyi çok domainli bir durumdan, uygulanan alanla aynı yönde manyetize edilmiş tek bir domain olduğu duruma dönüştürme işlemidir. İki domain arasındaki sınıra domain duvarı denir. Manyetik alan uygulandıkça domainler büyüyerek aralarındaki duvarı kaldırırlar ve tek domainli yapıya dönüşürler (Cullity ve Graham 2009).



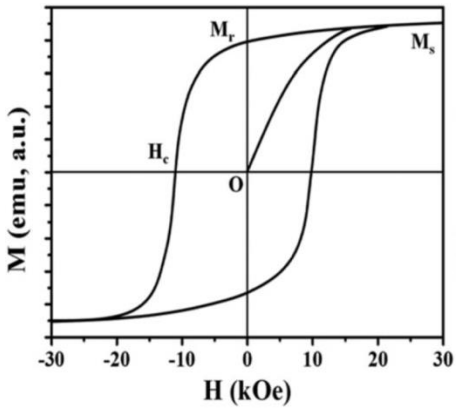
Şekil 2.4. Başlangıçta manyetik olmayan ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelere ait bir B-H eğrisi (Callister ve Retwisch 2007)

Bununla birlikte parçacık boyutu yapı içerisindeki domainleri etkiler. Parçacığın boyutu, bir domain duvarının kalınlığından daha küçükse, parçacıkta domain duvarı ile ayrılmış iki domain oluşamaz. Bunun sebebi, D çapındaki tek domainli bir parçacığın domain duvarı alanı ve enerjisi, parçacığın D^2 olan kesit alanı ile orantılı olarak değişirken, toplam manyetostatik enerjisinin, D^3 olan parçacık hacmi ile orantılı olarak değişmesidir. Bunlar dikkate alınması gereken enerjiler olduğundan, parçacık boyutu tek domainin oluşmasını sağlayan kritik bir çapın, D_c, altında olmalıdır (Şekil 2.5) (Cullity ve Graham 2009, Kolhatkar ve ark. 2013).



Şekil 2.5. Parçacık boyutuna bağlı koersivite değişimi (Akbarzadeh ve ark. 2012)

Kalıcı mıknatıs malzemeler için küçük ferromanyetik parçacıkların tek domain davranışı göstermesi ve yüksek koersiviteye sahip olması beklenir. Tek domainli ferromanyetik parçacığa ait tipik histeresiz döngüsü Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Kalıcı mıknatıs olmayan malzemeler için ise tek domain davranışı göstermesi ve düşük koersiviteye sahip olması beklenir (Cullity ve Graham 2009). Termal değişimler de manyetize olmuş bir maddeyi demanyetize edebilecek etkiye sahip olduğundan koersivitenin sıfır olmasını sağlar. Sıfır koersiviteye sahip olan tek domain davranışı gösteren parçacıklar süperparamanyetik olarak nitelendirilir (Dong ve ark. 2018).

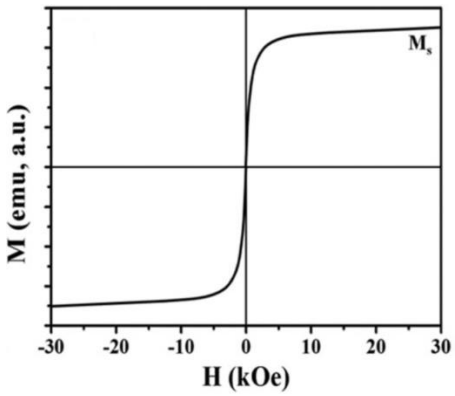


Şekil 2.6. Tek domainli ferromanyetik nanoparçacıkların tipik histeresiz döngüsü (Dong ve ark. 2018)

2.4.3. Süperparamanyetizma

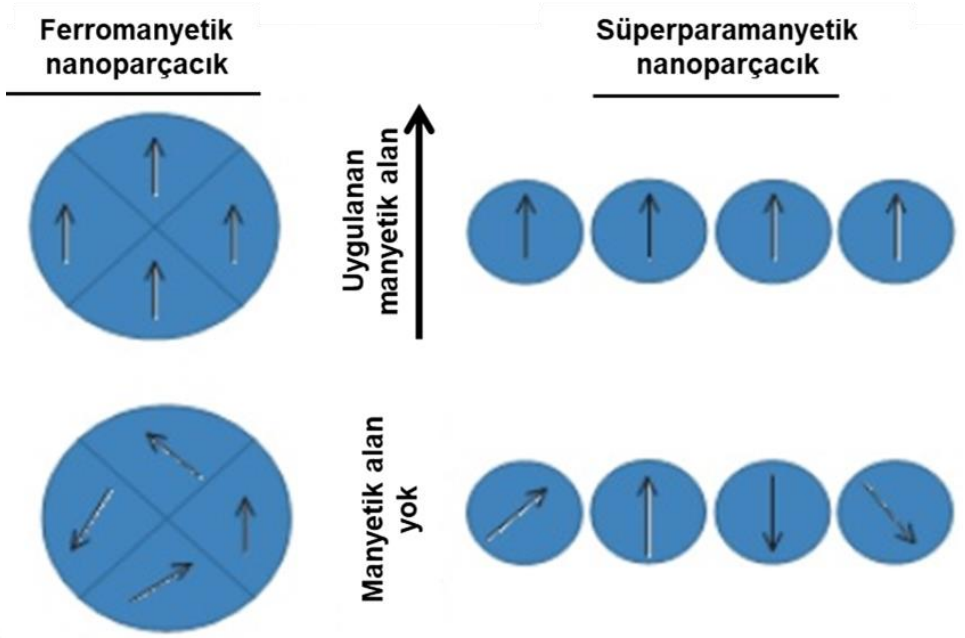
Nano ölçekli malzemelerin keşfedilmesinden bu yana, malzemelerin özellikleri geniş çapta değişmiş ve çeşitli yeni özellikler ortaya çıkmıştır. Boyuta bağlı bu özelliklerden biri süperparamanyetizmadır. Süperparamanyetizma, tek domaine sahip 50 nm'den küçük boyutlardaki parçacıklarda bulunabilir. Süperparamanyetik malzemeler hem paramanyetik hem de ferromanyetik davranış sergiler. Çünkü paramanyetik malzemeler gibi dış manyetik alan kaldırıldığında manyetik özelliklerini korumazlar ve ferromanyetik malzemeler gibi düşük bir manyetik alan uygulanmasıyla yüksek düzeyde manyetizasyon gösterirler. Süperparamanyetik davranışın ilginç uygulamalarından biri, uygulanan manyetik alanın frekansını ve gücünü değiştirerek üretilen ısıdır. Bu, süperparamanyetik malzemelerin kısa gevşeme sürelerinden kaynaklanmaktadır, çünkü kısa sürede manyetizasyonları sıfıra iner ve dış bir manyetik alanın etkisi altında manyetik momentleri hızla yeniden yönlendirilir. Hipertermi olarak bilinen lokal ısıtma ile doku onarımı gibi biyomedikal uygulamalarda süperparamanyetizma özelliğinden yararlanılır. Zararlı maddelerin, nanoparçacıkların yüzeyine adsorbe edilmesiyle sudan tehlikeli maddelerin manyetik olarak uzaklaştırılması süperparamanyetik parçacıkların bir başka değerli uygulamasıdır (Montazer ve Harifin 2018).

Şekil 2.7'de gösterildiği gibi süperparamanyetik nanoparçacıkların hızlı bir şekilde doyum manyetizasyonuna ulaşması ve dış manyetik alan kaldırıldığında termal etkiler nedeniyle kısa sürede demanyetize olmaları sebebiyle manyetizasyon eğrisinde histeresiz döngüsü oluşmaz (Dong ve ark. 2018). Yani süperparamanyetik nanoparçacıklarda artık manyetizayon oluşmadığı gibi ihmal edilebilir veya sıfır değerde koersivite vardır.



Şekil 2.7. Süperparamanyetik nanoparçacıkların tipik histeresiz döngüsü (Dong ve ark. 2018)

Tek domainli parçacıkların boyutu Şekil 2.5'te gösterildiği gibi (bkz. 2.4.2. Nanoparçacıklarda Manyetizma) kritik bir çapın altına düştüğünde, koersivite sıfır olur ve bu tür parçacıklar süperparamanyetik hale gelir. Süperparamanyetik parçacıklarda, termal dalgalanmalar, önceden doymuş bir düzeneği kendiliğinden demanyetize edecek kadar güçlüdür; bu nedenle, bu parçacıklar sıfır koersiviteye sahiptir ve histeresizi yoktur. Nanoparçacıklar, bir mıknatıs varlığında manyetik hale gelir, ancak mıknatıs kaldırıldığında manyetik olmayan bir duruma geri döner. Dış bir manyetik alan altında, bir ferromanyetik nanoparçacığın domainlerin ve tek domainli süperparamanyetik nanoparçacığın manyetik momenti uygulanan alanla Şekil 2.8'de gösterildiği gibi hizalanır. Dış bir alanın yokluğunda, ferromanyetik nanoparçacıklar net bir manyetizasyon sağlarken, süperparamanyetik nanoparçacıklar, manyetik momentin hızlı bir şekilde tersine çevrilmesi nedeniyle net bir manyetizasyon sergilemezler (Şekil 2.8) (Akbarzadeh ve ark. 2012).



Şekil 2.8. Ferromanyetik ve süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik alan varlığında ve yokluğunda manyetik davranışının şematik gösterimi (Akbarzadeh ve ark. 2012)

2.5. Manyetik nanokompozitler için takviye elemanları

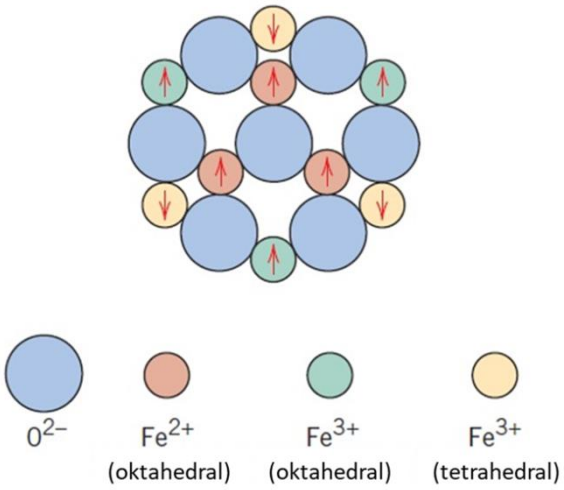
Doğada kendiliğinden manyetik özellik gösteren metaller; demir, nikel ve kobalttır. Manyetik nanoparçacıklar, manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ-Fe_2O_3) gibi demir oksitler, Fe, Co ve Ni gibi saf metallerin yanı sıra $NiFe_2O_4$ (nikel spinel ferrit), $MgFe_2O_4$ (magnezyum spinel ferrit) ve $CoFe_2O_4$ (kobalt spinel ferrit) alaşımları gibi bir dizi farklı kompozisyon ve faz ile sentezlenebilir (Liu ve ark. 2011).

Nano boyutlu ferromanyetik ve ferrimanyetik malzeme parçacıkları, parçacık boyutuna, şekline ve kristal yapısına bağlı olarak ilginç manyetik özellikler ortaya koyar. Çok sayıda manyetik malzemenin nano boyutlu parçacıkları, ekstra manyetik özelliklere sahip tümleşik fonksiyonel sistemler oluşturmak için organik veya inorganik gibi genişletilmiş matris malzemelerine dâhil edilmektedir. İyi bir kimyasal kararlılık ve düşük toksisite ile birlikte manyetik moment gibi eşsiz özelliklerinden dolayı manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ-Fe_2O_3) nanoparçacıkları, hem temel araştırmalar hem de çeşitli biyomedikal ve teknik uygulama alanlarında büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte manyetik parçacıkların bileşimi ile boyutları ve şekli nanokompozitin özelliklerini

önemli ölçüde etkiler ve belirli bir uygulamanın ihtiyaçlarını karşılamak için iyi kontrol edilmelidir (Behrens ve Appel 2016).

2.5.1. Manyetit

Manyetit, oksijen iyonları arasındaki boşluklarda bulunan demir iyonları ile sıkı istiflenmiş spinel kristal yapıya sahip kübik kafes yapısında bir demir oksittir. Bu yapıda metal iyonlarının kaplayabileceği iki farklı boşluk vardır: tetrahedral ve oktahedral bölgeler. Manyetitin kübik yapısında, boşlukların üçte biri tetrahedral yapıda oksijen iyonları ile koordine edilirken, üçte ikisi oktahedral bölgelerde bağlanır. Manyetit, 1/2'lik bir Fe^{2+}/Fe^{3+} stokiyometrisi içinde hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} içerir. Bununla birlikte, manyetit genellikle stokiyometrik değildir, bu da katyon eksikliği olan bir Fe (III) tabakasına neden olur. Manyetitin kristal formları, oktahedron ve tetrahedron örgü içerir ve spesifik yüzey alanı 4 ile 100 m^2/g arasındadır. Manyetitin kristal yapısı, 32 oksijen iyonu içeren ve 0,839 nm boyutundaki birim hücre ile yüzey merkezli kübik yapıda ters spineldir. 120 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda, Fe^{2+}'in tamamı ve Fe^{3+}'ün yarısı oktahedral bölgeleri işgal ederken Fe^{3+}'ün diğer yarısı tetrahedral bölgede bulunur. Fe^{2+}, daha yüksek bir kristal alan stabilizasyon enerjisi (CFSE) elde etmek için oktahedral bölgeleri işgal eder; eş zamanlı olarak, üç değerlikli demir atomları hem oktahedral hem de tetrahedral bölgelerde sıfır CFSE ile kalır. Bu durum manyetitin ters spinel olmasına neden olur. Bir iyondan diğerine elektronların hareket etme süreci, manyetitin 120 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek iletkenliğe sahip olmasını sağlar (Seabra ve ark. 2017). Fe iyonlarına ait spin momentleri Şekil 2.9'da gösterildiği gibi düzenlenir. Tüm Fe^{3+} iyonlarının spin momentleri, oktahedral konum için biri diğerine paralel olarak yukarı doğru, tetrahedral konumdaki Fe^{3+} iyonları ise ters yönde düzenlenir. Böylece tüm Fe^{3+} iyonlarının spin momentleri birbirlerini yok eder ve katının manyetizasyonuna net bir katkı sağlamaz. Tüm Fe^{2+} iyonları aynı yönde dizilmiştir ve net bir manyetizasyona sahiptir. Manyetizasyon toplam net momentten kaynaklanır (Callister ve Retwisch 2007).



Şekil 2.9. Fe_3O_4 bileşiğinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için spin manyetik moment dizilimini gösteren şematik diyagram (Callister ve Retwisch 2007)

2.5.2. Manyetit nanoparçacıklarının sentez yöntemleri

Manyetit nanoparçacıkları sentezlemek için mikroemülsiyon, sol-jel, sono kimyasal reaksiyon, hidrotermal reaksiyon, öncüllerin hidrolizi ve termolizi, ve elektrosprey gibi bir çok kimyasal yöntem kullanılabilir (Laurent ve ark. 2008). Son zamanlarda, süperparamanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların sentezlenmesi için birlikte çöktürme (Wang ve ark. 2010, Erdem ve ark. 2019, Erdem ve Bilgin 2020), hidrotermal sentez (Hu ve ark. 2010) ve lazer piroliz (Veintemillas-Verdaguer ve ark. 2001) tekniğini içeren çeşitli yaklaşımlar araştırılmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme tekniği, manyetik nanoparçacıkları elde etmek için en basit ve en etkili kimyasal yoldur. Demir oksitler (ya Fe_3O_4 ya da γ-Fe_2O_3) genellikle sulu ortamda demir (II) ve demir (III) tuzlarının dengeli bir stokiyometrik karışımı ile hazırlanır. Fe_3O_4 oluşumunun kimyasal reaksiyonu Eşitlik (2.1)'deki gibi yazılabilir. Bu reaksiyonun termodinamiğine göre, Fe_3O_4'ün tam çökmesi, pH 8 ile 14 arasında ve oksijensiz bir ortamda 2:1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) stokiyometrik oran ile sağlanabilir (Laurent ve ark. 2008).

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (2.1)$$

Bu yöntemle manyetit nanoparçacıkların oluşum mekanizmasındaki reaksiyonlar Eşitlik (2.2-2.5)'te verilmiştir.

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (2.2)$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O \quad (2.3)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (2.4)$$

$$2FeOOH + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O \quad (2.5)$$

Oksijen varlığında manyetit (Fe_3O_4) çok kararlı değildir, oksidasyona duyarlıdır ve Fe^{2+} iyonları Fe^{3+} iyonlarına oksitlenir (Eşitlik (2.6)) (Karakelle 2019).

$$Fe^{2+} + 1/2\ O_2 \rightarrow Fe^{3+} \quad (2.6)$$

Bu teknik oldukça basit, ucuz ve büyük ölçekte üretim için uygun olmasına rağmen, Fe_3O_4 nanokristallerinin boyut dağılımını, kristalinitesini ve manyetizasyon değerlerini kontrol etmek genellikle zordur.

Hidrotermal yöntem

Bu yöntemde, reaksiyonlar basıncın 2000 psi'den yüksek ve sıcaklığın 200 °C'nin üzerinde olabileceği reaktörlerde veya otoklavlarda sulu ortamda gerçekleştirilir. Hidrotermal yöntem ile ferrit oluşumu için hidroliz ve karışık metal hidroksitlerin oksidasyonu veya nötrleştirilmesi olmak üzere iki ana yol vardır. Bu işlemde çözücü, sıcaklık ve süre gibi reaksiyon koşullarının genellikle ürünler üzerinde önemli etkileri vardır. Fe_3O_4 tozlarının parçacık boyutunun reaksiyon süresi uzadıkça arttığı ve daha yüksek su içeriğinin daha büyük Fe_3O_4 parçacıklarının çökmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Kristalizasyondaki parçacık boyutu, rekabet içinde olan çekirdeklenme ve tane büyümesi hızları ile kontrol edilir ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Çekirdeklenme, daha yüksek sıcaklıklarda tane büyümesinden daha hızlı olabilir ve parçacık boyutunda bir azalmaya neden olabilir. Diğer yandan, reaksiyon süresinin uzatılması tane büyümesini destekler. Hidrotermal yöntemle sodyum bis(2-

etilheksil)sülfosüksinat yüzey aktif madde kullanılarak 27 nm çapındaki ferromanyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkların hazırlandığı literatürde bildirilmiştir (Laurent ve ark. 2008).

Lazer piroliz yöntemi

Reaksiyon hacmini azaltmak için lazer piroliz kullanılabilir. Lazer, gaz halindeki bir demir öncüsü karışımını ve küçük, dar boyutlu ve toplanmamış nanoparçacıklar üreten akan bir gaz karışımını ısıtır (Laurent ve ark. 2008). Lazer piroliz yöntemi ile dar boyut dağılımına sahip nanoparçacıklar sentezlenebilir. Maghemit nanoparçacıklarını elde etmek için kullanılan pirolize dayalı işlemlerin çoğu, bir Fe^{3+} tuzundan başlar. Bununla birlikte, bu yöntemde Fe^{3+}, kısmen Fe^{2+} ve Fe^{3+} karışımına indirgenerek manyetit oluştuktan sonra oksitlenerek maghemit oluşur. İlk indirgeme aşaması olmadan maghemit yerine hematit oluşur (Veintemillas-Verdaguer ve ark. 2001). Piroliz deney koşulları ayarlandığında, maghemit nanoparçacıklarının kristal boyutu, çok dar bir boyut dağılımı ile 2 ile 7 nm aralığında değişmektedir (Laurent ve ark. 2008). Sentez yöntemi, kimyasal bir reaksiyonu başlatan ve sürdüren sürekli dalgalı bir karbon dioksit lazeri ile akan bir gaz karışımını ısıtmayı içerir. Belirli bir basınç ve lazer gücünün üzerinde, reaksiyon bölgesinde kritik bir ürün çekirdeği konsantrasyonu oluşur. Bu, inert bir gaz tarafından filtreye taşınan parçacıkların homojen çekirdeklenmesine yol açar. Hava akışını sisteme sokmak için iki farklı yöntem kullanılır. Birinci yöntemde, demir pentakarbonil buharı ile birlikte bir hava ve etilen karışımı eklenir; oksidasyon lazer ışını altında gerçekleşir. Bu süreç sert oksidasyon olarak adlandırılır. İkinci yöntemde ise, lazer giriş penceresinde toz birikmesini önlemek için kullanılan argon akışıyla karıştırılmış reaksiyon odasına hava verilir. Oksidasyon lazerden sonra gerçekleşir. Bu süreç yumuşak oksidasyon olarak adlandırılır (Veintemillas-Verdaguer ve ark. 2001).

Sol-jel yöntemi

Sol-jel işlemi, nano yapılı metal oksitlerin sentezi için elverişli bir yöntemdir. Bu işlem, nanoparçacıkların bir "solünü" oluşturan çözeltideki moleküler öncülerin hidroksilasyonu ve yoğunlaştırılmasına dayanır. Kondenzasyon ve inorganik polimerizasyon, üç boyutlu bir metal oksit ağı olarak adlandırılan yaş jeli oluşturur. Jelin özellikleri sol-jel işleminin sol aşaması sırasında oluşturulan yapıya bağlıdır. Bu

reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinden, kristal elde etmek için daha fazla ısıl işlemlere ihtiyaç vardır. Bu yöntemde, çözücü, sıcaklık, kullanılan tuz öncülerinin konsantrasyonu, pH ve karıştırma koşulları sonuç ürünü etkiler (Laurent ve ark. 2008).

2.6. Mezogözenekli Matrisler ve SBA-15

Silikalar, polimerler, ve karbon matrisler manyetik nanokompozitler için literatürde karşımıza çıkan matris malzemeleridir. Bunların içerisinde mezogözenekli silikalar, mezogözenekli karbon, mezogözenekli polimerler matris olarak sıkça kullanılan malzemelerdir. Gözenekli malzemelerin önemli bir özelliği gözeneklerin çapıdır. Gözenekli malzemeler gözenek boyutlarına göre üç sınıfa ayrılır;

- gözenek çapı < 2 nm olan malzemeler mikrogözenekli,
- 2 nm ≤ gözenek çapı ≤ 50 nm olan malzemeler mezogözenekli,
- gözenek çapı > 50 nm olan malzemeler makrogözenekli olarak sınıflandırılır.

Mikrogözeneklere sahip zeolitler, kristaldirler ve bu nedenle iyi tanımlanmış gözenek çaplarına sahiptirler. Makrogözenekli silika jel tamamen amorftur ve gözenekleri oldukça büyük çaptadır. Mezogözenekli silikalar, hem gözenek çaplarında hem de gözenek çaplarının dağılımında bu iki malzeme arasında yer alırlar.

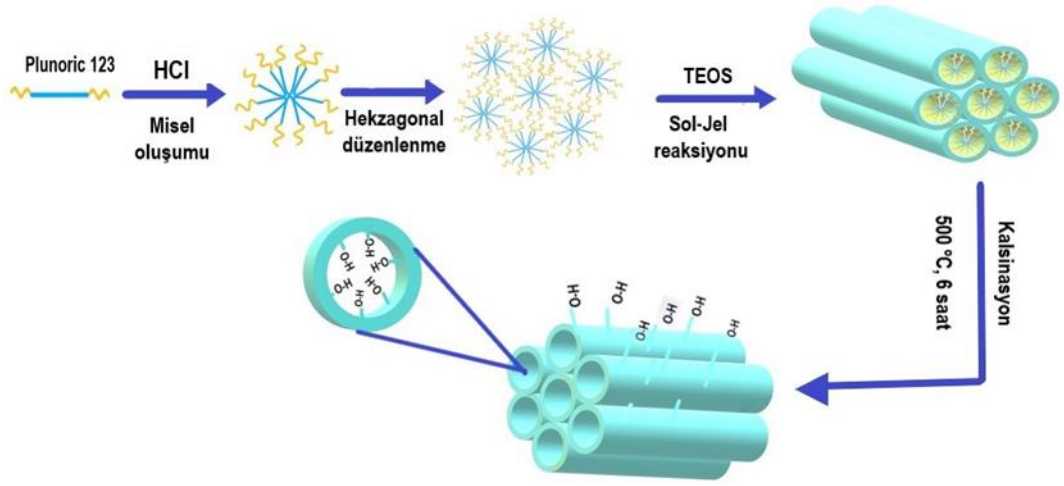
Mikro gözenekli zeolitler ve makro gözenekli silika jeller arasında iyi tanımlanmış gözeneklere sahip kararlı malzemelerin olmaması, ilk olarak 1992'de Mobil araştırmacıları tarafından M41S malzemelerinin keşfiyle ele alınmıştır. MCM-41 (hekzagonal faz), MCM-48 (kübik faz) ve MCM-50 (lameller faz); M41S ailesinden olan bazik ortamda alkiltrimetilamonyum katyonik yüzey aktif maddeleri kullanılarak oluşturulan silikalardır (Hoffmann ve ark. 2006). Mezogözenekli malzemelerin farklı fazlarda olmalarının temel nedeni yüzey aktif madde moleküllerinin konsantrasyona bağlı olarak değişken yapılarda ayrı ayrı aktif olarak bulunmalarına dayanır. Kritik misel konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda yüzey aktif madde molekülleri çözelti ortamında serbest halde bulunur. Kritik misel konsantrasyonunun üzerine çıkıldığında yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik uçları etkileşime girecek mesafede bulunabileceğinden, mümkün olabilecek sayıda yüzey aktif madde molekülü bir araya toplanarak hidrofobik uçlar merkezde hidrofilik uçlar dışa doğru olacak

şekilde düzenlenerek miselleri oluştururlar. Konsantrasyon artışının devam etmesiyle oluşan miseller agrege olmaya devam ederek çubuk şeklinde düzenlenirler ve konsantrasyon daha da artırıldığında çubuk şeklinde düzenlenmiş misel toplulukları bir araya gelerek sıvı kristal fazları oluştururlar (Hoffmann ve ark. 2006).

Mezogözenekli hekzagonal fazdaki silikalardan olan SBA-15 daha yüksek duvar kalınlıklarına sahip olması nedeniyle, yine hegzagonal fazlı olan MCM-41 ile kıyaslandığında daha yüksek termal ve hidrotermal kararlığa sahiptir. Bununla birlikte, üretim maliyetinin de oldukça ucuz olması, SBA-15'i MCM-41'den üstün kılmaktadır. Kendiliğinden oluşan çok moleküllü mezogözenekli malzemelerin keşfi ile çeşitli araştırma alanlarına yoğun ilgi başlamıştır (Liu ve ark. 2011). Mezogözenekli silika, tek tip ve ayarlanabilir gözenek boyutları, yüksek yüzey alanı, tekrarlanabilir düzenli yapılar gibi ilginç özellikleriyle katalizör, ilaç, tanı ve adsorpsiyon alanlarında yaygın olarak araştırılmaktadır (Yu ve ark. 2015b).

SBA-15 mezogözenekli silika, ilk olarak 1998 yılında Kaliforniya Üniversitesi'nden (Santa Barbara eyaletinde) araştırmacılar tarafından sentezlendi. Düzenli bir altıgen mezogözenek yapısına sahip olan SBA-15, organik bir amfifilik triblok kopolimeri kullanılarak oluşturulur. Yüzey aktif madde olarak kullanılan bu iyonik olmayan triblok kopolimeri, ucuz ve biyolojik olarak bozunabilir özelliklere sahip olup yüksek gözenek boyutlarına neden olur (Liu ve ark. 2011). Düzenli mezogözenekli silika, termal, mekanik ve kimyasal stabiliteleri ve hidrofilik yüzeyi nedeniyle iyi bir destek malzemesidir. Özellikle SBA-15, geniş yüzey alanına (1000 m^2 g^{-1}'a kadar), iyi düzenlenmiş altıgen kanallara (5 - 30 nm), mekanik stabilite sağlayan kalın gözenek duvarlarına (3 - 6 nm) ve mükemmel hidrotermal stabiliteye sahip mezogözenekli bir moleküler elek olarak adsorpsiyon içeren uygulamalar için iyi bir potansiyele sahiptir (Zhao ve ark. 1998, Jin ve ark. 2008, Gao ve ark. 2015, Fissaha ve ark. 2020). Dahası, SBA-15, tek tip altıgen kanallar içerdiği ve dar bir gözenek boyutu dağılımı sunduğu için umut verici bir destektir (Nguyen ve ark. 2021). Ayrıca, yüzeyi işlevselleştirme için reaktif bölgeler sağlayan bol silanol gruplarına sahiptir (Fissaha ve ark. 2020). Bu özellikler SBA-15'i, yüzeyine farklı aktif molekülleri dâhil etmek için ideal bir taşıyıcı haline getirir (Nguyen ve ark. 2021).

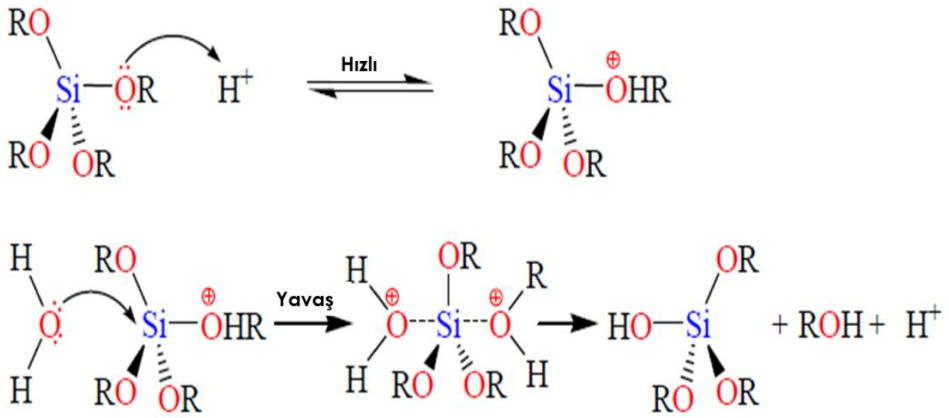
SBA-15'in oluşumunda iki temel olgu vardır: birincisi; kendiliğinden toplanma mekanizması, ikincisi; silika kaynağının sol-jel reaksiyonlarıdır. Kendiliğinden toplanma mekanizmasında, asidik ortamda çözünen non-iyonik yüzey aktif madde molekülleri toplanarak sırasıyla miselleri oluşturur, toplanmaya devam ettikçe miseller çubuk şeklini alacak şekilde bir araya gelir ve son olarak bu misel toplulukları hekzagonal biçimde düzenli bir yapı oluşturur. Sol-jel reaksiyonlarında hekzagonal düzenlenmiş şablonun etrafında silika kaynağı olarak tetraetoksisilan (TEOS) kullanılarak inorganik polimer ağının oluşumu gerçekleşir. Son olarak kalsinasyon veya ekstraksiyon işlemleri ile şablon olarak kullanılan yüzey aktif madde gözeneklerden çıkarılarak hekzagonal düzenlenmiş mezogözenek yapısına ve kalın gözenek duvarlarına sahip SBA-15 Şekil 2.10'da şematize edildiği gibi elde edilir.



Şekil 2.10. SBA-15'in sentezinin şematik gösterimi

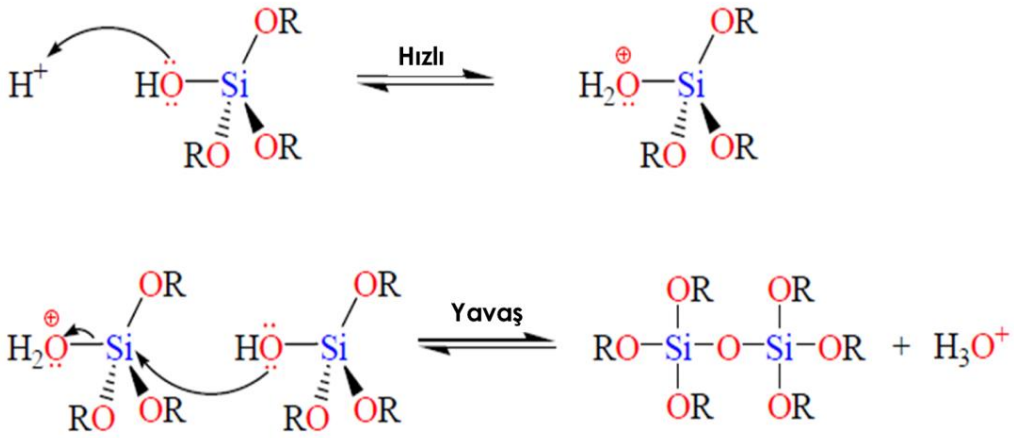
Sol-jel reaksiyonları, sulu bir metal alkoksit $[M^{n+}(OR)_n]$ solüsyonunu inorganik bir ağa dönüştüren reaksiyonlardır. Sol-jel yöntemi ile ayrıca, geleneksel cam üretim sürecinin gerektirdiği yüksek sıcaklıklardan çok daha düşük, oda sıcaklığında homojen, yüksek saflıkta inorganik oksit camlar üretilebilir. Örneğin, silika eriyik işleme camından elde edilebilir, ancak sol-jel yöntemi amorf silika üretimi için daha etkilidir. Sol-jel yönteminin bir başka avantajı; gaz ve sıvı ayrımları, optik kaplamalar, koruyucu filmler, membranlar ve kataliz gibi çeşitli uygulamalar için kalıplanmış jeller, eğrilmiş lifler, ince filmler, moleküler kafesler, aerojeller, kserojeller (kuru jeller) ve mezogözenekli malzemeler gibi farklı formlarda silika üretme kabiliyetidir. Bu nedenle, sol-jel polimerizasyon ve işleme koşullarının değiştirilmesi, silikanın yığın (kitlesel)

özelliklerini kontrol etmek için yararlıdır. Sol-jel yöntemini kullanmanın avantajları arasında, hammaddelerinin yüksek saflıkta bulunabilirliği de yer almaktadır. Sol-jel reaksiyonundan kaynaklanan inorganik ağın çeşitli özelliklerinin modifikasyonu, inorganik bileşiğin farklı organik polimerlere dâhil edilmesiyle mümkündür. Sol-jel işlemi, bir solun bir jele dönüşümünü içerir. Sol, bir sıvı içinde dağılmış küçük parçacıkların bir kolloidi olarak tanımlanır. Öte yandan bir jel, akışkan olmayan rijit bir kütledir ve genellikle sürekli bir sıvı faz içeren sürekli bir ağdan oluşan bir maddedir. Bu nedenle sol-jel reaksiyonları, kolloidal parçacıklar (sol) geliştirmek ve sonuç olarak bunları bir ağ (jel) haline getirmek için inorganik alkoksit monomerlerinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını içerir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızları ve mekanizmaları, katalizörün türünden güçlü bir şekilde etkilenir. Asit katalizinde, hidrolizdeki ilk adım, protonun bir alkoksit oksijen atomuna elektrofilik saldırısıdır ve bu, üzerinde pozitif bir yükün gelişmesine yol açar (Şekil 2.11). Bu elektrofilik saldırı aynı zamanda silisyum merkez atomu ile saldırıya uğrayan oksijen atomu arasındaki bağı (Si−O) daha polar hale getirir ve alkol grubunun ayrılmasında bağın kırılmasını kolaylaştırır. Asit hidrolizindeki hız kontrol adımı, arka taraftan silisyum atomu üzerine suyun oksijen atomunun S_N2 nükleofilik saldırısıdır. Bu son nükleofilik saldırı, silisyum merkez atomunun hem $-OH_2$ hem de −OHR'ye kısmen bağlı olduğu bir penta-koordinat geçiş durumunun oluşumuyla sonuçlanır. Gelen grup (saldıran su molekülü), silisyum merkez atomu ve ayrılan grup (ayrılan alkol molekülü), silisyum merkez atomunun düzlemine ve diğer üç alkoksit grubuna dik bir eksen üzerinde uzanır. Hidroliz reaksiyonunun asidik koşullar altında su konsantrasyonuna göre birinci mertebe olduğu da bulunmuştur. Buna göre, su/alkoksit oranındaki bir artış, hidroliz hızında bir artışa neden olur (AlOthman 2012).



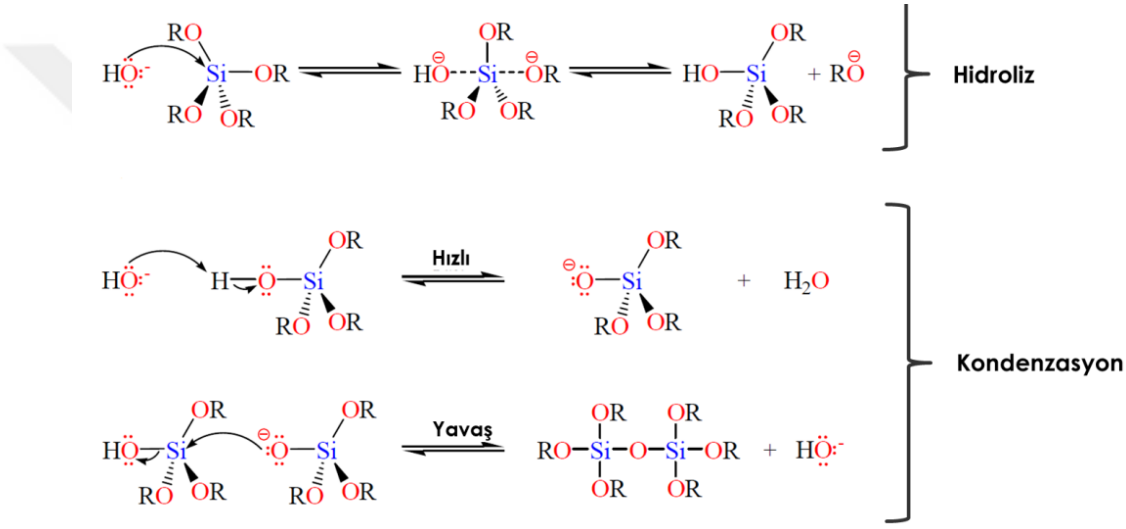
Şekil 2.11. Asit katalizörlüğünde alkoksisilanın hidroliz mekanizması (AlOthman 2012)

Kondenzasyon hızı ve mekanizması da, reaksiyonun pH'ına oldukça bağlıdır. Örneğin, silikanın çözünürlüğü ve çözünme hızı önemsiz olduğundan yoğuşma reaksiyonları düşük pH değerinde tersinmez hale gelir. Asidik koşullar altında kondenzasyon mekanizması Şekil 2.12'de gösterilmektedir. İlk adım hızlı adımdır ve protonun silanol grubunun oksijenine elektrofilik saldırısıdır. Bu saldırı silanol oksijenin pozitif yüklü hale gelmesine neden olur. İkinci adım, protonlanmış bir silanol grubu ile protonlanmamış bir grup arasındaki kondenzasyonun bir sonucu olarak bir hidronyum katyonunun (katalizör) kaybı yoluyla bir siloksan köprüsünün oluşturulmasıdır. Dikkat çekici bir şekilde, hem hidroliz hem de kondenzasyon reaksiyonlarındaki ilk adımlar benzerdir.



Şekil 2.12. Asit katalizörlüğünde alkoksisilanın kondenzasyon mekanizması (AlOthman 2012)

Silika oluşumu için bir baz katalizörü kullanıldığında, hidroksit iyonu, bir S_N2 hidroliz adımında tetraalkoksisilanın merkez silisyum atomuna saldıran bir nükleofil görevi görür. Bu adımın sonunda bir silanol ve bir alkoksit iyonu oluşur. Silanol protonunun hidroksit iyonu tarafından ayrılması, siloksit iyonu ve su oluşumuna yol açan kondenzasyon sürecindeki ilk adımdır. Daha sonra, ikinci iyonun silanolün merkez silisyum atomu üzerindeki S_N2 saldırısıyla hidroksit iyonu ayrılırken bir siloksan bağı oluşturulur. Bu adım, hidroksit iyonu katalizörünü yeniden üretir ve yoğunlaştırma reaksiyonlarının hız belirleyici adımıdır. Baz katalizör varlığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon mekanizmaları Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Baz katalizörlüğünde alkoksisilanın hidroliz ve kondenzasyon mekanizması (AlOthman 2012)

Bir asit katalizörü kullanıldığında, hız kontrol eden adım parçacık çekirdeklenmesidir ve hızlı adım hidrolizdir. Bu gerçek, daha az siloksan bağları ve yüksek konsantrasyonda silanol grupları ve dolayısıyla minimal dallanmış polimerik türler ile daha lineer benzeri ağların üretilmesine yol açar. Öte yandan, baz katalizörü ile alkoksit hidrolizi asitten daha hızlıdır ve sol parçacıklarının hızlı agregasyonunu önler ve genel ağda daha az silanol grubu olan oldukça yoğun malzemelerle sonuçlanır (AlOthman 2012).

$(R'O)_3Si - R - Si(OR')_3$ tipi köprülü organosilika öncüllerinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile organik-inorganik hibrit malzemelerin sentezi uzun süredir bilinmektedir (Hoffman ve ark. 2006). Bu bağlamda, tetrametoksisilan (TMOS)

ve tetraetoksisilan (TEOS) gibi alkoksisilanlar, silika jellerin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (AlOthman 2012). TEOS'un hidroliz reaksiyonlarında dört ardışık hidroliz aşaması dikkate alınmıştır ve her hidroliz adımında bir molekül etanol (C_2H_5OH) üretilir (Eşitlik (2.7) - (2.10)). Hidroliz hızı oksonyumun (hidronyum) etoksi grubuna saldırısı tarafından yönetilmektedir. Alkoksi gruplarının protonasyonu, elektron yoğunluğunu silisyumdan çekerek daha elektrofilik hale getirir, bu da literatüre göre bimoleküler olduğu varsayılan suyun nükleofilik saldırısını destekler. Ayrıca, protonlanmış etoksi grubu, protonsuz etoksi grubundan daha iyi bir ayrılan gruptur. Su molekülleri protonlanmış etoksi gruplarına karşı taraftan saldırır ve kısmi bir pozitif yük kazanır. Geçiş durumu, konfigürasyonun silisyumun tetrahedron üzerinde tersine çevrilmesiyle birlikte alkolün yer değiştirmesiyle bozulur. Eşitlik (2.11) ve (2.12) TEOS'un kondenzasyon reaksiyonlarını tanımlamaktadır (Echeverria ve ark. 2018).

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \xrightarrow{k_{h1},[H_3O^+]} Si(OC_2H_5)_3(OH) + C_2H_5OH \quad (2.7)$$

$$Si(OC_2H_5)_3(OH) + H_2O \xrightarrow{k_{h2},[H_3O^+]} Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + C_2H_5OH \quad (2.8)$$

$$Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + H_2O \xrightarrow{k_{h3},[H_3O^+]} Si(OC_2H_5)(OH)_3 + C_2H_5OH \quad (2.9)$$

$$Si(OC_2H_5)_2(OH)_3 + H_2O \underset{k_{-h4},[H_3O^+]}{\overset{k_{h4},[H_3O^+]}{\rightleftharpoons}} Si(OH)_4 + C_2H_5OH \quad (2.10)$$

$$2Si(OH)_4 \xrightarrow{k_{c1},[H_3O^+]} (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O \quad (2.11)$$

$$(OH)(Si(OR)_2O)_n\text{-}Si(OH)_3 + Si(OH)_4 \xrightarrow{k_{c2},[H_3O^+]} (OH)(Si(OR)_2O)_{n+1}\text{-}Si(OH)_3 + H_2O \quad (2.12)$$

SBA-15 sentezinde, modifikasyonu ve fonksiyonelleştirmeyi kolaylaştıran silanol gruplarının yüksek oranda oluşmasını sağlayan asit katalizör tercih edilmektedir. Asidik ortamdaki yüzey aktif madde ile silika kaynağı TEOS arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmasına göre, yüzey aktif maddenin etilen oksit kısımları kuvvetli asidik ortamda hidronyum iyonları ile etkileşir ve yüklü duruma ulaşır. Yüklü etilen oksit birimleri ile katyonik silika türleri arasındaki hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik etkileşimlerinin kombinasyonu aracılığıyla $REO_{m-y}((EO)H_3O^+)_y \ldots yX^- \ldots Si(OEt)_{4-n}(OH_2^+)_n$ etkileşimi gerçekleşmektedir. Reaksiyon mekanizması Eşitlik

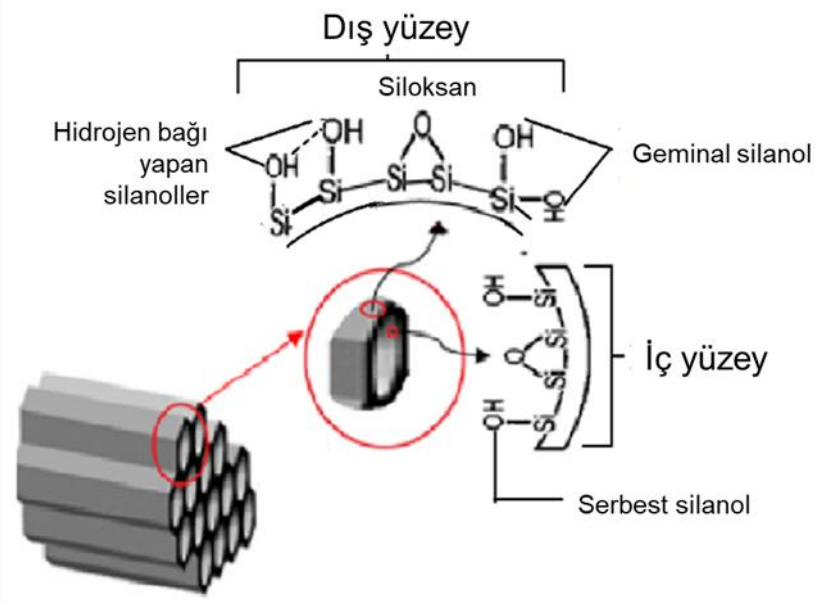
(2.13) - (2.15)'te gösterildiği gibidir (AlOthman 2012, Echeverria ve ark. 2018, Hoffman ve ark. 2006, Zhao ve ark. 1998).

$$REO_m + yHX \xrightarrow{H_2O} REO_{m-y}[(EO)H_3O^+]_y \cdots yX^- \quad (2.13)$$

$$Si(OEt)_4 + nH_3O^+ \xrightarrow[pH<2]{} Si(OEt)_{4-n}(OH_2^+)_n + nEtOH \quad (2.14)$$

$$REO_{m-y}((EO)H_3O^+)_y \cdots yX^- \cdots Si(OEt)_{4-n}(OH_2^+)_n \quad (2.15)$$

SBA-15'in yüzey kimyası Şekil 2.14'te gösterildiği gibi serbest ve geminal (ikiz) silanol grupları ile siloksan bağı yapanlar ve serbest olamayıp aralarında hidrojen bağı yapan silanol yapılarıyla tanımlanabilmektedir (Zienkiewicz-Strzałka ve ark. 2015, Tamanna 2016).



Şekil 2.14. SBA-15'in yüzey kimyası (Tamanna 2016)

SBA-15'in kullanım alanına göre kullanıma uygun hale getirilmesi için genellikle fonksiyonelleştirilmesi tercih edilmektedir. Post grafting (aşılama) ve birlikte kondenzasyon gibi iki yaygın fonksiyonelleştirme yaklaşımı vardır (Liu 2010). Aşılama yönteminde, istenen fonksiyonel grupların aşılanması genellikle yüzey aktif maddelerin çıkarılmasından sonra gerçekleştirilir. Fonksiyonelleştirme, SBA-15 yüzeylerinde bulunan serbest ve geminal silanol gruplarının silasyonuyla elde edilir. Serbest ya da geminal olmayan silanol grupları arasında hidrojen bağı oluşur, dolayısıyla ileri modifikasyon için daha az erişilebilir olurlar. Bu yöntem mezogözenekli silikaların

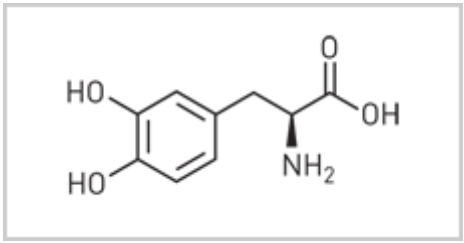
modifikasyonu için en kolay ve en sık kullanılan yöntemdir, çünkü aşılama sonrasında mezo yapıları değişmeden kalır.

İkinci yöntem, biri organik fonksiyonel grup içeren iki farklı silika öncüsünün birlikte yoğunlaşmasını içerir. Bu yöntemle fonksiyonel grupların dağılımının, aşılama yönteminden daha homojen olduğu bulunmuştur (Liu 2010).

2.7. Fonksiyonelleştirme Elemanı

Fonksiyonelleştirme elemanı, bir malzemeyi iyileştirmek için aktif grup kazandırma amacıyla takviye edilen bileşen olarak tanımlanabilir. Malzemenin kimyasına bakılmaksızın neredeyse her yüzeye sağlam ve güçlü yapışma gösteren polidopamin yapısında bulunan o-kinon, karboksi, amino grup, imin, katekol ve fenol grupları dâhil olmak üzere birçok aktif grup sayesinde önemli bir fonksiyonelleştirme elemanıdır.

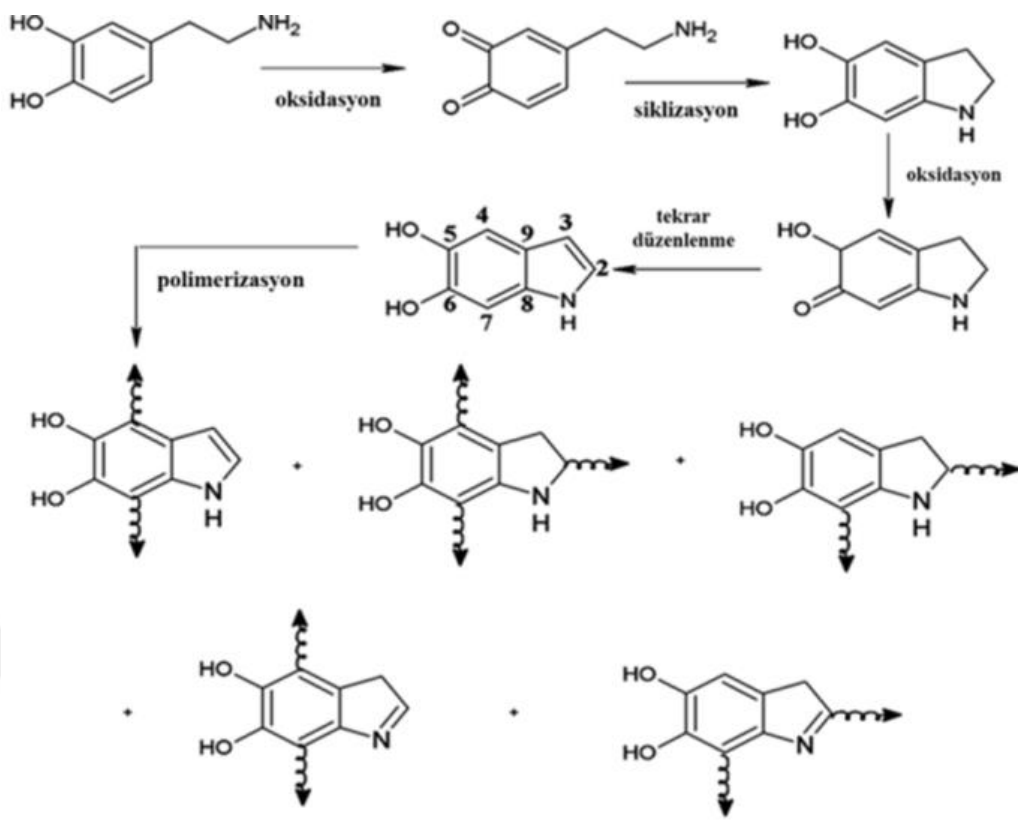
Omurgasız midyelerin katı yüzeylere yapışmasının gözlemlenmesi, malzeme bilimi alanında önemli bir ilerlemeye yol açmıştır. Bilim adamları, midyenin ıslak zeminde bile yüksek bağlanma direnci olan çeşitli yüzeylere güçlü bir şekilde yapışabildiğini gözlemişlerdir. Yaptıkları araştırmalar sonucunda, plak-substrat ara yüzüne yakın 3,4-dihidroksi-L-fenilalanin (DOPA) (Şekil 2.15) ve lizinle zenginleştirilmiş proteinlerin, olağanüstü sağlam yapışmanın temel kaynağı olduğunu bulmuşlardır (Waite ve Quin 2001).



Şekil 2.15. 3,4-dihidroksi-L-fenilalaninin (DOPA) molekül yapısı (Roche, 2005)

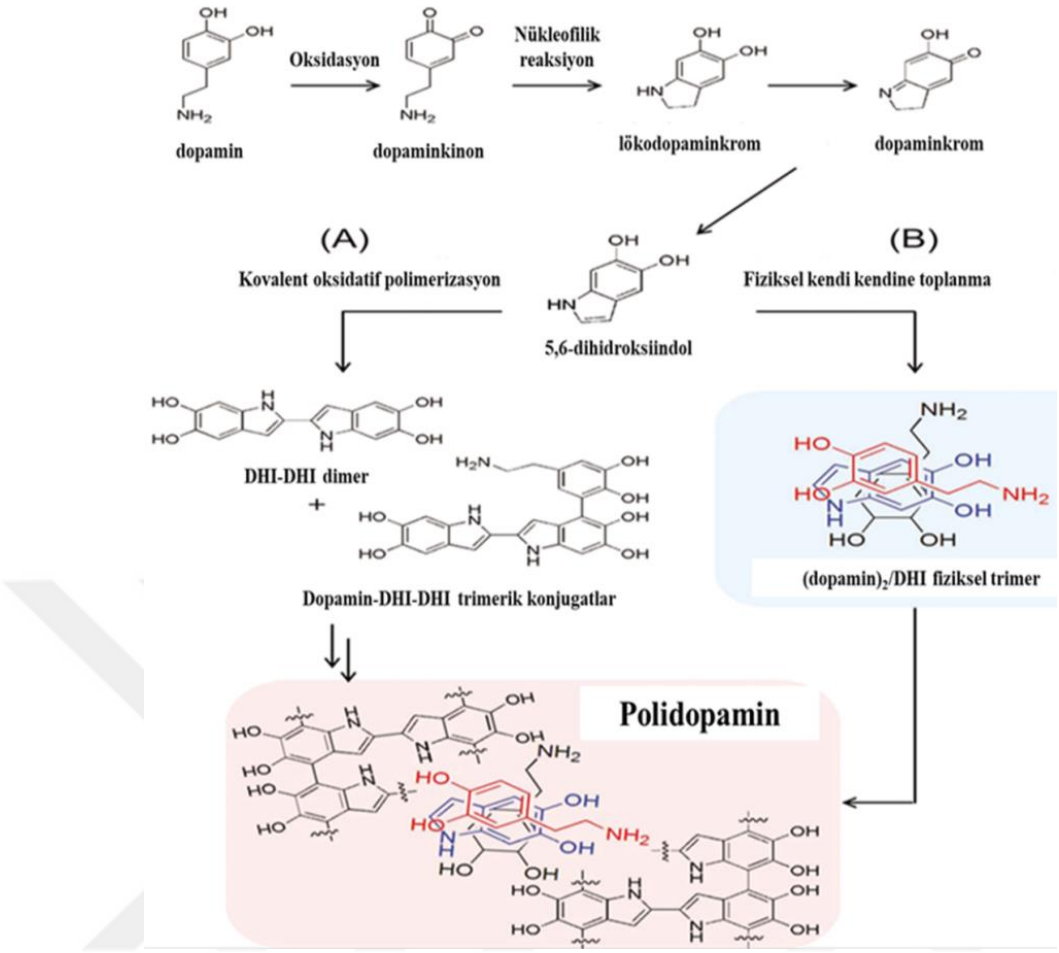
Bu bulgulara dayanarak, DOPA'nınkine benzer moleküler bir yapıya sahip olan polidopamin, 2007'de yeni bir kaplama malzemesi olarak ilgi odağı oldu. Polidopaminin birincil avantajı, midyede görüldüğü gibi, kontrol edilebilir film kalınlığı ve dayanıklı stabiliteye sahip, süperhidrofobik yüzeyler de dahil olmak üzere hemen hemen her türlü inorganik ve organik substrat üzerinde kolaylıkla biriktirilebilmesidir.

Böylece, polidopamin, çeşitli substratların modifikasyonu için yeni bir yol açmış ve kapsamlı araştırmaları teşvik etmiştir. Polidopamin; katekol, amin ve imin olmak üzere birçok fonksiyonel grup içeren bir kimyasal yapıya sahip olması nedeniyle enerji, biyomedikal, su arıtma ve sensör gibi birçok uygulama alanında katalizörlerde, biyo-malzemelerde, adsorbentlerde ve sensör malzemelerinde kullanılan etkin bir katkı ve kaplama malzemesidir. Polidopamin (PDA), dopamin moleküllerinin alkali ortamda (pH > 7,5) oksidasyona uğramasıyla kendiliğinden bir araya gelerek polimerleşmesi sonucu oluşan bir polimer zinciridir (Şekil 2.16). Polidopamin filmlerin kalınlığı dopamin monomerlerinin derişimi ve polimerizasyon zamanının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Polidopamin zincirinde monomerlerin kümeleşmesi sırasında hidrojen bağı, elektron transferi ve π-π etkileşimleri içeren güçlü kovalent olmayan kuvvetlerle çapraz bağlar oluştuğu düşünülmüştür. Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, alkali koşullar altında, dopamin ilk olarak dopamin-kinon'a okside edilir ve bunu takiben lökodopaminekrom elde etmek için 1,4 Michael-tipi katılma yoluyla intramoleküler siklizasyon yapılır. Daha sonra, lökodopaminekrom, 5,6-indolekinon'a kolayca oksitlenebilen 5,6-dihidroksiindol (DHI) oluşturmak üzere oksitlenir ve yeniden düzenlenir. Bu tepkimeler sonucu oluşan ürün; 2, 3, 4 ve 7 konumlarında dallanma reaksiyonları geçirme yeteneğine sahiptir, bu da, dimerlerin çoklu izomerlerinin oluşumuna ve sonuç olarak, katekol ve o-kinon arasındaki ters dismutasyon reaksiyonu yoluyla çapraz bağlanmış polimeri vermek için kendi kendini bir araya getiren daha yüksek oligomerlere yol açar (Liu ve ark. 2014).



Şekil 2.16. Polidopamin oluşumunun arkasındaki moleküler mekanizmanın modeli (Liu ve ark. 2014)

Buna paralel olarak araştırmacılar polidopaminin kovalent ve kovalent olmayan polimerizasyon kombinasyonu ile oluştuğunu önermişler ve yapının katekol, indol ve amino grupları içerdiğini göstermişlerdir (Şekil 2.17) (Hong ve ark. 2012).



Şekil 2.17. Polidopamin oluşumu için iki reaksiyon yolu: (A) kovalent bağ oluşumu ile oksidatif polimerizasyon ve (B) dopamin ve DHI'nin fiziksel olarak kendiliğinden toplanması için yeni önerilen yol (Liu ve ark. 2014)

Birçok fonksiyonel gruba sahip polidopamin çok çeşitli moleküllerle etkileşime girebilir (Liu ve ark. 2014). Polidopamin elektrostatik etkileşim, koordinasyon veya şelat oluşumu, hidrojen bağı veya π-π etkileşimleri ile ağır metal iyonlarını ve organik kirleticileri kendine bağlayabildiği için adsorbent malzemelerde geniş bir araştırma alanına sahiptir. Polidopaminin substratlarla etkileşimleri substratların yüzey özelliklerine bağlıdır ki bunlar kovalent bağlanma ve kovalent olmayan bağlanma olarak iki tipe ayrılır. Kovalent bağlanma mekanizmasının amin veya tiyol grupları içeren bazı seçilmiş substratlara Schiff-bazı/Michael katılma reksiyonları ile uygulanabileceğini hayal etmek kolaydır. Literatürde polidopaminin amino ile fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silika yüzeyine Schiff-bazı/Michael katılma reaksiyonuyla polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Zheng ve ark. 2015). Diğer taraftan, oda koşularında polidopamin, monomere benzer şekilde substratların üzerine metal

koordinasyon ya da şelatlama, hidrojen bağı, π-π etkileşimi ve kuinhidron yük transfer komplekslerinin etkin bir adsorbe olmuş tabaka vermek üzere kovalent olmayan bağlanmalar aracılığıyla difüzyona eğilimlidir. Metal iyonları polidopamindeki katekol gruplarıyla şelat yapabilir. Metal veya metal oksit yüzeylerinin oda koşullarında hidroksilli ya da hidratize olması nedeniyle koordinasyon bağlanması ve şelat bağlanması etkileşimleri, polidopaminin metal ya da metal oksit yüzeyindeki adhezyonunda merkezi rol oynar (Liu ve ark. 2014). Literatüre göre, katekol ve türevi bileşikler soy metal, metal, metal oksit, mika, silika, seramik hatta polimer içeren inorganik ve organik malzemeler üzerinde kendi kendine toplanabilir (Ye ve ark. 2011). PDA, poli ortokinonindol oluşumu ile ilişkili olduğundan, çeşitli bileşiklerin Schiff-bazı reaksiyonları (amin içeren moleküller) veya Michael tipi reaksiyonlar (amin ve tiyol içeren moleküller) yoluyla kovalent olarak bağlanmasıyla modifiye edilebilir (Lee ve ark. 2007, Hu ve ark. 2014, Lai ve ark. 2017).

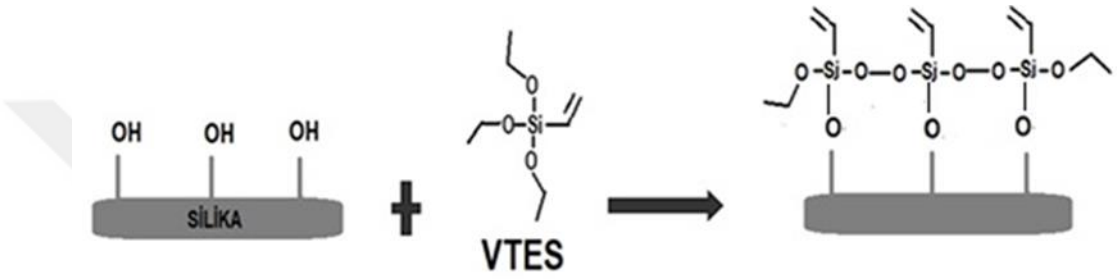
2.8. Hidrofobik Modifikasyon

Bir malzemeye hidrofobik özellik kazandırmak veya malzemenin hidrofobikliğini arttırmak amacıyla yağlar, bileşikler, polimerler ve yüzey aktif maddeler kullanılarak fiziksel veya kimyasal modifikasyon yapılabilir. Yüzey aktif maddeler gibi bazı bileşikler, hem hidrofilik ve hem de hidrofobik uca sahip olma özelliğinden dolayı uygulanması kolay modifikasyon ajanlarındandır. Bileşiğin hidrofilik uçları ile malzemeye bağlanırken, hidrofobik uçları hidrofobik ya da suda az çözünen maddeleri bağlamak için kullanılabilir (Wijaya ve ark. 2020). Bu tez kapmasında iki farklı bileşik kullanılarak hidrofobik modifikasyon tasarlandı. Bunlardan biri viniltrietoksisilan (VTES) ile silanizasyon reaksiyonu aracılığıyla nanokompozitin modifiye edilmesi, diğeri oktadesilamin (ODA) ile Schiff-baz reaksiyonu veya Michael katılma reaksiyonu aracılığıyla nanokompozitin modifiye edilmesidir.

2.8.1. Silanizasyon reaksiyonu ile modifikasyon

Genel olarak bir silika ile silan arasında gerçekleşen reaksiyon silanizasyon reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Silanizasyon, bir yüzeyin organofonksiyonel alkoksisilan molekülleri ile kaplanmasıdır. Cam ve metal oksit yüzeyler gibi mineral bileşenlerin tümü silanize edilebilir, çünkü bunlar silan üzerindeki alkoksi gruplarına saldıran ve yer

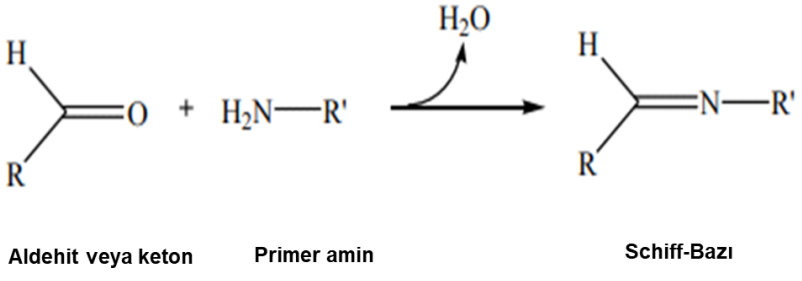
değiştiren hidroksil grupları içerir ve böylece kovalent bir –Si–O–Si– bağı oluşturur. Literatüre göre silanizasyon reaksiyonu iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta silan üzerindeki bir alkoksi grubunun doğrudan kondensazyonu veya kondenzasyon öncesi hidroliz yolu ile silika yüzeyindeki silanol gruplarıyla reaksiyon vererek bağlanmasıdır. İkinci basamakta ise silika yüzeyine bağlanmış olan alkoksi silanların alkoksi grupları arasındaki kondenzasyonu gerçekleşir (Hayichelaeh ve ark. 2018). Bu bilgiler ışığında silika yüzeyinin VTES ile modifikasyonunda gerçekleşen reaksiyonun Şekil 2.18'de şematize edildiği gibi olması muhtemeldir.



Şekil 2.18. Silika yüzeyinin silanizasyon reaksiyonu aracılığıyla VTES ile modifikasyon reaksiyonu (Hayichelaeh ve ark. 2018)

2.8.2. Schiff-bazı ve Michael katılma reaksiyonu ile modifikasyon

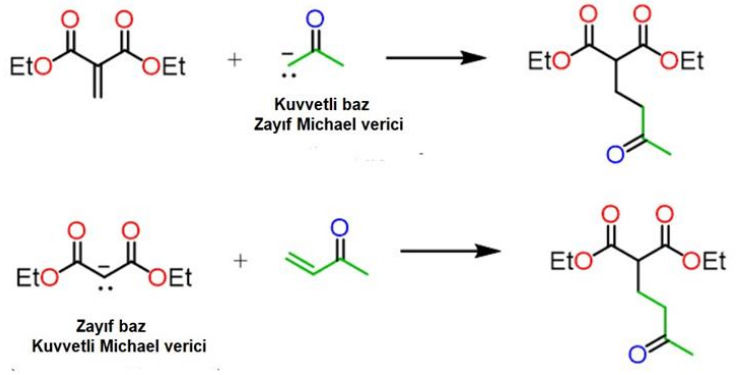
Genel olarak, Schiff bazları (iminler) birincil aminlerden ve karbonil bileşiklerinden (Şekil 2.19) oluşur ve ilk olarak 1869'da Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Aldehit ile reaksiyona girerek oluşan bağa azometin veya aldimin, keton ile reaksiyonla oluşan bağa imin veya ketimin denir (Berber ve Arslan 2020).



Şekil 2.19. Bir imin sentezi için genel reaksiyon (Berber ve Arslan 2020)

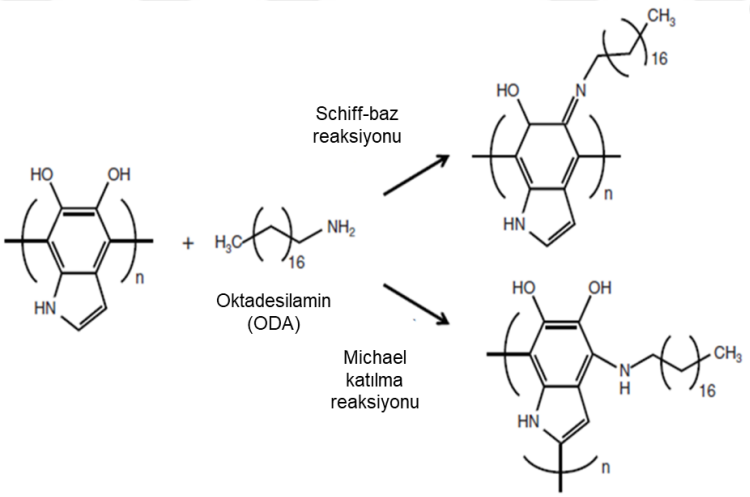
α,β-doymamış aldehitler ve ketonlar nükleofilik reaktiflerle reaksiyona girdiğinde bunu iki şekilde yapabilirler. Nükleofilin karbonil grubunun çift bağına eklendiği basit bir katılmayla veya bir konjuge katılmayla reaksiyona girebilirler. Michael katılma

reaksiyonu aktif hidrojen bileşiklerinin (keton ya da enolat) α,β-doymamış karbonil bileşiklerine konjuge katılması ile gerçekleşir (Şekil 2.20). Enolatlar gibi nükleofiller, α,β-doymamış karbonlu bileşiklerle konjuge katılma ile reaksiyona girme eğilimindedir (Solomon ve Fryhle 2008).



Şekil 2.20. Michael katılma reaksiyonu (Anonim, 2022b)

PDA, Şekil 2.21'de gösterildiği gibi, PDA'daki katekol grubuna bir Schiff-baz reaksiyonu yoluyla bir oktadesil zincirinin eklenmesiyle veya ODA'nın amino grubuyla Michael katılmasıyla modifiye edilebilir (Dan ve ark. 2019, Li ve ark. 2019, Li ve ark. 2020, Nagamine ve ark. 2020).



Şekil 2.21. Schiff-baz reaksiyonu veya Michael katılması yoluyla PDA'nın ODA ile modifiye edilmesinin reaksiyon şeması (Nagamine ve ark. 2020)

2.9. Karakterizasyon Yöntemleri

Manyetik mezogözenekli nanokompozitlerin, yapısal, kimyasal, manyetik, fiziksel ve yüzey özelliklerini belirlemek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu yöntemler arasında X-ışını kırınımı (XRD), N_2-adsorpsiyon/desorpsiyonu, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını (EDX), Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM), Titreşimli örnek manyetometresi (VSM), Zeta potansiyeli, Temas açısı ölçüm yöntemleri bulunmaktadır.

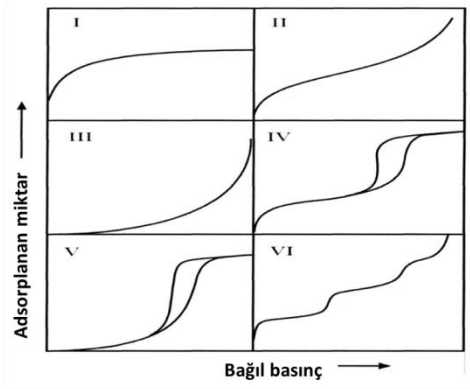
X-ışını kırınımı

X-ışını kırınımı (XRD), kristal bir malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir.

Max von Laue, 1912'de, kristal maddelerin, bir kristal kafesteki düzlemlerin aralıklarına benzer şekilde, X-ışını dalga boyları için üç boyutlu kırınım ızgaraları gibi davrandığını keşfetti. X-ışını kırınımı kristal yapıların ve atomik boşlukların incelenmesi için yaygın bir tekniktir. X-ışınları, bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik ışıma üretmek için filtrelenir, konsantre hale getirilmek üzere toplanır ve numuneye doğru yönlendirilir. Koşullar Bragg Yasasını ($n\lambda = 2d\sin\theta$) sağladığı zaman, gelen ışınların numune ile etkileşimi kırınımlı bir ışın üretir. Bu yasa, elektromanyetik ışımanın dalga boyunu, kristal bir numunedeki kırınım açısı ve kafes aralığı ile ilişkilendirir. Bu kırınıma uğramış X-ışınları daha sonra saptanır, işlenir ve hesaplanır. Numuneyi 2θ açı aralığında tarayarak, malzemenin rastgele yönelimi nedeniyle kafesin tüm olası kırınım yönleri elde edilmelidir. Kırınım pik noktalarının d-aralıklarına dönüştürülmesi, mineralin tanımlanmasını sağlar, çünkü her mineralin bir dizi kendine özgü d aralığı vardır. Karakteristik olarak bu, d aralıklarının standart referans desenleri ile karşılaştırılmasıyla elde edilir (Dutrow ve Clark, 2022).

N_2-adsorpsiyon/desorpsiyonu

Bir malzemenin gözenekliliği, genellikle gözeneklerin hacminin katı tarafından işgal edilen hacme oranı olarak tanımlanır. Gözenekli malzemeler çoğunlukla gaz sorpsiyon verilerinden elde edilen gözenek boyutları açısından karakterize edilir. Gözenek boyutları ve gözeneklilik ile sorpsiyon arasındaki ilişkiyi yansıtan gaz sorpsiyon izotermlerini sınıflandırmak için IUPAC kuralları önerilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırması Şekil 2.22'de gösterilmektedir.



Şekil 2.22. IUPAC'ın adsorpsiyon/desorpsiyon yollarını gösteren izoterm sınıflandırması (AlOthman 2012)

Mezogözenekli malzemelerin dokusu Şekil 2.22'de IV. ve V. adsorpsiyon izotermlerinin histeresiz döngülerinin şekli ile ilişkilendirildiği yaygın olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alanını belirlemede standart bir yöntem olarak Bruanuer-Emmet-Teller (BET) kullanılır. BET eşitliği (Eşitlik (2.16)) bu amaç için kullanılır;

$$\frac{p}{(p^0-p)n^a} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \times \frac{p}{p^0} \qquad (2.16)$$

n^a; bağıl p/p^0 basıncında adsorbe edilen miktardır. n_m^a; tek tabaka kapasitesi, C; sabit olup izoterm şeklinden bağımsızdır. BET eşitliğine göre, p/p^0'a karşı $p/(p^0-p)n^a$ doğrusal grafiğinden n_m^a'yı elde etmek mümkündür. Fakat BET grafiğinin doğrusallık aralığı daima izotermin bir kısmıyla sınırlıdır ve bu gereklilikle p/p^0 ~0,3' ün üzerinde alınmamalıdır. Yüzey alanı, n_m^a'dan hesaplanır (Eşitlik (2.17)). Bunun için, tek bir tabakanın tamamında adsorbe olmuş her bir molekül tarafından işgal edilen moleküler kesit alanı, a_m (77 K' de N_2 için 0,162 nm^2) gereklidir.

$$A(BET) = n_m^a \times L \times a_m \qquad (2.17)$$

Burada L, Avogadro sabitidir. Mezogözenekli katıda sorpsiyon iki basamakta ilerler. Birinci basamakta mezogözenek duvarlarında tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyon olurken, ikinci basamakta yüksek bağıl basınç değerlerinde belirgin bir sapma ile kapiler kondenzasyon prosesiyle mezogözenekler dolar. Adsorbent makrogözenek içermerdiğinde, izoterm yüksek bağıl basınç değerinde bir düzlüğe ulaşır ve burada mezogözenek dolumu biter. Toplam mezogözenek hacmi V_p, bağıl basıncın 1'e

yaklaştığı bu düzlükte adsorbe edilen buhar miktarıdır. Mezogözenek boyut hesaplamaları genelde Kelvin eşitiği (Eşitlik (2.18)) yardımıyla yapılır.

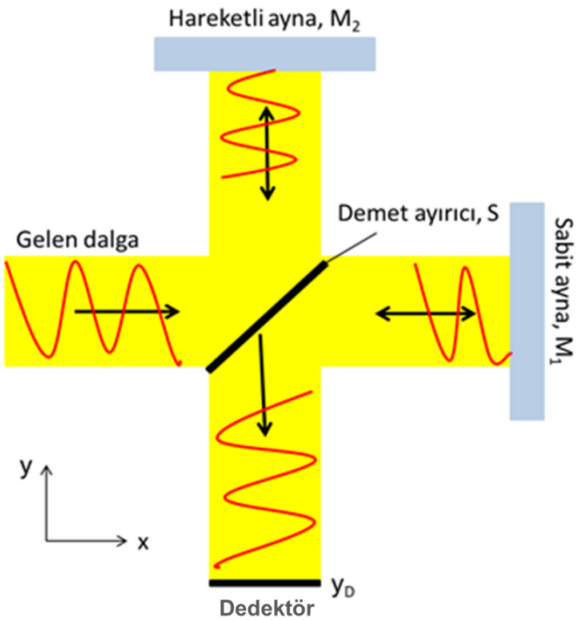
$$r_k = \frac{2\sigma^{lg}V_m^l}{RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} \tag{2.18}$$

Eşitliğe göre kondenzasyonun gerçekleştiği bağıl basınç, yarım küresel menisküs yarıçapı olan r_k'ye bağlıdır. Eşitlikte, σ^{lg} ve V_m^l sırasıyla sıvı-gaz arayüzey gerilimi ve molar hacimdir. Silindirik gözenek yarıçapı olan r_p ise, gözenek duvarları üzerinde adsorbe olmuş bir tabaka kalınlığı olup Eşitlik (2.19) ile belirlenir. Burada t değerleri uygun bir gözeneksiz katı üzerinde belirlenen adsorpsiyon verilerinden elde edilir.

$$r_p = r_k + t \tag{2.19}$$

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi

Titreşim soğurma spektrumlarının elde edilmesinde en çok tercih edilen teknik, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisidir. FT-IR'da molekül tarafından soğurulan ışının frekansını belirlemek için Michelson interferometresi kullanılmaktadır. Bu cihazın şematik gösterimi Şekil 2.23'te gösterilmektedir (Engel ve Reid 2017).



Şekil 2.23. Michelson interferometresinin şematik gösterimi (Engel ve Reid 2017)

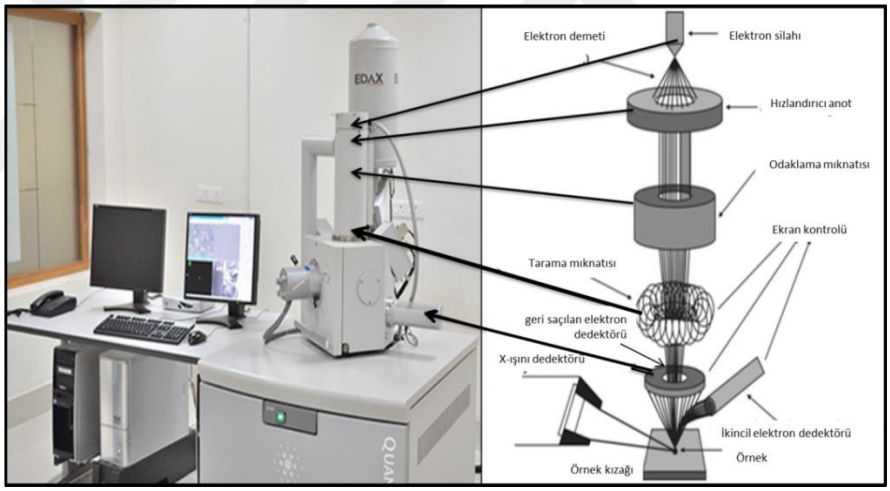
Burada belirli bir genliğe ve I_0 şiddetine sahip bir düzlem dalganın ilerleyişi, gelen ışığın yarısını geçiren yarısını yansıtan S demet ayırıcı üzerine düşer. Bu iki dalganın her biri sabit (M_1) ve hareketli (M_2) aynalardan geri yansır. Yansıyan ışınlar S demet ayırıcı üzerine düşer. S'den geçen ve M_2 aynasından geri yansıyan dalga, S'den yansıyan ve M_1 aynasından geri yansıyan dalga ile engellenmektedir. Bu girişimden meydana gelen birleşmiş dalga negatif y yönünde hareket eder. M_2 aynası demet ayırıcıya doğru hareket ederken şiddet periyodik olarak değişir. Girişim yapan iki dalganın aldığı mesafe Δd, nλ'ya eşit olduğunda girişim yapıcıdır ve dedektöre maksimum şiddet iletilir. $\Delta d = (2n + 1)(\lambda/2)$ olduğunda girişim bozucudur ve dalga tamamen kaynağına geri yansıtılır. Dedektöre ulaşan dalga, iki dalga girişiminden oluştuğu için ölçülen sinyal interferogram (girişim eğrisi) olarak tanımlanır. Girişim eğrisi tek bir frekans verdiği için tek bir sinüs dalgası ile tanımlanır. Karakteristik soğurma frekansları girişim eğrileri ile doğrudan elde edilemez. Ama Fourier dönüşümü ile veriler zaman bölgesinden frekans bölgesine dönüştürüldükten sonra, soğurma frekansları kolaylıkla ortaya çıkar. Yüksek duyarlıklı bir FT-IR spektrumu hızlı bir şekilde elde edilebilir (Engel ve Reid 2017).

Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM), numuneyi görüntülemek, yapısı ve bileşimi hakkında bilgi edinmek için ışık yerine odaklanmış bir elektron demeti kullanılarak çalışan optik bir sistemdir. Elektron mikroskopları, ışık fiziği ile sınırlı olan ışık mikroskoplarının sınırlamaları nedeniyle geliştirilmiştir (Kannan 2018).

Taramalı eletron mikroskobunda (SEM), elektron kaynağı tarafından bir elektron demeti oluşturulur ve pozitif bir elektrik potansiyeli kullanılarak numuneye doğru hızlandırılır. Elektron ışını sınırlandırılır ve metal delikler ve manyetik lensler kullanılarak ince, odaklanmış, tek renkli bir ışına odaklanır. Işındaki elektronlar, numunenin atomları ile etkileşime girerek yüzey topografyası, bileşimi ve diğer elektriksel özellikleri hakkında bilgi içeren sinyaller üretir. Bu etkileşimler ve efektler algılanır ve bir görüntüye dönüştürülür. SEM'in çalışma prensibinde; elektron tabancası, tungsten tel akımla ısıtıldığında ve anot tarafından hızlandırıldığında bir elektron ışını üretir. Işın,

elektromanyetik alanlar ve mercekler aracılığıyla numuneye doğru odaklanarak vakum sütununda hareket eder. Saptırma bobinlerinin bir mekanizması, ışının numunenin yüzeyini bir desende tarayacak şekilde yönlendirmesini sağlar. Gelen ışın numunenin yüzeyine dokunduğunda ve ikincil elektronlar, auger elektronları, geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları, katodolüminesans sinyaller ürettiğinde, yayılan sinyaller elektrik dedektörleri tarafından yakalanır, dijitale dönüşür ve dijital görüntü olarak ekranda görüntülenir. Numunenin elementel bileşimi, yapısal varyasyonu ve morfolojisi hakkında bilgi sağlar. SEM'de, bir numunenin yüzey yapısından ikincil elektronların üretilmesi gerektiğinden, numuneye ışın girmesini önlemek için çok daha düşük hızlanma voltajları kullanılır. Bu nedenle, SEM'ler 30 kV'a kadar kapasiteye sahip olsa bile, biyolojik numuneler için 1 - 5 kV aralığında düşük kV'nin kullanılması yaygındır (Kannan 2018). Şekil 2.24'te bir SEM cihazı resmi ve bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir.



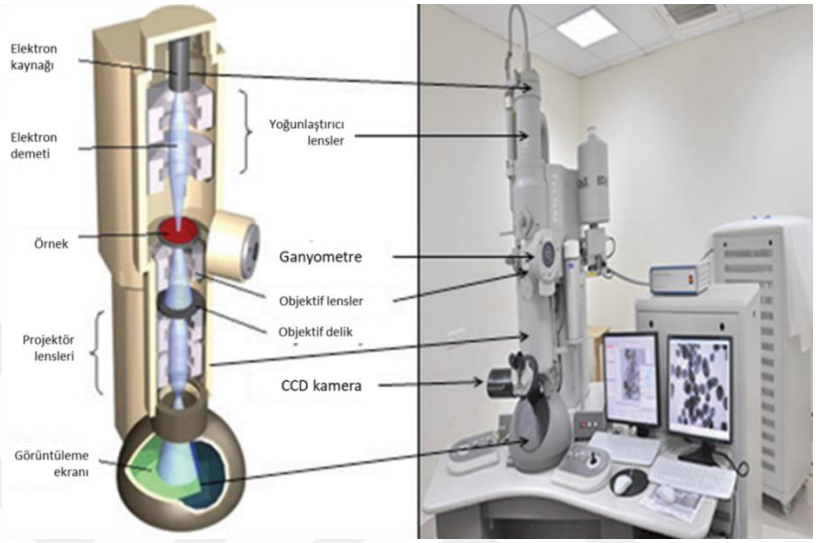
Şekil 2.24. Taramalı elektron mikroskobu ve bileşenlerinin gösterimi (Kannan 2018)

Geçirimli elektron mikroskobu

Geçirimli (transmisyon) elektron mikroskobunda (TEM), elektron demeti numuneden geçer ve numunenin iç yapısını görüntü şeklinde analiz eder. Elektron malzeme içine işleme kabiliyeti zayıftır. Bu nedenle numunenin kalınlığı birkaç yüz Angstromdan (1 Å = 10^{-10} m) fazla olmamalıdır.

Elektrikli ısıtma ile bir tungsten filamandan yayılan yüksek voltajlı bir elektron ışını üretilir; ışın anoda doğru çekilir ve delikten geçtikten sonra bir elektromanyetik

yoğunlaştırıcı, objektif, ara ve projektör merceğinden geçer. Çok ince bir numuneden iletilen odaklanmış elektron ışını, yola yerleştirilmiş bir ızgaraya yüklenir ve gonyometre tarafından yönlendirilir. (Kannan 2018). Bir geçirimli elektron mikroskobu Şekil 2.25'te gösterilmiştir.



Şekil 2.25. Geçirimli elektron mikroskubu fotoğrafı ve sistemin şematik gösterimi (Kannan 2018)

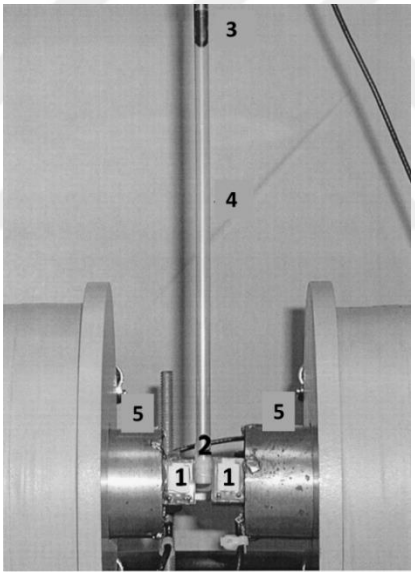
Geçirimli elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüler, araştırmacıların numuneleri moleküler düzeyde görmelerini sağlayarak yapı ve dokuyu analiz etmeyi mümkün kılar. Bu bilgi, kristaller ve metallerin incelenmesinde faydalıdır. Elementel ve moleküler yapı hakkında bilgi sağlar. Yüzey özellikleri, şekil, boyut ve yapı hakkında bilgi verebilir (Kannan 2018).

Titreşimli örnek manyetometresi

Farklı manyetometre türleri arasında Simon Foner tarafından geliştirilen Titreşimli örnek manyetometre (VSM), basitliği ve çok yönlülüğü nedeniyle iyi sonuçlar verir ve manyetik malzemelerin karakterizasyonu için en yaygın sistemlerden biridir. VSM, standart indüksiyon sistemlerinde olduğu gibi süper iletkenler, kriyojenik elemanlar veya maksimum ulaşılabilir alanı sınırlayan AC manyetik alanların uygulanmasını gerektirmez (Lopez-Dominguez ve ark. 2018). Faraday'ın indüksiyon yasasını temel alan VSM, bir tel bobininde indüklenen Eşitlik (2.20) ile hesaplanan elektromotor kuvvetin (emk) saptanmasına dayanır.

$$\varepsilon = -N\frac{d}{dt}(BA\cos\vartheta) \qquad (2.20)$$

Eşitlik (2.20)'de, N bobindeki sarım sayısıdır. A bobin yüzey alanıdır ve ϑ, B alanı ile bobin yüzeyine dik yön arasındaki açıdır. Uygulamada, sistem bilinen bir numune ile kalibre edilebiliyorsa, N ve A gibi bobin parametrelerinin bilgisi gerekli değildir. VSM'nin çalışması oldukça basittir. Uzun bir çubuğa manyetik bir numune yerleştirilir ve daha sonra mekanik bir vibratör tarafından titreştirilir. Çubuk, algılayıcı bobinlerin monte edildiği bir elektromıknatısın kutup parçaları arasındadır. Mıknatıslanmış numunenin salınım hareketi, algılama bobinlerinde bir voltaj indükler. İndüklenen voltaj, numunenin manyetizasyonuyla orantılıdır. Şekil 2.26'da bir VSM cihazındaki numune çubuğunun ve alıcı bobin alanının bir fotoğrafı gösterilmektedir (Burgei ve ark. 2003).



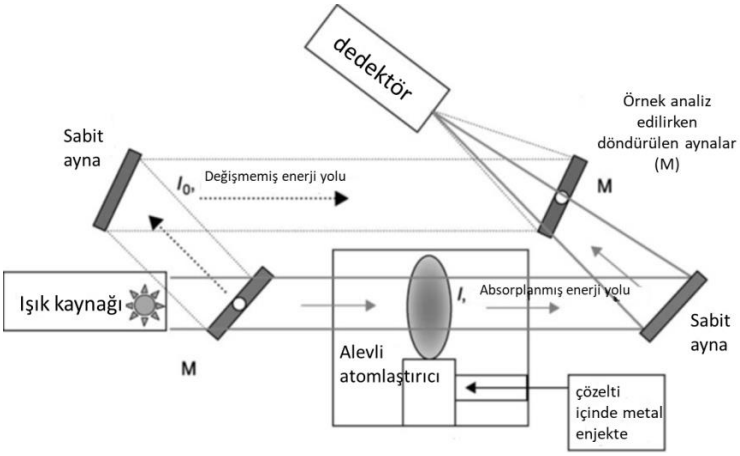
Şekil 2.26. VSM fotoğrafı: 1; algılama bobinleri, 2; parafilm kaplı asetal numune yuvası, 3; fiş konnektörü, 4; numune çubuğu, 5; mıknatıs kutup parçaları. Her algılama bobininin solenoid ekseni, numune çubuğuna paralel olarak yönlendirilir (Burgei ve ark. 2003)

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

Metal iyonlarının tayini için çeşitli hassas yöntemler geliştirilmiştir. Gerekli ekipmanın nispeten basit ve ucuz olması nedeniyle, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), eser miktardaki metal iyonlarının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, FAAS tarafından eser seviyelerde metal iyonlarının

doğrudan tayini, düşük konsantrasyonları ve matris interferansları nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, FAAS tarafından belirlenmeleri için saptama limitini ve seçiciliği geliştirmek için bir ön zenginleştirme adımı gereklidir. Bu amaçla, numunelerin doğasına, analitlerin konsantrasyonlarına ve ölçüm tekniklerine göre eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılması için çeşitli yöntemler önerilmiş ve kullanılmıştır. Bunlar iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonunu (SPE) içerir (Shamspur ve ark. 2005).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde sadece çözeltiler analiz edilebilir. Örnek çözeltiler genellikle aleve girmeden önce küçük damlacıklar oluşturmak için bir nebulizasyon ve karıştırma odasına gaz akışı ile aspire edilir. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde, UV ve görünür ışık için monokromatörler ve dedektörler kullanır. Monokromatörün temel amacı, girişimler nedeniyle oluşan hattı incelenen elementin rezonans hattından ayırmaktır. Fotoçoğaltıcı tüpler, atomik absorpsiyon spektroskopisi için en yaygın dedektörlerdir. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi tipik olarak mg L^{-1} (ppm) kadar düşük konsantrasyonları tespit edebilir (Worden 2005). Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin şematik gösterimi Şekil 2.27'de verilmektedir.

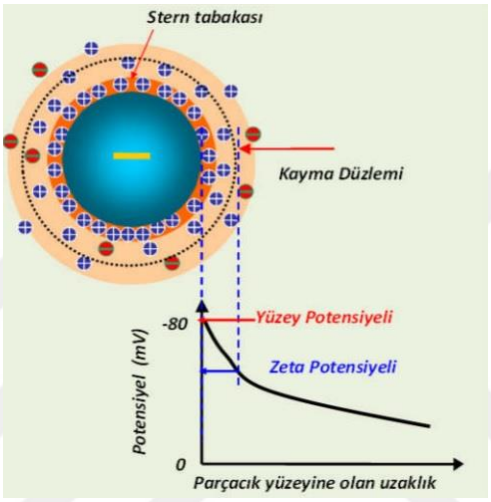


Şekil 2.27. Atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Worden 2005)

Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli, bir parçacığın dağıldığı sıvı içinde nanoparçacık yüzeyi ile zıt yüklü iyonları içeren sıvı tabakası arasındaki potansiyel farkının bir ölçüsüdür. İyonik bir çözeltide, net yüke sahip nanoparçacıklar, yüzeylerine güçlü bir şekilde bağlı bir iyon

tabakasına (zıt yüke) sahip olur ve buna Stern katmanı denir. İkinci bir yayılmış dış katman, gevşek bir şekilde birleşmiş iyonlardan oluşur. Bu iki katman topluca elektriksel çift katman olarak adlandırılır (Şekil 2.28). Brownian difüzyonu veya uygulanan kuvvet nedeniyle parçacık hareket ettikçe, nanoparçacıkla birlikte hareket eden diffüze katmandaki iyonlar ile çözeltide kalan iyonlar arasında bir ayrım oluşturulur. Bu kayma düzlemi sınırındaki elektrostatik potansiyel, zeta potansiyeli olarak adlandırılır ve nanoparçacığın yüzey yükü ile ilgilidir.



Şekil 2.28. Çözelti içinde bulunan parçacığın şematik gösterimi (Anonim, 2022a)

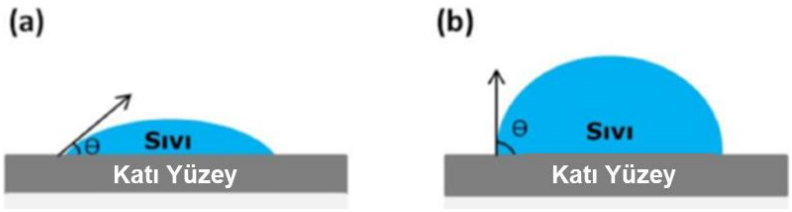
Zeta potansiyeli ölçümlerinde, numuneye bir elektrik alanı uygulanır ve nanoparçacıkların elektroforetik hareketi lazer doppler hız ölçümü (LDV) ile ölçülür. Daha sonra zeta potansiyelini (z) hesaplamak için Henry denklemi kullanılır (Eşitlik (2.21)).

$$U_e = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta} \qquad (2.21)$$

Eşitlik (2.21)'de U_e elektroforetik hareketlilik, ε dielektrik sabiti, η viskozite, f(κα) Henry fonksiyonu ve κα parçacık yarıçapının Debye uzunluğuna oranının bir ölçüsüdür. Zeta potansiyeli - 10 ile + 10 mV arasında olan nanoparçacıklar yaklaşık nötr olarak kabul edilirken, zeta potansiyeli + 30 mV'tan büyük nanoparçacıklar kuvvetli katyonik ve - 30 mV'tan az olan nanoparçacıklar kuvvetli anyonik olarak kabul edilir (Clogston ve Patri 2010).

Temas açısı

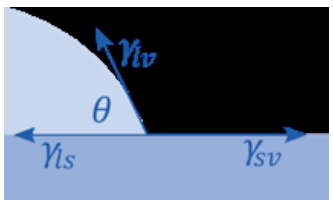
Temas açısı, malzemenin fonksiyonel grupları, zeta potansiyeli, kimyasal heterojenlik, gözeneklilik ve gözenek çapı gibi yüzey özelliklerine oldukça bağlı bir parametredir (Ünal 2019, Özdeş 2020). Örneğin, aynı tip kimyasal yapılı ancak daha düşük gözenek çaplı malzemelerin daha yüksek temas açısına sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, yüksek gözeneklilikte suyun kapiler kuvvetler ile malzemenin içerisine çekilme etkisiyle açıklanabilmektedir. Ek olarak, yüzey serbest enerjisi de yüksek olduğunda malzeme daha düşük temas açısına sahip olmaktadır (Ünal 2019). Yüzey serbest enerjisi materyal içerisindeki molekül içi kuvvetlere bağlı olarak değişir. Moleküller arası güçlü etkileşimleri olan materyaller yüksek yüzey serbest enerjisine sahipken tam tersi zayıf etkileşim olanların yüzey serbest enerjisi daha düşüktür. Katı bir yüzeyin hidrofobikliği su damlatılıp temas açısını ölçmekle karakterize edilebilir. Genel olarak Şekil 2.29'da gösterildiği gibi, temas açısı 90°'den küçük olan katı yüzeyler hidrofilik, 90°'den büyük olanlar ise hidrofobik olarak adlandırılır (Özdeş 2020).



Şekil 2.29. a) Hidrofilik yüzey, b) Hidrofobik yüzey (Özdeş 2020)

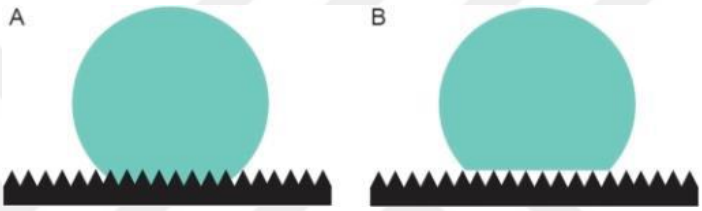
Pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen bir yüzeydeki damlanın temas açısı teorik olarak, Şekil 2.30'da gösterildiği gibi yüzey üzerinde denge halinde olan damlaya etki eden dikey ve yatay kuvvetler kullanılarak Young denklemiyle (Eşitlik (2.22)) hesaplanabilir.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv}cos\theta \qquad (2.22)$$



Şekil 2.30. Damlaya etki eden dikey ve yatay kuvvetler (Özdeş 2020)

Eşitlik (2.22)'deki γ_{sv}, γ_{ls} ve γ_{lv} sırasıyla katı-gaz, sıvı-katı ve sıvı-gaz ara yüzey gerilim kuvvetlerini, θ ise temas açısını göstermektedir. Sıvı damlalarının pürüzlü yüzeylerdeki davranışı biraz daha farklıdır. Yüzey pürüzlülüğünün yüzeylerin ıslanması üzerine etkilerini 1936 yılında Wenzel, Cassie-Baxter ise 1944 yılında incelemiştir. Wenzel ıslatmada su yüzeyle yakın temas halindedir (Şekil 2.31A), Cassie-Baxter ıslatmada ise hava yüzeyin parçaları ile damla arasında tutulur (Şekil 2.31B). Cassie-Baxter ıslatmada damlacığın altında hava ceplerinin bulunması nedeniyle suyun yüzeyle daha az fiziksel teması olur. Bu durumda damla çok küçük bir temas açısına sahiptir ve yüzeyden kolayca yuvarlanır. Bu durumda, yüzey süperhidrofobiktir (Whitney ve ark. 2011).



Şekil 2.31. Pürüzlü bir yüzeyde suyun ıslanabilirlik davranışını gösteren diyagram Wenzel ıslatma, suyun yüzeyle yakın temas halinde olduğu yerlerde (A), Cassie-Baxter ıslatma, havanın yüzey ve damla arasında sıkıştığı yerlerdedir (B) (Whitney ve ark. 2011)

2.10. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle, özellikle çevresel iyileştirmede yaygın olarak uygulanan bir ayırma işlemidir (Wang ve ark. 2020). Adsorpsiyon adsorbat ve adsorbent arasında gerçekleşen bir olaydır. Belirli bir yüzeyde tutunan maddeye adsorbat, adsorbatın tutunduğu yüzeye adsorbent denir. Adsorpsiyon, gazların veya çözünen maddelerin (adsorbat) katı veya sıvı yüzeyler (adsorbent) tarafından emilmesi olgusu olan bir kütle aktarım işlemidir. Katı yüzey üzerindeki adsorpsiyon, katı yüzey üzerindeki moleküllerin veya atomların dengelenmemiş kuvvetler nedeniyle sahip oldukları fazla yüzey enerjisini düşürmek için karşıdan gelen atom ya da moleküllere uyguladıkları etkileşim işlemidir. Bazı maddeler katı yüzeyle çarpıştıklarında bu dengesiz kuvvetler tarafından çekilirler ve katı yüzeyde kalırlar. Adsorpsiyon işlemi, farklı adsorpsiyon kuvvetlerine göre iki kategoriye ayrılabilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası kuvvetlerin (yani van der Waals kuvvetleri) etkileşimi ile gerçekleşir. Örneğin aktif

karbonun gaz için adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile oluşur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta ve yüksek adsorpsiyon hızında, düşük adsorpsiyon ısısında ve seçici olmayan bir şekilde gerçekleşir. Moleküller arası çekimin etkisi zayıf olduğundan, adsorbat moleküllerinin yapısı pek değişmez, adsorpsiyon enerjisi küçüktür ve adsorbe edilen madde kolayca tekrar ayrılır. Kimyasal adsorpsiyon işlemi, kimyasal bağların oluşmasını ve kırılmasını içerir. Adsorpsiyon ısısı ve aktivasyon enerjisi de daha büyüktür. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon genellikle birlikte meydana gelir (Hu ve Xu 2020).

Atık su arıtma teknolojisinde, adsorpsiyonun çoğu, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birlikte işlediği bir sürecin sonucudur. Adsorbentlerin, adsorbatların ve diğer faktörlerin etkisinden dolayı, sadece bir adsorpsiyon türü öncü rol oynayabilir (Hu ve Xu 2020). Adsorpsiyon süreçlerinin verimliliği, adsorbatın ve katı yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyon sürecinde birçok malzeme kullanılabilir. Genel adsorpsiyon malzemeleri arasında aktif karbon, zeolitler, temizleyiciler, aktifleştirilmiş alümina, linyit kok ve bentonit bulunur (Cossu ve ark. 2018). Kullanılan adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyonun mekanizması, izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalara dayalı olarak aydınlatılabilir.

2.10.1. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorpsiyon sisteminin tasarımı için önemli olan adsorpsiyon sürecinin mekanizması hakkında bilgi sağlayabilir. Adsorpsiyon mekanizmaları temel olarak kimyasal bağların oluşumuna karşılık gelen kimyasal adsorpsiyon, van der Waals kuvveti ile ilgili fiziksel adsorpsiyon ve iyon değişimini içerir.

İzoterm, sıvı fazdaki denge adsorbat derişimleri ile belirli bir sıcaklıkta katı fazdaki denge adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Denge adsorpsiyon verilerini izotermlerle modelleyebilir ve adsorpsiyon mekanizmaları, maksimum adsorpsiyon kapasitesi gibi adsorpsiyon bilgilerini ve ayrıca izotermlerle adsorbentlerin özellikleri araştırılabilir.

İzotermler, deneysel izoterm modelleri, Polanyi'nin potansiyel teorisine dayalı izoterm modelleri, kimyasal adsorpsiyon modelleri, fiziksel adsorpsiyon modelleri ve iyon değişim modelleri olarak sınıflandırılmaktadır.

Deneysel izotermler (Lineer, Freundlich, Sips ve Toth modelleri gibi), belirli fiziksel anlamlardan yoksun olarak karakterize edilir. Polanyi'nin potansiyel teorisine dayanan izoterm modelleri (Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Dubinin-Astakhov (D-A) modelleri), gözenekli malzemelerin adsorpsiyonunun modellenmesinde kullanılabilen kısmen deneysel modellerdir. Kimyasal, fiziksel ve iyon değişim modelleri, kesin çıkarımlara ve belirli fiziksel anlamlara sahip teorik modellerdir. Kimyasal izotermler tek katmanlı adsorpsiyon sürecini tanımlarken, fiziksel izotermler çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eder, iyon değişim izotermleri ise iyon değişimli adsorpsiyon sürecini modeller (Wang ve Guo 2020).

Deneysel izotermler

Bu sınıf izotermler arasında sırasıyla Lineer, Freundlich, Redlich-peterson (R-P), Sips, Toth ve Temkin izoterm modelleri yer almaktadır.

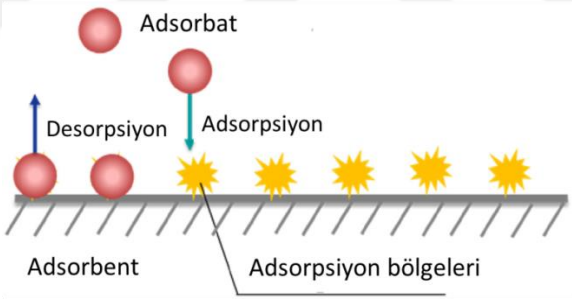
Lineer izoterm modeli

Lineer model (Henry yasası) Eşitlik (2.23)'teki forma sahiptir:

$$q_e = KC_e \tag{2.23}$$

Bu eşitlikte q_e(mg g^{-1}) dengedeki adsorplanan miktar, C_e (mg L^{-1}) dengedeki adsorbat konsantrasyonu ve K ayırma katsayısıdır. Lineer izoterm modeli, katı ve sıvı fazlar arasındaki adsorbatların dağılımını temsil etmek için kullanılmıştır. Ayırma işlemlerinin mekanizmaları elektrostatik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimlerle gerçekleşmektedir.

Lineer modelin ortaya çıkardığı adsorpsiyon mekanizmaları Şekil 2.32'de şematik olarak gösterilmektedir. Lineer model, adsorpsiyon bölgelerinin kaplama oranının düşük olduğu durumu temsil eder. Bu nedenle, lineer model, düşük başlangıç adsorbat konsantrasyonlarında (C_0) Langmuir modeli gibi tek tabakalı adsorpsiyonu temsil edebilir (Wang ve Guo 2020).



Şekil 2.32. Lineer modelin ortaya çıkardığı adsorpsiyonun şematik gösterimi (Wang ve Guo 2020)

Freundlich izoterm modeli

Freundlich modeli, lineer olmayan adsorpsiyon olgusunu temsil etmek için kullanılır. Adsorpsiyonda en yaygın kullanılan izotermlerden biridir. Freundlich modelinin lineer formu Eşitlik (2.24)'te verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \tag{2.24}$$

Eşitlikteki K_F ($L^{1/n}$ $mg^{1-1/n}$ g^{-1}) ve n birer sabittir. Freundlich modeli $n = 1$ olduğunda Lineer modele indirgenir. Lineer olan Freundlich modeli (Eşitlik (2.24)), $\log C_e$'ye karşı

$\log q_e$ grafiği çizilerek kolayca çözülebilir. Freundlich modeli, fiziksel anlamı olmayan deneysel bir denklem olarak kabul edilmiştir. Yayınlanmış birçok makalede, heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmek için Freundlich izotermi uygulandığı literatürde bildirilmiştir.

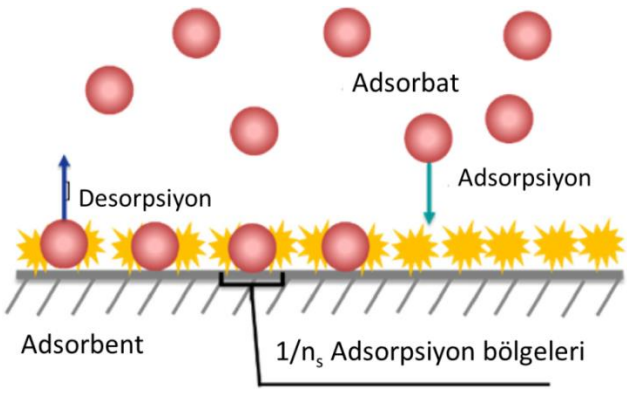
Freundlich modeli, θ_e'nin yaklaşık % 50 olduğu adsorpsiyon koşulunu tanımlar. Yalancı birinci mertebe (PFO) model Freundlich izoterminden türetilmiştir ve difüzyonel adsorpsiyonu tanımlayabilir. Bu nedenle, Freundlich modeli fiziksel adsorpsiyon sürecini de tanımlayabilir. Bu bilgilere dayanarak, Freundlich modeli yaklaşık % 50 kaplama oranlı hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyonu temsil etmektedir (Wang ve Guo 2020).

Redlich-peterson (R-P) izoterm modeli

R-P modeli, homojen veya heterojen adsorpsiyon süreçlerinde sıklıkla uygulanan Langmuir ve Freundlich modellerinin deneysel bir hibrit modelidir.

Sips izoterm modeli

Sips modeli, Langmuir ve Freundlich modellerini birleştiren başka bir hibrit modeldir. Literatüre göre Sips modeli, tek katmanlı adsorpsiyon için en uygun 3 parametreli izoterm modelidir. Sips modeli homojen veya heterojen sistemleri tanımlayabilir. Düşük C_0'da Sips, Freundlich modeli olur. Bununla birlikte, Sips modeli, Henry yasasını düşük C_0'da karşılamaz. Sips modeli, bir adsorbat molekülünün $1/n_s$ adsorpsiyon bölgelerine tek tabakalı adsorpsiyonunu temsil eder (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Sips izoterm modelin ortaya çıkardığı adsorpsiyonun şematik gösterimi (Wang ve Guo 2020)

Toth izoterm modeli

Bu model, Langmuir modelinin heterojen sistemlerdeki uygulamasını genişletmek için geliştirilmiştir. Çoğu adsorpsiyon bölgesinin adsorpsiyon enerjilerinin ortalama enerjiden daha küçük olduğunu varsayar.

Temkin izoterm modeli

Temkin modeli, adsorpsiyonun çok katmanlı bir süreç olduğunu varsayar. Aşırı yüksek ve aşırı düşük adsorbat konsantrasyon değerleri göz ardı edilir. Temkin modeli Eşitlik (2.25)'te verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \tag{2.25}$$

A (L g^{-1}) ve b (J mol^{-1}) Temkin izoterm modeli sabitleridir.

Polanyi'nin potansiyel teorisine dayanan izotermler

Polanyi'nin potansiyel teorisi, adsorpsiyon sisteminin, moleküllerin potansiyel enerjilerini kaybettiği bir adsorpsiyon alanı içerdiğini varsayar. Potansiyel enerjiler sıcaklıktan bağımsızdır ve adsorbente yakın bölgelerde artar. En yüksek potansiyel enerjiye adsorbentin içindeki gözeneklerde veya çatlaklarda ulaşılır. Bu grupta, Dubinin-Radushkevich ve Dubinin-Astakhov izoterm modelleri yer almaktadır.

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) modeli, buharların katılar üzerinde adsorpsiyonunu temsil etmek için deneysel bir izoterm olarak önerilmiştir. D-R modeli, Polanyi'nin teorisine ve adsorbentteki gözeneklerin dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği varsayımına göre geliştirilmiştir. Lineer olmayan D-R modeli Eşitlik (2.26)'da verilmiştir.

$$q_e = q_{m_{D-R}} e^{-K_{D-R}\varepsilon^2} \tag{2.26}$$

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e} \tag{2.27}$$

$q_{m_{D-R}}$ (mg g^{-1}) maksimum adsorplanan miktar, K_{D-R} (mol^2 kJ^{-2}) D-R izoterm sabitidir. ε (kJ mol^{-1}), Polanyi'nin potansiyel teorisine dayanan adsorpsiyon potansiyelidir ve Eşitlik (2.27) ile hesaplanır. C_s (mg L^{-1}), adsorbatın çözünürlüğüdür. Ortalama serbest enerji (E, kJ mol^{-1}) Eşitlik (2.28) ile hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \tag{2.28}$$

E, adsorpsiyonun fiziksel proses (E < 8 kJ mol^{-1}) veya kimyasal proses (8 < E < 16 kJ mol^{-1}) tarafından baskın olup olmadığını belirlemek için sıklıkla uygulanır.

Dubinin-Astakhov izoterm modeli

Dubinin-Astakhov (D-A) modeli, D-R modelinin daha genelleştirilmiş bir versiyonudur. D-A modeli, adsorbentin mikro gözenekli yapılarını araştırmak için kullanılabilen kısmen deneysel bir modeldir.

Kimyasal adsorpsiyon izotermleri

Kimyasal adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbat moleküllerinin adsorbentlerin adsorpsiyon bölgelerinde adsorbe edildiği tek katmanlı adsorpsiyon sürecini dikkate alır. Bu grupta, Langmuir ve Volmer izoterm modelleri yer almaktadır.

Langmuir izoterm modeli

En yaygın olarak uygulanan Langmuir izotermi, gaz-katı adsorpsiyonunu temsil etmek için geliştirilmiştir. Lineer Langmuir modeli Eşitlik (2.29)'da verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{2.29}$$

K_L (L mg^{-1}), adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının oranıdır ve q_m (mg g^{-1}), Langmuir modeli tarafından tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. Eşitlik (2.29)'daki Langmuir modeli C_e/q_e'ye karşı C_e doğrusal grafiği çizilerek çözülebilir. Langmuir modeli 4 farklı formda lineerleştirilebilir. Diğer lineer formları olan Langmuir-2 Eşitlik (2.30)'da, Langmuir-3 Eşitlik (2.31)'de ve Langmuir-4 Eşitlik (2.32)'de verilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = (\frac{1}{q_m K_L}) \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.30)$$

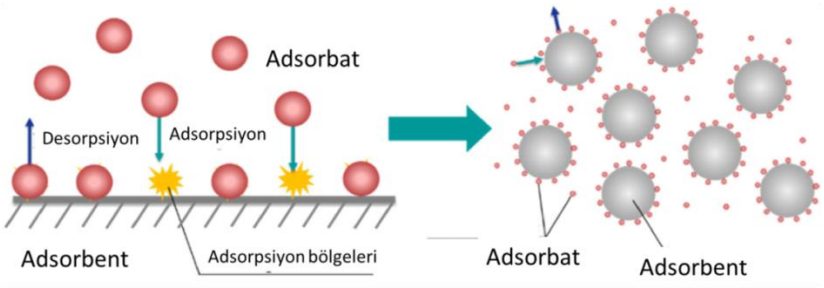
$$q_e = q_m - (\frac{1}{K_L}) \times \frac{q_e}{C_e} \quad (2.31)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L \times q_m - K_L \times q_e \quad (2.32)$$

Langmuir-1 (Eşitlik 2.29), lineerleştirme yöntemleri arasında parametrelerin en doğru tahminlerini sağlayabilir. Ancak, Langmuir sabitlerinin lineer modeller ile tahminleri hatalı ve tahmin edilen parametrelerin hatası % 40'a kadar çıkabilir. Langmuir-1 model parametrelerinin nispeten doğru tahminlerini verebilse de, Langmuir-1'in performansı lineer olmayan yöntemden hala daha zayıftır. Langmuir izoterminde, Webber ve Chakkravorti (1974), Eşitlik (2.33)'te verilen ayırma faktörünü (R_L) hesaplamayı önermiştir.

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (2.33)$$

İzoterm, $R_L > 1$ olduğunda elverişli olmayan, $0 < R_L < 1$ olduğunda elverişli ve 1'e eşit olduğunda lineer olarak tanımlanır. Langmuir modelinin ortaya koyduğu mekanizmalar Langmuir izoterminin temel varsayımları ile daha iyi anlaşılabilir. Bu varsayımlar, adsorpsiyonun tek tabakalı olması, adsorpsiyon bölgelerinin dağılımının homojen olması ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olması şeklindedir. Langmuir modeli, tek tabakalı homojen adsorpsiyonun denge durumunu tanımlar (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Langmuir izoterm modelinin ortaya çıkardığı adsorpsiyonun şematik gösterimi (Wang ve Guo 2020)

Volmer izoterm modeli

Volmer modeli, adsorbat moleküllerinin adsorbentlerin yüzeyleri üzerinde hareket edebileceğini ve adsorbatların kendi aralarındaki etkileşimlerin ihmal edilebilir olduğunu varsayan, yayılmış tek katmanlı bir adsorpsiyon modelidir.

Fiziksel adsorpsiyon izotermleri

Fiziksel adsorpsiyon izoterm modelleri, çok katmanlı adsorpsiyon sürecini simüle eder. Van der Waals kuvveti, fiziksel adsorpsiyonun ana itici gücüdür. BET ve Aronovich modelleri fiziksel adsorpsiyonu temsil eden izotermlerdir.

BET izoterm modeli

BET modeli, bir gazın çok moleküllü katmanlara adsorpsiyonunu temsil etmek için önerilmiştir. Bu model çok katmanlı fiziksel adsorpsiyonu temsil eden teorik bir modeldir. Gözenekli malzemelerin belirli alanları ve gözenek boyutu dağılımını hesaplamak için uygulanmıştır. BET izoterminin bazı temel varsayımları vardır. Bunlar adsorpsiyonun çok katmanlı homojen adsorpsiyon olması, ilk katmandaki adsorpsiyon enerjisinin diğer katmanlardan farklı olması ve her katman için adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olmasıdır.

Aranovich izoterm modeli

Aranovich izotermi, teorik olarak düzeltilmiş bir polimoleküler adsorpsiyon izotermidir. Bu izoterm daha geniş aralıktaki adsorbat konsantrasyonları ile adsorpsiyon modellemek için kullanılabilir. Bu model, gözenekli adsorbentlerin yüzey alanlarının belirlenmesinde doğru bir şekilde kullanılmaktadır. Aranovich izoterminin temel varsayımları, adsorbent yüzeylerinin düz ve homojen olduğu, sadece en yakın komşuların etkileştiği ve desorpsiyon enerjisinin katman sayısına bağlı olduğu şeklindedir.

İyon değişim izotermi

İyon değişimi, adsorpsiyon bölgelerinde (S) pozitif yüklü adsorbentin yükü ($Me_B^{z_B+}$) ile adsorbatın pozitif yükünün ($Me_A^{z_A+}$) yer değiştirmesi veya negatif yüklü adsorbentin

yükü ($Me_B^{z_B-}S$) ile adsorbatın negatif yükünün ($Me_A^{z_A-}$) yer değiştirmesiyle gerçekleşir (Eşitlik (2.34) ve (2.35)).

$$z_B Me_A^{z_A+} + z_A Me_B^{z_B+}S \rightarrow z_A Me_B^{z_B+} + z_B Me_A^{z_A+}S \quad (2.34)$$

$$z_B Me_A^{z_A-} + z_A Me_B^{z_B-}S \rightarrow z_A Me_B^{z_B-} + z_B Me_A^{z_A-}S \quad (2.35)$$

Eşitlik (2.34) ve (2.35)'in denge sabitleri $K_{B,A}$, Eşitlik (2.36) ile hesaplanır.

$$K_{B,A} = \frac{q_A^{z_B} C_B^{z_A}}{q_B^{z_A} C_A^{z_B}} \quad (2.36)$$

q_A (mg g^{-1}), katı adsorbent üzerindeki adsorbat $Me_A^{z_A+}$konsantrasyonu ve q_B (mg g^{-1}), adsorbent yüzeyindeki $Me_B^{z_B+}$ konsantrasyonudur. C_A (mg L^{-1}) çözeltideki $Me_A^{z_A+}$ konsantrasyonu, C_B (mg L^{-1}) çözeltideki $Me_B^{z_B+}$ konsantrasyonudur. Eş değerli değişim ($z_A = z_B$) için aşağıdaki eşitlikler geçerlidir:

$$K_{B,A} = \frac{q_A C_B}{q_B C_A} \quad (2.37)$$

$$\frac{C_A}{q_A} = \frac{1}{\xi}\left(C_A + \frac{C_B}{K_{B,A}}\right) \quad (2.38)$$

$$\frac{C_B}{q_B} = \frac{1}{\xi}\left(C_B + K_{B,A} C_A\right) \quad (2.39)$$

ξ (mg L^{-1}), katı faz üzerindeki Me_A ve Me_B iyonlarının konsantrasyon miktarlarıdır. Tek değerli ve iki değerli iyon değişimi ($z_A = 1$ ve $z_B = 2$) için,

$$K_{B,A} = \frac{{q_A}^2 C_B}{q_B {C_A}^2} \quad (2.40)$$

$$K_{A,B} = \frac{q_B {C_A}^2}{{q_A}^2 C_B} \quad (2.41)$$

$$\frac{C_A}{q_A} = \frac{1}{\xi_{mono}}\left(C_A + \frac{2}{K_{B,A}}\frac{q_A C_B}{C_A}\right) \quad (2.42)$$

$$\frac{C_B}{q_B} = \frac{1}{\xi_{mono}}\left(2C_B + \frac{1}{K_{B,A}}\frac{{C_A}^2}{(\xi_{mono} - 2q_B)}\right) \quad (2.43)$$

eşitlikleri geçerlidir. ξ_{mono} (mg L^{-1}), değişim bölgeleridir ve $\xi_{mono} = q_A + 2q_B$ şeklinde ifade edilir.

2.10.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sistemi tasarlanırken dikkate alınması gereken en önemli parametre adsorpsiyon kinetiğidir. Adsorpsiyon kinetiği, belirli bir adsorbent dozu ile belirli bir sıcaklık ve pH'ta çözünen bir adsorbatın katı faz arayüzünde alıkonma veya salınma hızını tanımlayan bir eğridir. Kinetik, adsorpsiyonun meydana gelme hızını belirler. Yalancı birinci derece (PFO), yalancı ikinci derece (PSO), Elovich ve parçacık içi (IP) difüzyon modeli, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim hakkında bilgi veren kinetiklerden bazılarıdır (Kajjumba ve ark. 2019).

Yalancı birinci derece kinetik model

Lagergren modeli olarak da bilinen yalancı birinci derece kinetik modeli (Pseudo-First Order, PFO) Eşitlik (2.44)'te verilen birinci mertebe mekanizmayı izleyerek adsorbatın adsorbent üzerine adsorpsiyonunu tanımlar.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2.44}$$

q_t, t zamanında adsorbent üzerine adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg g^{-1}), q_e denge adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}) ve k_1 (dk^{-1}) hız sabitidir. Eşitlik (2.44)'ün t = 0'dan t = t'ye ve q_t = 0'dan $q_t = q_t$'ye integralinin alınmasıyla Eşitlik (2.45) yalancı birinci mertebenin lineer şekli elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2.45}$$

k_1 değeri, t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ çizilerek belirlenir. Her ne kadar bazı araştırmalar k_1'in başlangıçtaki çözünen konsantrasyonuyla (C_0) veya C_0'dan bağımsız olarak arttığını bulmuş olsa da, hız sabiti her zaman çözünenin başlangıç konsantrasyonuyla ters orantılıdır. Bunun nedeni, çözünenin büyük bir başlangıç konsantrasyonu için daha uzun bir sürenin gerekli olmasıdır. Kontrol mekanizması deneysel koşullardan etkilenir, böylece modelin geçerliliği de koşullardan etkilenir. PFO, Henry adsorpsiyonu altında ve yüksek sorbent dozajı kullanıldığında değişir. Çeşitli çözünen maddelerin adsorpsiyonu için farklı modeller geliştirilmiştir, ancak bunların lineer ve lineer olmayan biçimlerinin uygulanabilirliği ve tutarlılığının test edilmesi gerekmektedir (Kajjumba ve ark. 2019).

Yalancı ikinci mertebe kinetik model

Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli (Pseudo-Second Order, PSO), adsorbatın adsorpsiyon hızının adsorbent üzerindeki mevcut bölgelerle orantılı olduğunu varsayar, ve reaksiyon hızı adsorbentin yüzeyindeki adsorbat miktarına bağlıdır. İtici güç ($q_e - q_t$), adsorbent üzerinde mevcut olan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır. Eşitlik (2.46), PSO'nun eğrisel (lineer olmayan) formunu vermektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{2.46}$$

k_2 (g mg^{-1} dk^{-1}), PSO hız sabitidir. t (0, t) ve q_t (0, q_t) için integral limitleri uygulandığında, PSO'nun lineer formu Eşitlik (2.47)'de verilmektedir.

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}} \tag{2.47}$$

Eşitlik (2.47), Eşitlik (2.48)-(2.51)'deki farklı formlarda tekrar düzenlenmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2.48}$$

$$\frac{1}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2(q_e)^2}\right] \times \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \tag{2.49}$$

$$q_t = q_e - \left[\frac{1}{k_2 q_e}\right] \times \frac{q_t}{t} \tag{2.50}$$

$$q_t = k_2(q_e)^2 - k_2 q_e q_t \tag{2.51}$$

PSO'nun eğrisel fonksiyonunu lineerleştirmek için kullanılan yaklaşım, aynı kinetik modelin hata fonksiyonunun dağılımını belirler. PSO'nun lineer denklemleri arasında, Eşitlik (2.48), diğer formlara kıyasla daha iyi sonuçlar verir. Bu nedenle, PSO sabitleri, t/q_t ile t arasındaki bir grafikten belirlenebilir. PSO modeli pH, doz miktarı, parçacık boyutu ve sıcaklıktan etkilenebilse de model, gözlemlenebilir hız parametrelerinin etkisini değerlendirir. PSO, bir adsorbent için başlangıç adsorbat konsantrasyonunu ve adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanılabilir. Son 20 yılda, deneysel sonuçlar PSO modeline daha iyi uyduğunda adsorpsiyon mekanizmasının, adsorbat ile adsorbent arasındaki elektron transferini içeren, kimyasal adsorpsiyon olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Fakat bu sonuç yanlıştır. Adsorpsiyon mekanizması, sadece PSO modelinin

uyum sağlamasına dayanamaz. Adsorbat konsantrasyonu düşük olduğunda, Eşitlik (2.50) adsorpsiyon mekanizmasını diğer herhangi bir kinetik modelden daha fazla açıklar. Fakat, yüksek başlangıç konsantrasyonunda, PFO modeli tercih edilir. Bunun nedeni, düşük C_0'da $\ln(q_e - q_t)$'nin değerinin hata fonksiyonunu artırarak üstel olarak artmasıdır. Oysaki, yüksek C_0 için $\ln(q_e - q_t)$'nin değeri hata aralığı azalarak lineer olarak artar. Hem PSO hem de PFO, adsorbatın adsorbent içine difüzyonunu açıklamaz; bu nedenle, adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir sonuca varılmadan önce, difüzyon modelleri araştırılmalıdır (Kajjumba ve ark. 2019).

Elovich kinetik modeli

Adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon yapısını daha iyi anlamak için Zeldowitsch tarafından geliştirilen Elovich modeli uygulanır. Bu model, bir sistemin kütle ve yüzey difüzyonunu, aktivasyon ve deaktivasyon enerjisini tahmin etmeye yardımcı olur. Model başlangıçta gazlı sistemlerde uygulanmış olmasına rağmen, atık su proseslerinde uygulanabilirliği anlamlı hale getirilmiştir. Model, adsorplanan adsorbat miktarı arttıkça adsorbatın adsorpsiyon hızının katlanarak azaldığını varsayar.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \times e^{-\beta q_t} \tag{2.52}$$

$q_t \approx 0$ olduğunda, başlangıç adsorpsiyon hızı (mg g^{-1} dk^{-1}) olan $\frac{dq_t}{dt} \approx \alpha$ olur ve β desorpsiyon sabitidir. t (0, t) ve q_t (0, q_t) için integral limitleri uygulayarak, Elovich modeli Eşitlik (2.53)'teki şekilde lineerleştirilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln\left[t + \frac{1}{\alpha\beta}\right] + \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) \tag{2.53}$$

Sistem dengeye ulaştığında, $t \gg \frac{1}{\alpha\beta}$ olur ve Eşitlik (2.54)'teki düzenleme yapılır.

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln[\alpha\beta] + \frac{1}{\beta}\ln t \tag{2.54}$$

$\ln t$'in q_t'ye karşı çizilen grafiği, kimyasal adsorpsiyon olsun ya da olmasın adsorbentin heterojen yüzeyinde adsorpsiyonun yapısını belirlemeye yardımcı olur (Kajjumba ve ark. 2019).

Parçacık içi difüzyon modeli

Parçacık içi difüzyon (Intra-Particle, IP) modeli, adsorpsiyon sırasında hız sınırlayıcı adımı incelemek için yaygın olarak uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, adsorbat kütle transferini (film difüzyonu), yüzey difüzyonunu ve gözenek difüzyonunu içerir. Film difüzyonu bağımsız bir adımdır, fakat yüzey ve gözenek difüzyonu aynı anda meydana gelebilir. IP modeli Eşitlik (2.55) ile incelenmektedir.

$$q_t = K_p\sqrt{t} + C \tag{2.55}$$

K_p (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$) hız sabitidir ve C, sınır tabaka kalınlığıdır. C'nin değerleri sınır tabakası etkisini belirler. Değerler ne kadar yüksekse, etki de o kadar büyük olur. $\sqrt{t}$'nin q_t'ye karşı çizilen grafiği, doğrusal bir fonksiyon verir. Grafik doğrusu orijinden geçerse, parçacık içi difüzyonu adsorpsiyon sürecini kontrol eder. Bununla birlikte, birçok durumda, çizim orijinden geçmez ve çoklu doğrusal bölümler verir; bu bölümler, adsorpsiyon sürecini kontrol eden farklı mekanizmalara karşılık gelir. Adsorbatın adsorbente transferini tanımlayan dört ana mekanizma vardır. Birincisi, adsorbent çözeltiye girer girmez çözünen parçacıkların kütle transferi (yığın hareketi) olarak adlandırılır. Bu süreç çok hızlı olduğundan kinetik sistemlerin tasarımında dikkate alınmaz. İkinci mekanizma film difüzyonu olarak adlandırılır; sınır tabakadan adsorbentin yüzeyine adsorbat maddelerin yavaş hareketini içerir. Üçüncü mekanizmada adsorbat, adsorbentin yüzeyine ulaştığında adsorbentin gözeneklerine hareket eder. Son mekanizma, adsorbat maddenin gözeneklerin aktif bölgelerine hızlı adsorpsiyonla bağlanmasını içerir ve hızlı bir süreç olduğu için kinetiğin mühendislik tasarımı sırasında dikkate alınmaz. Sistem zayıf karıştırma, küçük adsorbat boyutu ve düşük konsantrasyon ile tanımlanırsa, film difüzyonu hız kontrol adımı haline gelir. Aksi takdirde parçacık içi difüzyonu, adsorpsiyon sürecini kontrol eder (Kajjumba ve ark. 2019).

2.10.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında iki tip termodinamik özellik gereklidir. Bunlar; sıcaklık, denge sabiti gibi doğrudan ölçülebilen özellikler ve aktivasyon enerjisi, aktivasyon parametreleri, Gibbs serbest enerji değişimi, entalpi, entropi ve izosterik adsorpsiyon ısısı gibi doğrudan ölçülemeyen özelliklerdir. Bu parametreler, performansı

tahmin etmede ve bir adsorpsiyon ayırma işleminin mekanizmasını tahmin etmede kritik değişkenler olmakla birlikte ayrıca bir adsorpsiyon işleminin karakterizasyonu ve optimizasyonu için temel gereksinimlerden biridir.

Aktivasyon enerjisi

Aktivasyon enerjisi, reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığını belirlediği için termodinamik bir çalışmada önemli bir parametredir. Kimyada aktivasyon enerjisi, kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi için üstesinden gelinmesi gereken enerji olarak tanımlanır. Adsorpsiyon ile ayırmada, adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla etkileşime girmek için adsorbat iyonu veya molekülünün üstesinden gelmesi gereken enerji olarak tanımlanır. İşlem zaten termodinamik olarak mümkün olsa bile, belirli bir adsorbat-adsorbent etkileşiminin gerçekleşmesi için gereken minimum enerjidir. Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi genellikle E_a ile gösterilir ve birimi kJ mol^{-1} olarak verilir. Bir adsorpsiyon işleminde bir adsorbat iyonunun/molekülünün bir adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi (E_a), Arrhenius denklemine göre farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon hız sabitinin deneysel ölçümlerinden Eşitlik (2.56) ile belirlenebilir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{2.56}$$

k adsorpsiyon hız sabitidir, A frekans faktörü olarak adlandırılan bir sabittir, E_a aktivasyon enerjisidir (kJ mol^{-1}), R gaz sabitidir (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. $1/T$'ye karşı $\ln k$'nın grafiğini çizerek, eğim ve kesim noktasından sırasıyla E_a ve A değerleri elde edilebilir.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü adsorpsiyon tipi hakkında fikir verebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, enerji gereksinimleri küçük olduğundan, denge genellikle hızlı bir şekilde elde edilir ve kolayca tersine çevrilebilir. Fizorpsiyon için aktivasyon enerjisi genellikle 4,2 kJ mol^{-1}'den fazla değildir, çünkü fizorpsiyonda yer alan kuvvetler zayıftır. Kemisorpsiyon spesifiktir ve fizorpsiyondan çok daha güçlü kuvvetleri içerir. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi, kimyasal reaksiyonların ısısı ile aynı büyüklüktedir. Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş olmak üzere iki tür kemisorpsiyonla karşılaşılır. Aktive kemisorpsiyon, Arrhenius denklemindeki sonlu

aktivasyon enerjisine (8,4 ile 83,7 kJ mol^{-1} arasında) göre hızın sıcaklıkla değiştiği anlamına gelir. Bununla birlikte, bazı sistemlerde kemisorpsiyon çok hızlı gerçekleşir, bu da aktivasyon enerjisinin sıfıra yakın olduğunu gösterir. Bu, aktif olmayan bir kemisorpsiyon olarak adlandırılır. Bazı durumlarda, artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızlarının azaldığına dikkat edilmelidir. Üstel ilişkiyi takip etmek E_a'nın negatif bir değeriyle sonuçlanır, böylece hız sabiti Arrhenius ifadesine uygun olmaya devam edebilir (Saha ve Chowdhury 2011).

Aktivasyon parametreleri

Adsorpsiyon işleminin aktifleştirilmiş bir kompleksi takip edip etmediğini anlamak için, termodinamik aktivasyon parametrelerini dikkate almak gereklidir. Bu parametreler; aktivasyon entalpisi (ΔH^*), aktivasyon entropisi (ΔS^*) ve aktivasyon serbest enerjisi (ΔG^*)'dir. Adsorpsiyon prosesinde ΔH^*, ΔS^* ve ΔG^* Eyring denklemi ile hesaplanır (Eşitlik (2.57)).

$$\frac{\ln k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \tag{2.57}$$

k adsorpsiyon hızı sabitini, k_B Boltzmann sabitini (1,3807x10^{-23} J K^{-1}), h Planck sabitini (6,6261x10^{-34} J s), R ideal gaz sabitini (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) ve T sıcaklığı (K) ifade eder. $1/T$'ye karşı $\ln k/T$ grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla ΔH^* ve ΔS^* değerleri belirlenebilir. Bu değerler, ΔG^*'yi hesaplamak için kullanılabilir (Eşitlik (2.58)).

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \tag{2.58}$$

Genel olarak, ΔG^* değerleri tüm sıcaklıklarda pozitiftir, bu da adsorpsiyon reaksiyonlarının reaktanları ürünlere dönüştürmek için harici bir kaynaktan biraz enerji gerektirdiğini gösterir. Negatif ΔH^* değeri, adsorpsiyon olgusunun ekzotermik olduğunu, pozitif bir değer ise endotermik olduğunu gösterir. ΔS^*'nin büyüklüğü ve işareti, adsorpsiyon reaksiyonunun birleştirici mi yoksa ayrıştırıcı bir mekanizma mı olduğuna dair bilgi verir. Negatif bir ΔS^* değeri, adsorpsiyon sürecinin bir birleştirici mekanizma içerdiğini gösterir. Adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasında aktifleştirilmiş bir kompleksin oluşumu yoluyla düzenlenmeye yol açar. Ayrıca ΔS^*'nin negatif değeri, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbentin iç yapılarında önemli bir

değişiklik olmadığını yansıtır. ΔS^*'nin pozitif bir değeri, adsorpsiyon sürecinin bir ayrıştırıcı mekanizma içerdiğini gösterir. Bu tür adsorpsiyon olayları, yüksek sıcaklıklarda uygun değildir (Saha ve Chowdhury 2011).

Termodinamik parametreler

Bir adsorpsiyon prosesinin termodinamik parametreleri, prosesin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için gereklidir. Gibb's serbest enerji değişimi, ΔG^0, bir kimyasal reaksiyonun kendiliğindenliğinin bir göstergesidir ve bu nedenle kendiliğindenlik için önemli bir kriterdir. Sürecin Gibb's serbest enerjisini belirlemek için hem entalpi (ΔH^0) hem de entropi (ΔS^0) faktörleri dikkate alınmalıdır. ΔG^0 negatif bir değerde ise, reaksiyonlar belirli bir sıcaklıkta kendiliğinden meydana gelir. Bir adsorpsiyon işleminin serbest enerjisi, klasik van't Hoff denklemindeki denge sabiti ile ilgilidir (Eşitlik (2.59)).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \tag{2.59}$$

ΔG^0, Gibb's serbest enerji değişimidir (kJ mol^{-1}), R ideal gaz sabitidir (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T sıcaklıktır (K) ve K_D tek nokta veya doğrusal sorpsiyon dağılım katsayısıdır ve Eşitlik (2.60)'daki gibi tanımlanır.

$$K_D = \frac{C_a}{C_e} \tag{2.60}$$

C_a, adsorbent üzerindeki denge adsorbat konsantrasyonudur (mg L^{-1}) ve C_e, çözeltideki denge adsorbat konsantrasyonudur (mg L^{-1}). ΔG^0 ve K_D arasındaki ilişki göz önüne alındığında, denge sabitinin sıcaklıkla değişimi Eşitlik (2.61)'deki gibi diferansiyel formda elde edilebilir.

$$\frac{d \ln K_D}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{2.61}$$

İntegrali alındıktan sonra, Eşitlik (2.62) elde edilir.

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \Upsilon \tag{2.62}$$

Υ, bir sabittir ve Eşitlik (2.61) tekrar düzenlendiğinde, Eşitlik (2.63) elde edilir.

$$-RT \ln K_D = \Delta H^0 - TR\Upsilon \quad (2.63)$$

Burada, $R\Upsilon = \Delta S^0$'dır. Eşitlik (2.59) ve (2.63) birleştirildiğinde, ΔG^0 Eşitlik (2.64)'teki gibi ifade edilir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.64)$$

T'nin ΔG^0'a karşı çizilen Gibbs serbest enerji değişim grafiğinin eğim ve kesişim noktasından sırasıyla ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri bulunabilir. Genel bir kural olarak, sıcaklıktaki artışla ΔG^0'ın negatif değerindeki azalma, adsorpsiyon işleminin daha yüksek sıcaklıklarda daha uygun olduğunu gösterir. Bu durum, sıcaklık artışı ile çözeltideki adsorbat iyonlarının/moleküllerinin hareketliliğinin artması ve yüksek sıcaklıklarda adsorbatların adsorbent üzerindeki afinitesinin daha yüksek olması nedeniyle mümkün olabilir. Tersine, sıcaklıktaki bir artışla ΔG^0'ın negatif değerindeki bir artış, daha düşük sıcaklığın adsorpsiyon işlemini kolaylaştırdığı anlamına gelir.

ΔH^0'ın negatif değeri, adsorpsiyon olgusunun ekzotermik olduğunu, pozitif bir değer ise adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. Katı-sıvı sistemdeki adsorpsiyon işlemi, iki işlemin bir kombinasyonudur. İlk olarak, daha önce adsorbe edilen çözücü (su) moleküllerinin desorpsiyonu ve ardından adsorbat türlerinin adsorpsiyonu. Endotermik bir süreçte, adsorbat türlerinin adsorpsiyonları için birden fazla su molekülünün yerini alması gerekir ve bu durum, adsorpsiyon işleminin endotermikliği ile sonuçlanır. Bu nedenle ΔH^0 pozitif olacaktır. Ekzotermik bir işlemde, bağ kırılmasında absorplanan toplam enerji, adsorbat ve adsorbent arasında bağ yapımında salınan toplam enerjiden daha azdır, bu da ısı şeklinde fazladan enerjinin salınmasına neden olur. Bu nedenle ΔH^0 negatif olacaktır. ΔH^0'ın büyüklüğü de sorpsiyon tipi hakkında fikir verebilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, yoğuşma ısılarıyla aynı, yani 2,1 - 20,9 kJ mol^{-1} büyüklük mertebesindedir, kimyasal adsorpsiyon ısıları ise genellikle 80-200 kJ mol^{-1} aralığındadır.

ΔS^0'ın pozitif değeri, adsorbentin adsorbat türlerine olan afinitesini yansıtır. Ek olarak, ΔS^0'ın pozitif değeri, adsorbat ve adsorbentteki bazı yapısal değişikliklerle birlikte katı/çözelti arayüzünde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorbat türleri tarafından yer değiştiren ve adsorplanan çözücü molekülleri, adsorbat iyonları/molekülleri tarafından

kaybedilenden daha fazla entropi kazanır. Böylece sistemdeki düzensizlik artar. Pozitif ΔS^0 değeri ayrıca adsorbe edilen türlerin serbestlik derecesindeki bir artışa karşılık gelir. Negatif bir ΔS^0 değeri, adsorpsiyon işleminin entalpi odaklı olduğunu gösterir. Negatif bir entropi değişimi değeri ayrıca adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı arayüzünde, adsorbat iyonlarının/moleküllerinin katı fazdan sıvı faza kaçmasına neden olan azalmış bir düzensizlik anlamına gelir. Bu da adsorbe edilebilen adsorbat miktarının azalmasına neden olur (Saha ve Chowdhury 2018).

İzosterik adsorpsiyon ısısı

Adsorpsiyon işlemi sırasındaki ısı etkilerini tanımlayan en uygun termodinamik değişken, adsorpsiyonun izosterik ısısıdır. İzosterik adsorpsiyon ısısı (ΔH_x, kJ mol^{-1}), adsorbat sabit miktarda adsorbe edildiğinde belirlenen adsorpsiyon ısısı olarak tanımlanır. Adsorpsiyonun izosterik ısısı, bir adsorbent-adsorbat kombinasyonunun belirli bir birleşik özelliğidir. Bir adsorpsiyon prosesinin karakterizasyonu ve optimizasyonu için temel gereksinimlerden biridir ve adsorpsiyonlu ayırma prosesinin performansını tahmin etmede kritik bir tasarım değişkenidir. Aynı zamanda yüzeyin enerji heterojenliği hakkında bazı bilgiler verir. Sorpsiyon ısıları bilgisi, ekipman ve proses tasarımı için çok önemlidir. Bununla birlikte, izosterik ısının fiziksel anlamı net değildir ve hatta bazı yazarlar tarafından adsorpsiyon fenomenini anlamanın en uygun yolu olarak görülmemektedir. Sabit yüzey kaplamasında izosterik adsorpsiyon ısısı Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak hesaplanır (Eşitlik (2.65)).

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2} \tag{2.65}$$

C_e çözeltideki denge adsorbat konsantrasyonudur (mg L^{-1}), ΔH_x adsorpsiyonun izosterik ısısıdır (kJ mol^{-1}), R ideal gaz sabitidir (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) ve T sıcaklıktır (K). Adsorpsiyonun izosterik ısısının sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılarak, Eşitlik (2.64)'ün integrali Eşitlik (2.66)'yı verir.

$$\ln C_e = -\left(\frac{\Delta H_x}{R}\right)\frac{1}{T} + K \tag{2.66}$$

Burada K, bir sabittir. Adsorpsiyonun izosterik ısısı, $1/T$'ye karşı çizilen $\ln C_e$ grafiğin eğiminden hesaplanır. Bu amaçla, adsorbatın denge konsantrasyonu (C_e), farklı

sıcaklıklarda adsorpsiyon izoterm verilerinden elde edilir. ΔH_x değerinin büyüklüğü, kimyasal iyon değişimi veya fiziksel sorpsiyon olarak adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. ΔH_x fiziksel adsorpsiyon için 80 kJ mol^{-1}'in altında ve kimyasal adsorpsiyon için 80 ile 400 kJ mol^{-1} arasında olmalıdır. Adsorpsiyonun izosterik ısısı, adsorbentin heterojenlik derecesi hakkında da bazı bilgiler sağlayabilir. Genel olarak, ΔH_x'in yüzey yüklemesi ile değişimi, adsorbentin enerjik olarak heterojen yüzeylere sahip olduğunun göstergesidir. Yüzey homojen olduğunda izosterik adsorpsiyon ısısı, yüzey yüklemesindeki değişiklikle bile sabit olur. ΔH_x genellikle çok düşük adsorpsiyon kapasitesinde yüksektir ve q_e'deki artışla istikrarlı bir şekilde azalır. Sorpsiyon ısılarının azalması, daha düşük q_e değerleri aralığında adsorbat-adsorbent etkileşimlerinin güçlü olduğunu gösterir ve daha sonra etkileşimlerin gücü q_e'deki artışla azalır. Düşük q_e değerlerinde sorpsiyon ısılarının yüksek değerlerde olması, adsorbent yüzeyinde oldukça aktif bölgelerin varlığından kaynaklanır. Adsorbent-adsorbat etkileşimi, başlangıçta yüksek adsorpsiyon ısıları ile sonuçlanan daha düşük q_e değerlerinde gerçekleşir. Öte yandan, adsorbat-adsorbat etkileşimi, daha düşük sorpsiyon ısılarına yol açan q_e'de bir artışla gerçekleşir. q_e ile ΔH_x'deki değişim, adsorbe edilen adsorbat molekülleri arasında lateral (yanal) etkileşimlere sahip olma olasılığına da atfedilebilir (Saha ve Chowdhury 2018).

2.10.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon sürecine etki eden bir çok kontrol edilebilen veya edilemeyen faktörler bulunmaktadır. Adsorbentin özellikleri, adsorbatın özellikleri, pH, temas süresi, başlangıç adsorbat derişimi ve sıcaklık adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörlerdir.

Adsorbent özellikleri

Adsorpsiyon işlemi ile kirletici uzaklaştırmanın pratikliği büyük ölçüde adsorbente ve fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Zeolit, kil, perlit, selüloz, kitosan, çeşitli ağaç kabukları ve meyveler, fabrikalardan çıkan küller gibi doğal adsorbentlerin özellikleri kontrol edilemeyen faktörlerdir ve bu nedenle kullanım alanları sınırlıdır. Bu nedenle sentetik adsorbentlerin araştırılmasına yönelim son yıllarda oldukça artmıştır. Uygun bir adsorbentin özellikleri yüksek seçicilik, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, uzun ömür ve düşük maliyettir. Sentetik adsorbentlerin özellikleri kısmen

kontrol edilebilir, yani hedefe yönelik adsorbent sentezlenebilir. Bunun için aktif yüzeyi, gözenek çapı ve yüzey fonksiyonel grubu gibi çeşitli özellikleri hedefe yönelik sentezlemek mümkün olabilir.

Adsorbatın özellikleri

Adsorbatın kimyasal yapısı, çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü adsorpsiyonu etkiler. Çözünürlüğü yüksek ve hidrofilik gruplara sahip adsorbatların adsorbente difüzyonu azalır bu da genelde adsorpsiyonu düşürür. Genellikle dallı zincirli bileşikler düz zincirli bileşiklere göre daha fazla adsorbe olma eğilimindedir (Wang ve ark. 2015). Adsorbatın özellikleri kontrol edilemeyen özellik olarak nitelendirilebilir. Ancak adsorbentin özelliklerini bilmek adsorpsiyon koşullarını ayarlamada önemli bir faktördür.

pH

Adsorbentin yüzey yükü adorpsiyon sürecini etkiler. pH adsorbentin yüzey yükünü etkilediği gibi adsorbatın çözünürlüğünü de etkiler. Organik boya çözeltisinin başlangıç pH'ı, adsorbent malzemenin yüzeyindeki adsorpsiyonu etkileyebilir. Örneğin MG boyar maddenin polidopamin ile adsorspsiyonunda hem adsorbent hem de boya pH'tan etkilenir.

Temas süresi

Temas süresi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Optimum temas süresinin belirlenmesi, optimum pH ve konsantrasyon bilindikten sonra yapılır (Kurniawati ve ark. 2020). Temas süresi adsorbent ve adsorbat molekülleri arasındaki kinetik enerji ve etkin çarpışmayı etkiler ve dolayısyla adsorpsiyon verimini etkiler. Adsorpsiyon verimi artan temas süresi ile artar (Ojediran ve ark. 2020). Adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbatın özelliklerine bağlı olarak belirli bir süre sonra adsorplanan madde miktarında değişim gözlenmez. Bu sürede adsorpsiyon denegeye ulaşır. Bu noktada adsorplanan adsorbat miktarı ile desorbe olan adsorbat miktarı dinamik bir denge halindedir.

Başlangıç adsorbat konsantrasyonu

Sistemdeki kirleticinin (adsorbat) başlangıç konsantrasyonu da adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Genellikle, başlangıç adsorbat

konsantrasyonu arttığında, adsorpsiyon kapasitesi de artar. Bu durum, yüksek konsantrasyonda sıvı fazdan katı adsorbent yüzeyine kütle transfer direncinin kolayca yenilebilmesi ile açıklanabilir (Pan ve ark. 2019). Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda, adsorpsiyon bölgeleri doyuma ulaşır (Wang ve ark. 2018). Yüksek adsorbat konsantrasyonları, kapasiteyi artırırken adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini de artırır (Choudhary ve ark. 2020). Düşük konsantrasyonlarda dengeye hızla ulaşılır ve düşük kapasite elde edilir, ancak yüzde giderim yüksek olur. Yüksek konsantrasyonda yüksek kapasite elde edilirken yüzde giderimde azalma olur. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış konsantrasyon gradiyentinin yüksek itici gücünden kaynaklanır (Zhu ve ark. 2010). Yüzde giderimdeki bu azalma, adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla boya molekülü için uygun yüzey adsorpsiyon bölgelerinin oranındaki azalmaya atfedilir (Hajialigol ve Masoum 2019).

Adsorbent miktarı

Adsorbent dozu önemli bir faktördür, çünkü verilen deneysel koşullar altında belirli bir başlangıç boya konsantrasyonu için bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini ve uzaklaştırma verimini düzenler. Adsorbent miktarındaki artışla birlikte adsorbatın uzaklaştırma verimi artar. Bu durum, adsorpsiyon için daha fazla bağlanma bölgesinin kullanılabilirliğindeki artışa bağlanabilir. Aynı zamanda, adsorbent miktarı arttığında adsorpsiyon kapasitesi zıt bir eğilim göstererek azalır. Bu durum, belirli bir hacimdeki adsorbat/adsorbent sisteminde kullanılan en düşük adsorbent miktarı adsorbe edilmemiş adsorbent yüzey alanını azaltmaktan ve difüzyon yolu uzunluğunu arttırmaktan sorumlu agregasyon veya aglomerasyon gibi parçacıklar arası etkileşimlerin olma olasılığını engellemesi ile yorumlanır (Mashkoor ve Nasar 2019).

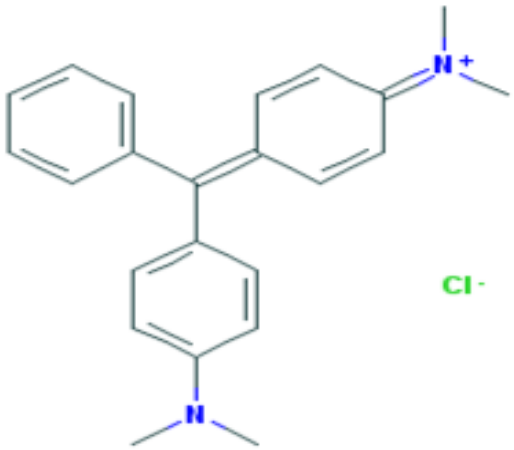
Sıcaklık

Sıcaklık, ekzotermik ve endotermik ilerleyen adsorpsiyon süreçlerinde faklı etki gösterebilir. Genel olarak sıcaklık artışı ekzotermik ilerleyen adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesini düşürürken, endotermik ilerleyen adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesini artırır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta, adsorbat moleküllerinin difüzyon hızı artar ve çözelti viskozitesi azalır. Böylece daha fazla adsorbat molekülü adsorbentin aktif adsorpsiyon bölgeleri ile etkileşime girebilir (Wang ve ark. 2018).

2.11. Hidrofilik ve Hidrofobik Kirleticiler

Yunancada hidro (hydro) su anlamına gelir, filisite (philicity) affinite (ilgi duyma) anlamına gelir ve fobisite (phobicity) affinitesi olmayan anlamına gelir (Law 2014). Hidrofilik kirleticiler, toksik etkileri nedeniyle yaşamsal faaliyetleri tehdit eden, insan sağlığına, ekolojik dengeye zarar veren suda çözünebilen polar moleküller veya iyonlardır. Bir molekül, negatif yükünün merkezi, pozitif yükünün merkeziyle çakışmadığında polar olarak nitelendirilir. Polar moleküller, oluşturduğu dipoller sayesinde hidrojen bağı yoluyla su moleküllerini çeker. Bu dipoller, su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıyla başarılı bir şekilde rekabet ederler, bu nedenle suda kolayca çözünürler. Kurşun, civa, kadmiyum, krom gibi ağır metallerin iyonları suda çözünür ve toksik etkileri vardır. Bununla birlikte boya endüstrisinden kontrolsüz desarj edilen suda çözünen, biyolojik parçalanamayan, toksik etkileri olan boyalar insan ve çevre sağlığına zarar vermektedir (Srivastava ve ark. 2020, Li ve ark. 2020, Saeed ve ark. 2020).

Endüstride kullanımı olan suda çözünebilir toksik malachite green (MG) boyanın kimyasal formülünün açık yapısı Şekil 2.35'te verilmiştir. MG'nin IUPAC adlandırması [4-[[4-(dimethylamino)phenyl]-phenylmethylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]-dimethylazanium chloride şeklindedir (Wang ve ark. 2015). MG'nin yapısında bulunan karbon atomları arasındaki bağlar elektronları eşit olarak paylaşır ve statik elektrik yükü oluşmaz. Ancak siklohekzandaki dimetilazonyum klorür grubundaki klor molekülleri bağlı olduğu azot, karbon ve hidrojen atomlarından eşit olmayan bir elektron payı çeker. Elektronegatiflik olarak bilinen bu özellik, elektronların çoğu zaman eşit olmayan bir şekilde dağılmasına neden olur. Bu durum, bağ boyunca bir elektrik dipolünün oluşmasına neden olarak pozitif ve negatif enerji alanları yaratır. Su bu dipollerle etkileşime girebilir ve MG'yi çözebilir.

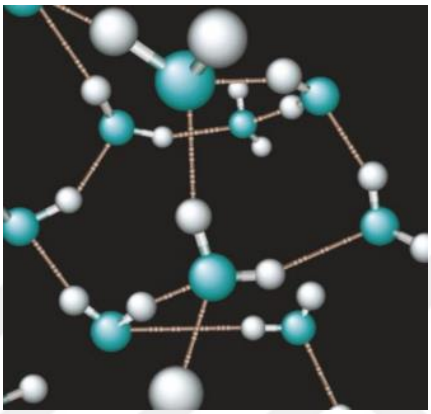


Şekil 2.35. MG'nin kimyasal formülünün açık yapısı (Wang ve ark. 2015)

Hidrofobik kirleticiler, mesleki ve ticari operasyonlar, yaşamsal faaliyetler yoluyla veya işletme kazalarını içeren kaçınılmaz koşullar nedeniyle çevreye kasıtlı olarak boşaltılan ve böylece çevre sağlığı tehlikeleri ve riskleri yaratan polar olmayan moleküllerdir. Bunlara tüm hidrokarbonlar, özellikle polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve bunların türevleri gibi endüstriyel kimyasallar, poliklorlu bifeniller ve dioksinler, klorlu dibenzofuranlar ve bunların türevleri gibi organik pestisitler dahildir. Hidrofobik kirleticiler, eşit dipollerin birbirini tam olarak iptal ettiği benzer atomların simetrik bir dağılımına sahiptir (Kanu ve Anyanwu 2005).

Çevreye bırakılan çeşitli yağların ekolojik dengeye ciddi zararları bulunmaktadır. Yağ su ile karışmaz ve hidrofobik (su sevmeyen) terimi, yaygın olarak yağ gibi suyla karışmayan maddeleri tanımlamak için kullanılır. Su, yağı itiyor gibi görünse de, gerçekte, ortam koşullarında yağ ve suyun ayrılması, su ve yağ molekülleri arasındaki itme nedeniyle değil, özellikle su molekülleri arasındaki hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Her su molekülü, iki hidrojen atomunu iki komşu su molekülü ile paylaşarak ve diğer iki komşu ile bağlantılı iki hidrojen atomunu paylaşarak bu tür dört bağa katılabilir (Şekil 2.36). Buz, dörtyüzlü olarak düzenlenmiş bir dizidir ve sıvı su, bu tür hidrojen bağlı moleküllerden oluşan düzensiz bir ağdır. Yağ ve su molekülleri aslında birbirini çeker, ancak suyun kendisini çektiği kadar güçlü değildir. Bu nedenle, yeterli miktarda yağın suyla karıştırılması, bağlanmada bir azalmaya yol açar. Su molekülleri arasındaki güçlü karşılıklı çekimler, yağın sudan ayrılmasını tetikler ve etkili bir yağ-yağ etkileşimi ile sonuçlanır. Yağ molekülleri arasındaki bu su kaynaklı

çekime hidrofobik etkileşim denir. Hidrofobik birimlerin bir araya toplanması, su ve suyun buharı arasındaki gibi hidrojen bağları kopmuş bir ara yüzün çekirdeklenmesini içerir. Buharlaşmada olduğu gibi, hidrofobik yapıların bir araya toplanması için bu gruplar arasındaki bölgelerden suyun uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle, su sıvı-buhar faz geçişine ne kadar yakınsa, hidrofobik birleşme eğilimi o kadar güçlüdür (Chandler 2002).



Şekil 2.36. Suyun güçlü hidrojen bağı ağı (ince çizgiler) (Chandler 2002)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu bölümde, sentez, karakterizasyon ve uygulamalarda kullanılan kimyasallar ile cihazlar ve ekipmanlar hakkında bilgi verilmektedir.

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışması kapsamında yapılan sentezler ve uygulamalarda kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Adı	**Formül**	**Özellik**	**Firma**
Pluronic (123)	PEG-PPG-PEG	d:1,018 g/mL (25 °C) M_n:5800 g/mol	Aldrich
Tetraetoksisilan (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	d:0,94 g/mL (25 °C) M_A:208,33 g/mol	Merck
Demir (III) klorür hekza hidrat	$FeCl_3.6H_2O$	d:1,82 g/mL M_A:270,33 g/mol EN:37 °C	Merck
Demir (II) klorür tetra hidrat	$FeCl_2.4H_2O$	d:1,39 g/mL M_A:198,81 g/mol EN:105 °C	Merck
Dopamin hidroklorit	$(HO)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$	M_A:189,64 g/mol EN:268-250 °C	Sigma Aldrich
Tris(hidroksimetil)amino metan	$NH_2C(CH_2OH)_3$	d:1,32 g/mL (20,4 °C) M_A:121,14 g/mol EN:169 °C (10^{-3} atm)	Sigma Aldrich
Oktadesilamin (ODA)	$NH_2CH_2C_{17}H_{35}$	d:0,94 g/mL (23,2 °C) M_A:269,51 g/mol EN:50-52 °C	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	d:2,13 g/mL (25 °C) M_A:40 g/mol EN:318 °C	Merck
Sodyum klorür	NaCl	d:2,17 g/mL (20 °C) M_A:58,44 g/mol KN:801 °C	Merck
Viniltrietoksisilan (VTES)	$H_2C=CHSi(OC_2H_5)_3$	d:0,903 g/mL (25 °C) %97 saflık M_A:190,31 g/mol KN: 161 °C	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	d:1,19 g/mL (25 °C) %37 saflık M_A:36,46 g/mol KN:110 °C	Merck

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri (devam)

Adı	**Formül**	**Özellik**	**Firma**
Asetik asit	CH_3COOH	d:1,05 g/mL (25 °C) %100 saflık M_A:60,05 g/mol KN:117 °C	Merck
Nitrik asit	HNO_3	d:1,39 g/mL (20 °C) % 65 saflık M_A:63,03 g/mol KN:121 °C	Merck
Etanol	C_2H_5OH	d:0,79g/mL (20 °C) % 99,9 saflık M_A:46,07 g/mol KN:78,4 °C	Isolab
Susuz toluen	$C_6H_5CH_3$ (max. % 0,005 H_2O)	d:0,87 g/mL (20 °C) % 99,9 saflık M_A:92,14 g/mol KN:111 °C	Merck
Amonyak solüsyon	NH_3	d:0,903 g/mL (20 °C) % 25 saflık KN:37,7 °C (10^{-3} atm)	Merck
Hekzan	$CH_3(CH_3)_4CH_3$	d:0,66 g/mL (25 °C) M_A:86,18 g/mol KN:69 °C	Merck
Diklorometan	CH_2Cl_2	d:1,33 g/mL (20 °C) % 99,8 saflık M_A:84,93 g/mol KN:40 °C	Merck
Zeytin yağı	-	d:0,00406 g/mL (25 °C)	-
Motor yağı	-	20W 50	-
Malachite Green	$C_{23}H_{25}ClN_2$	M_A:364,9 g/mol λ_{max}:615-619 nm	-

3.1.2. Kullanılan cihazlar ve ekipmanlar

Tez çalışması kapsamında yapılan karakterizasyon çalışmalarında ve uygulamalarda kullanılan araçlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar, ekipmanlar ve özellikleri

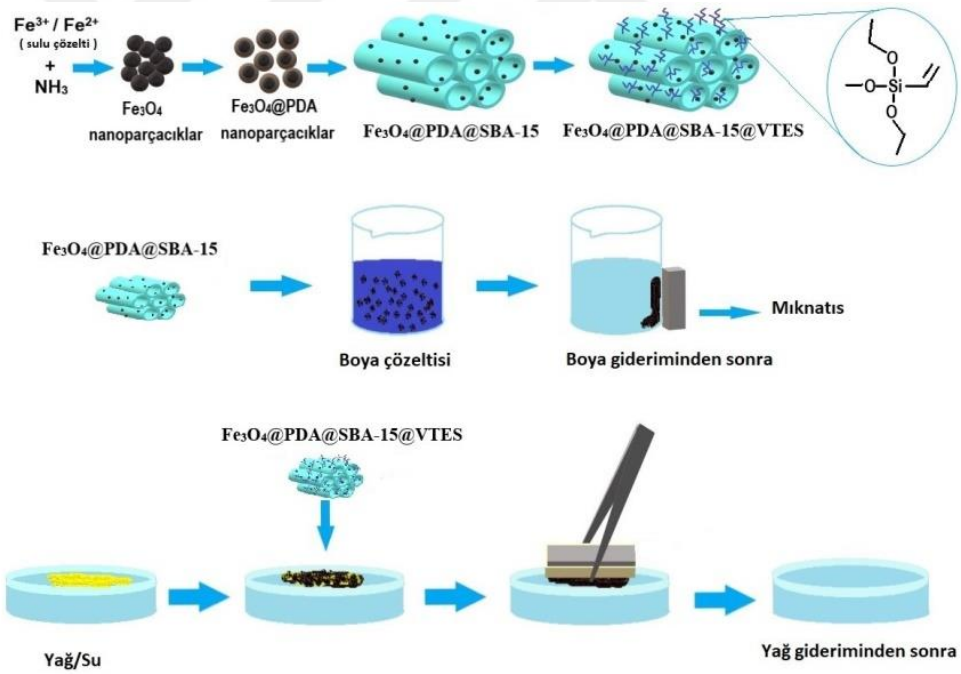
Adı	**Firma/Model/Özellik**
Ceketli Cam Reaktör	100 mL, 3 boyunlu
Cam Balon Reaktör	3 boyunlu
Hidrotermal Sentez Otoklav Reaktörü	Teflon
JSIB-22T Su Sirkülatörü	JSR/JSIB-22T
Ultrasonik Banyo (Sonikatör)	Bandelin/Sonerex Manuel
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph/MT Hei-Standart
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Velp/ARE
Hassas Terazi	Radwag AS 220/C/2
pH-metre	Hanna/HI 2215
İnkübatör	Heidolph/Unimax 1010
Yüksek Sıcaklık/Kalsinasyon Fırını	Protherm/STF
X-ışını Difraktometresi (XRD)	Rigaku/Ultima-IV
UV-Vis Spektrofotometre	Pharmacia/LKB Ultraspec III
Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)	Perkin Elmer/Spectrum 100
Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)	Kriyojenik Sınırlı PPMS
Yüzey Alanı ve Gözenek Çapı Analizörü	Quantachrom/Autosorb-6
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss/EVO 40
Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM)	FEI/Tecnai G^2 Spirit Biotwin
Zeta Potansiyel Analizörü	Malvern/Zetasizer Nano ZS90
Temas Açısı	KSV/Attention Theta
Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	Thermo Elemental HG-100/SOLAR

3.2. Yöntem

Bu çalışmada, elde edilmesi hedeflenen malzemeye ulaşmada one-pot ve post sentez yöntemleri uygulandı, malzemelerin karakterizasyonları yapıldı, boya ve yağ adsorpsiyonları gerçekleştirildi.

3.2.1. One-pot sentez

Polidopamin (PDA) kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklarının SBA-15 matrisin sentezi sırasında dahil edildiği yeni bir nanokompozit, Fe_3O_4@PDA@SBA-15, hazırlandı. Burada, SBA-15'in sentezi için şablon olarak kullanılan triblokkopolimerin hidrofobik kısımları gözeneklerin içindeyken, hidrofilik kısımları PDA kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklarıyla birleşmeyi tercih eder. Silika kaynağı ilavesi ile sol-jel reaksiyonları sürecinden sonra kalsinasyon ile PDA kaynaklı fonksiyonel gruplar ve ileri fonksiyonelleştirme yapılabilecek açık gözeneklere sahip nanokompozit elde edilmesi öngörülmüştür. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in dokusal özellikleri, yüzey ıslanabilirliği ve adsorpsiyon özellikleri, viniltrietoksisilan (VTES) ile modifiye edilerek, su arıtımında farklı uygulamaları karşılayacak şekilde dönüştürüldü. Yapılan çalışmaların şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.

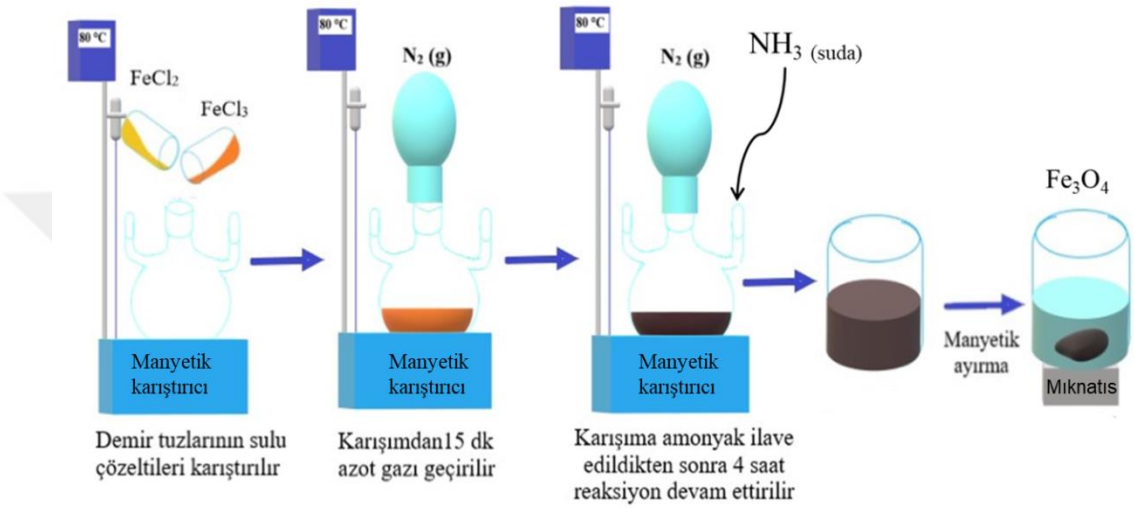


Şekil 3.1. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin sentezi, boya ve yağ giderimi

Fe_3O_4 nanoparçacık sentezi

Fe_3O_4 nanoparçacıkları birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi (Sun ve ark. 2015). Bunun için 10,1929 g $FeCl_3.6H_2O$, 100 mL deiyonize su içerisinde ve 4,2556 g

$FeCl_2.4H_2O$, 100 mL deiyonize su içerisinde çözüldü. Çözeltiler 500 mL'lik bir balonda N_2 altında 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra balona 37 mL NH_3 (kütlece % 35'lik) damla damla ilave edildi ve karışım azot gazı altında 80 °C'de 4 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün dış bir manyetik alan ile ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı ve vakum altında 80 °C'de kurutuldu. Sentez yöntemi Şekil 3.2'de şematize edilmiştir.



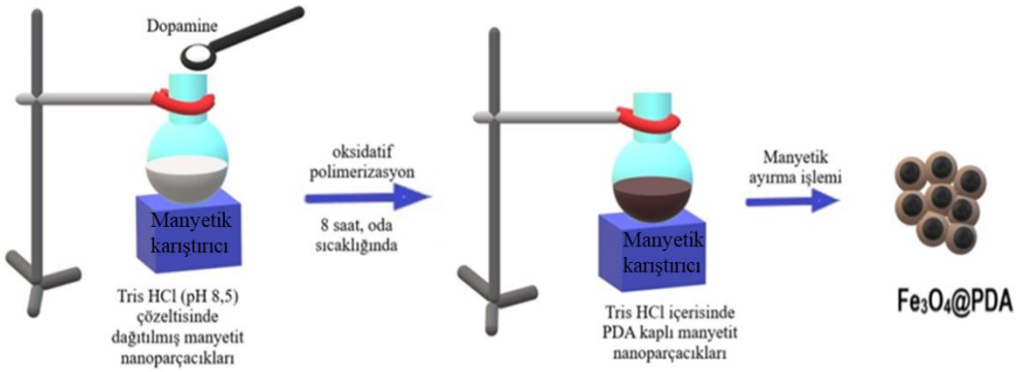
Şekil 3.2. Manyetit nanoparçacık sentezi

Fe_3O_4 nanoparçacık karakterizasyonu

Elde edilen nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu 4000-500 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumu alınarak, morfolojik karakterizasyonu da 20-120 kV hızlandırılmış voltaj altında CTEM görüntüleri alınarak gerçekleştirilmiştir.

Fe_3O_4 nanoparçacığın polidopamin (PDA) ile kaplanması

Fe_3O_4@PDA, Fe_3O_4 nanoparçacıkları yüzeyinde dopaminin oksidatif polimerizasyonu ile hazırlandı (Liu ve ark. 2014). 401,2 mg Fe_3O_4, 200 mL Tris HC1 (pH 8,5) içerisinde 40 dakika süreyle sonike edilerek dağıtıldı. Daha sonra Fe_3O_4/Tris HC1 karışımına 401,2 mg dopamin ilave edildi ve karışım, oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Son olarak katı faz mıknatıs ile ayrıldı, deiyonize su ile yıkandı ve 24 saat boyunca vakum altında 80 °C'de kurutuldu. Dopaminin polimerizasyonu ile manyetit nanoparçacıklarının kaplanmasının şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



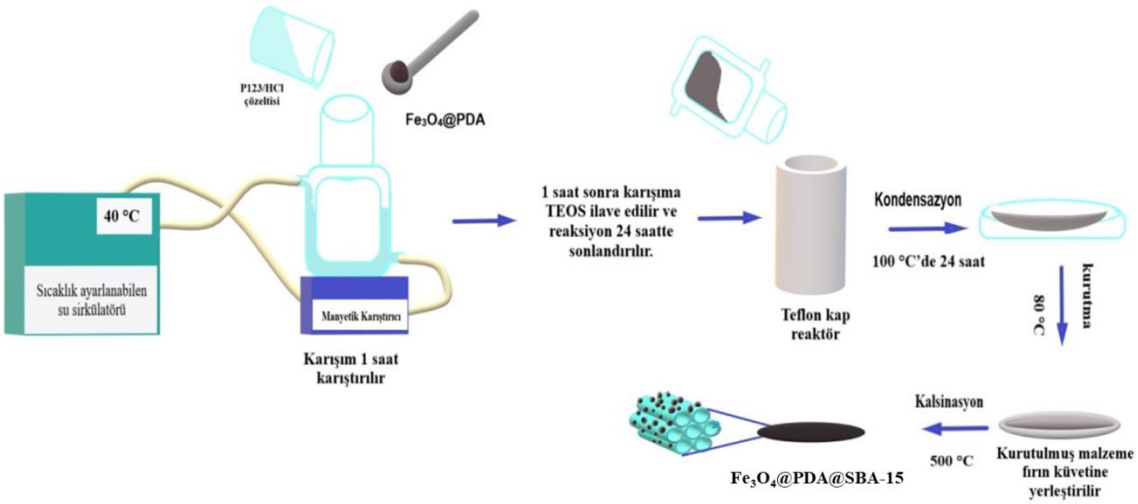
Şekil 3.3. Manyetit nanoparçacıklarının polidopamin ile kaplanma sürecinin şematik gösterimi

Fe_3O_4@PDA nanoparçacık karakterizasyonu

Fe_3O_4@PDA nanoparçacıklarının yapısal karakterizasyonu 4000-500 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumu alınarak, morfolojik karakterizasyonu da 20-120 kV hızlandırılmış voltaj altında CTEM görüntüleri alınarak gerçekleştirilmiştir.

Çok işlevli manyetik nanokompozit (Fe_3O_4@PDA@SBA-15) sentezi

Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompoziti tek aşamalı one-pot sentez yöntemi kullanılarak hazırlandı. 4 g Pluronic 123 (poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol)), 140 mL 0,5 M HC1 çözeltisi içerisinde çözüldü. P123/HCl çözeltisi ve 400 mg Fe_3O_4@PDA reaktöre aktarıldı ve süspansiyon 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma 9 mL TEOS damla damla ilave edildi ve reaksiyon 24 saat boyunca 40 °C'de devam ettirildi. 24 saat sonunda, reaksiyon karışımı teflon kaba aktarıldı ve 24 saat etüvde 100 °C'de kondenzasyon aşaması gerçekleştirildi. Nihai ürün mıknatısla ayrıldı ve etüvde 80 °C'de kurutuldu. Kurutma işleminden sonra katı faz, azot gazı altında 6 saat boyunca 500 °C'de kalsine edildi. Nanokompozit sentez süreci Şekil 3.4'te şematize edilmiştir.



Şekil 3.4. Çok işlevli manyetik nanokompozitin oluşturulması

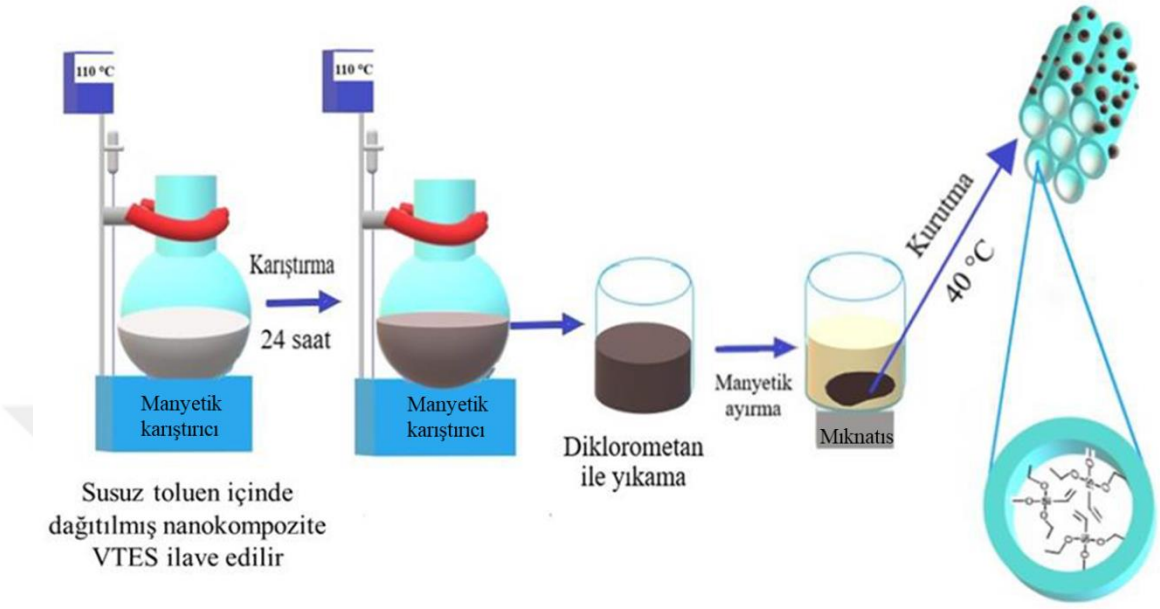
Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin karakterizasyonu

Elde edilen nanopakompozitin yapısal karakterizasyonu 4000 - 500 cm^{-1} aralığında FT-IR spektrumu alınarak gerçekleştirildi. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in kristalografik özellikleri CuK_α ışınlaması kullanılarak 2θ = 0,5 – 3,0º arasında düşük açı XRD ile belirlendi. Manyetik özellikler, oda sıcaklığında –10000 Oe - +10000 Oe aralığında VSM analizi ile belirlendi. BET modelinden yüzey alanını ve termodinamik tabanlı BJH yönteminden gözenek boyutu dağılımını hesaplamak için N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri elde edildi. Malzemenin morfolojisi ve boyutu, numunelerdeki elektron ışını hasarını azaltmak için 20-120 kV aralığında hızlanan bir voltajla geçirimli elektron mikroskobu (CTEM) ile incelendi. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin demir oksit, PDA ve SBA-15 içerdiğini göstermek için SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Malzemenin yüzey özelliklerini belirlemek için, 0,1 M HCl ve NaOH sulu çözeltileri ile pH 3 – 11 arasında ayarlı çözeltiler için zeta potansiyel ölçümleri ve nanokompozitler pellet haline getirildikten sonra su temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in viniltrietoksisilan (VTES) ile modifiye edilmesi

VTES ile kaplamak için 0,5 g Fe_3O_4@PDA@SBA-15, 30 mL susuz toluen içinde dağıtıldı ve daha sonra karışıma 1,5 mL VTES ilave edildi ve karışım 110 °C'de 24 saat reflüks edildi. Bundan sonra katı faz dekante edildi, diklorometan ile yıkandı ve 40

°C'de kurutuldu. Elde edilen malzeme, Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES olarak adlandırıldı. VTES modifiye edilme süreci Şekil 3.5'te şematize edilmiştir.



Şekil 3.5. Çok işlevli manyetik nanokompozitin VTES ile modifiye edilmesi

SBA-15@Fe_3O_4@PDA@VTES nanokompozitin karakterizasyonu

Modifiye edilmiş nanokompozitin yapısı FT-IR ile, yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile, hidrofobikliği de su temas açısı ölçümü ile karakterize edildi.

Malachite Green (MG) boyar madde adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları, oda sıcaklığında 6 saat boyunca farklı MG derişimleri (2-12 mg L^{-1}) ile 100 mL sulu çözeltiler içerisinde 5 mg Fe_3O_4@PDA@SBA-15 kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorbent miktarı 5 ile 30 mg arasında Fe_3O_4@PDA@SBA-15 kullanılarak, 100 mL, 6 mg L^{-1} MG derişiminde çalışıldı. pH'ın etkisi 3 - 10 pH aralığında 5 mg adsorbent kullanılarak 100 mL 6 mg L^{-1} boya konsantrasyonunda araştırıldı. Çözeltilerin pH değerleri, 0,1 M HC1 veya NaOH çözeltileri ilave edilerek ayarlandı. Adsorpsiyon kinetiği, oda sıcaklığında 6 mg L^{-1} başlangıç derişiminde olan 100 mL MG sulu çözeltisinde ve boyanın doğal kendi pH'ında 20 mg Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ile çalışıldı. Adsorpsiyondan sonra adsorbent, mıknatıs ile ayrıldı, 3 mL süpernatant çıkarıldı ve MG derişimindeki değişim, UV-Vis

spektrofotometre kullanılarak 617 nm'de izlendi. Denge adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg g^{-1}) Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplandı.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (3.1)$$

C_0 (mg L^{-1}) ve C_e (mg L^{-1}) sırasıyla başlangıç ve denge durumundaki MG derişimi, m (g) Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in kütlesi ve V (L) çözelti hacmidir.

MG Desorpsiyonu ve tekrar kullanımı

Çok işlevli manyetik nanokompozit Fe_3O_4@PDA@SBA-15, adsorpsiyondan sonra bir mıknatıs ile ayrıldı ve üç kez deiyonize su ile yıkandı. Daha sonra adsorbent 100 mL saf su içinde dağıtıldı ve desorpsiyon, 6 mL asetik asit eklenerek 30 dakikada gerçekleştirildi. Desorbe edilmiş Fe_3O_4@PDA@SBA-15, üç kez deiyonize su ile yıkandı ve yeniden kullanılmak üzere kurutuldu. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri üç kez gerçekleştirildi.

Su yüzeyinden yağ giderimi çalışması

200 mg zeytinyağı, 10 mL çeşme suyu içeren bir petri kabına damlatıldı. 20 mg Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES karışıma oda sıcaklığında aktarıldı ve petri kabı hafifçe çalkalandı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası fotoğrafları çekildi. Eşitlik (3.2)'ye göre adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için yağ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası çok işlevli manyetik nanokompozitin kütlesi kaydedildi.

$$C = (w_s - w_{ö})/w_{ö} \quad (3.2)$$

Burada, $w_{ö}$ adsorpsiyonda kullanılmadan önceki adsorbentin, w_s ise yağı adsorbe etmiş adsorbentin kütlesini temsil etmektedir.

Yağ desorpsiyon ve tekrar kullanımı

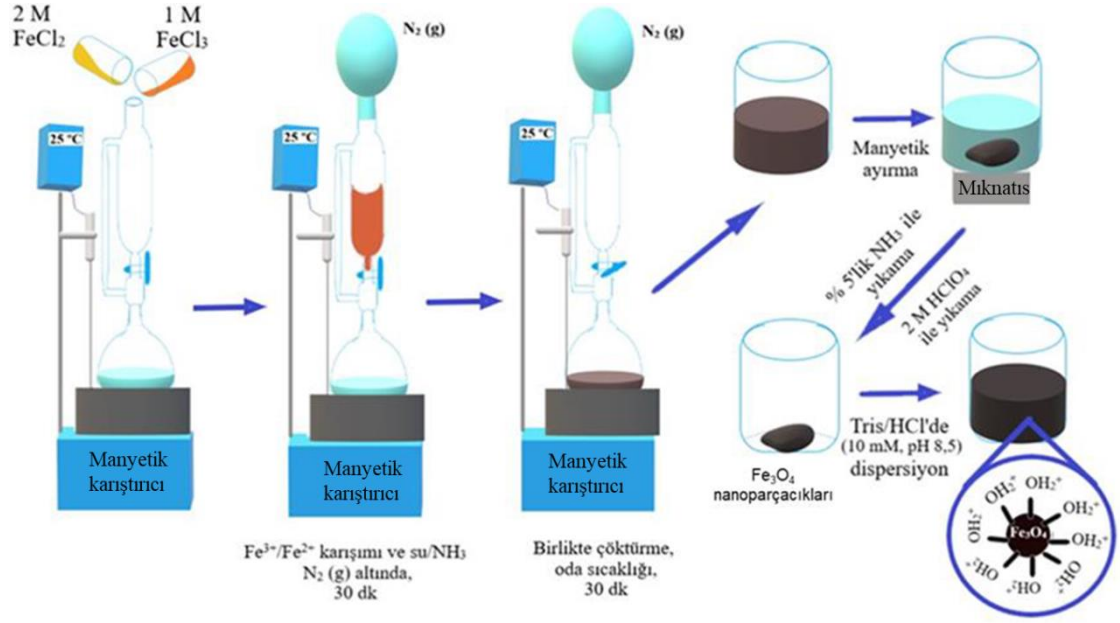
Tekrar kullanım için yağ adsorbe edilmiş nanokompozit, susuz etanol ile muamele edildi, mıknatısla ayrıldı, 3 kez etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında 50 °C'de kurutuldu. Yağ adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri üç kez tekrarlandı.

3.2.2. Post sentez

Çalışmanın bu aşamasında, SBA-15 matris sentezlendikten sonra dopaminin oksidatif polimerizasyonu kullanılarak Fe_3O_4 nanoparçacıkları ile SBA-15 arasında polidopaminin köprü görevi görmesiyle nanokompozitin oluşturulduğu post sentez yöntemi uygulanmıştır. Ayrıca, burada kullanılan Fe_3O_4 nanoparçacıkların agregasyonunu önlemek amacıyla dispersiyonu hazırlanmış ve nanokompozit sentezinde Fe_3O_4'ün dispersiyonu kullanılmıştır.

Fe_3O_4 nanoparçacık sentezi ve dispersiyonunun hazırlanması

Fe_3O_4 dispersiyonu Şekil 3.6'da şematize edildiği gibi hazırlandı. Ultra saf suda hazırlanan 40 mL 1 M $FeCl_3$ çözeltisi ile 2 M HCl çözeltisinde hazırlanan 10 mL 2 M $FeCl_2$ çözeltisi karıştırılarak ayırma hunisine konuldu. Fe^{3+}/Fe^{2+} karışımı N_2 (g) altında su (500 mL) / NH_3 (38,5 mL, % 25'lik) çözeltisine 25 ºC'de 30 dakikada damlatılarak ilave edildi. Elde edilen katı Fe_3O_4 manyetik olarak ayrıldı, NH_3 (% 5) çözeltisi ile üç kez yıkandı, ardından 2 M $HClO_4$ çözeltisi ile üç kez yıkandıktan sonra mıknatısla ayrıldı (Massart 1981). Fe_3O_4 nanoparçacık dispersiyonunu hazırlamak için elde edilen katı, 100 mL Tris/HCl tampon çözeltisinde (10 mM, pH 8,5) dağıtıldı ve 30 dakika sonike edildi.



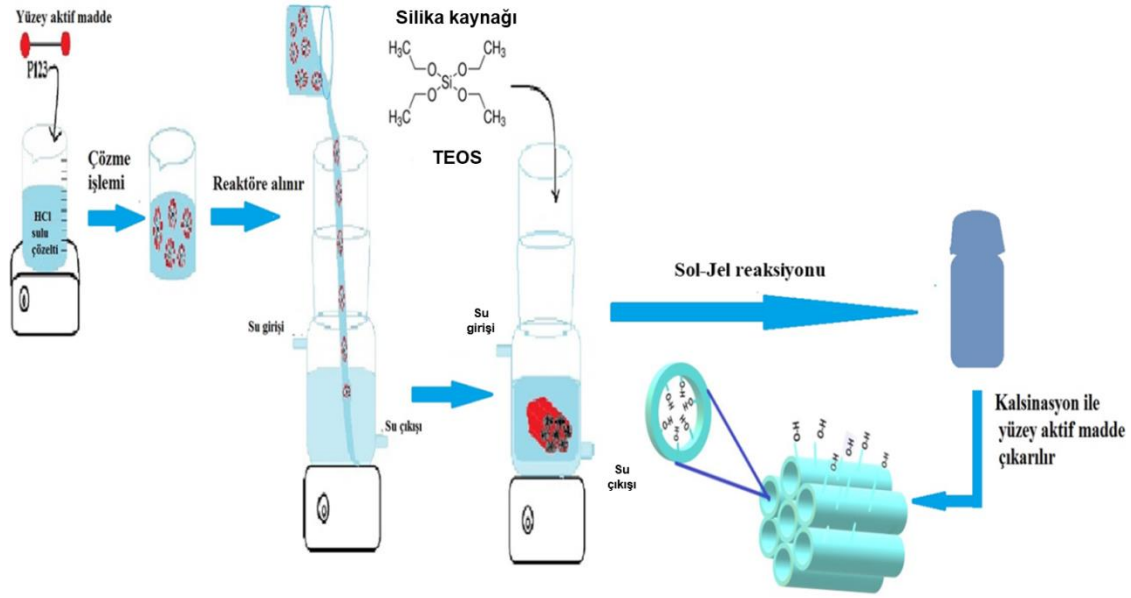
Şekil 3.6. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi ve dispersiyon hazırlanması

Dispersiyondaki Fe_3O_4 nanoparçacıkların karekterizasyonu

Elde edilen Fe_3O_4 nanoparçacıkların dispersiyonu kurutulup FT-IR spektrumu alındı.

SBA-15 matrisinin sentezi

SBA-15 Şekil 3.7'de şematize edildiği gibi sentezlendi. 4 g Pluronic 123 140 mL 0,1 M HCl sulu çözeltisi içerisinde çözüldü, çözelti reaktöre alındı ve 40 ºC'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye damla damla 9 mL TEOS ilave edildi ve reaksiyon 40 ºC'de 24 saat devam ettirildi. Karışım teflon kaba aktarılarak 100 ºC'de etüvde 24 saat süre ile kondenzasyonu gerçekleştirildi. Ortaya çıkan ürün vakumla süzülerek ayrıldı ve 80 ºC'de etüvde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra katı faz 500 ºC'de 6 saat süreyle kalsine edildi.



Şekil 3.7. SBA-15 sentezinin gösterimi

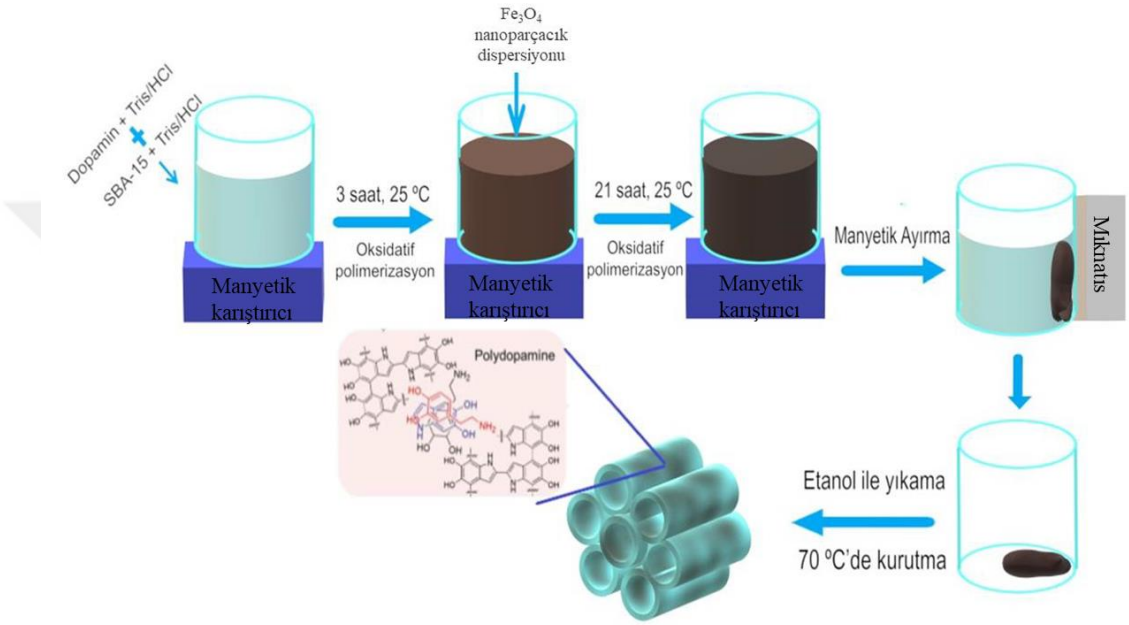
SBA-15 matrisinin karakterizasyonu

Elde edilen SBA-15'in yapısal analizi FT-IR ile spektrumu alınarak gerçekleştirildi.

Manyetik çok işlevli nanokompozit (SBA-15-PDA-Fe_3O_4) sentezi

Nanokompozit Şekil 3.8'de şematize edildiği gibi sentezlendi. 40 mL Tris / HCl (10 mM, pH 8,5) içinde dağıtılan 160 mg dopamin ve 40 mL Tris / HCl içinde dağıtılan 80

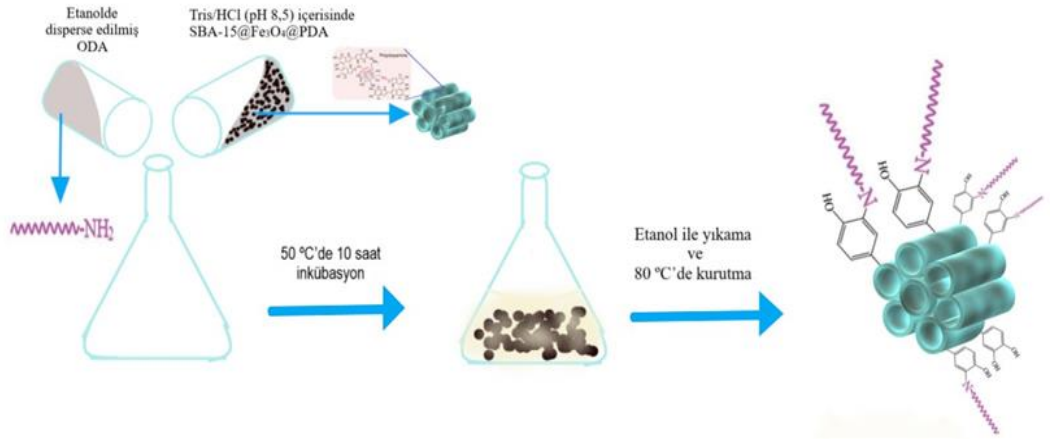
mg SBA-15 reaktörde karıştırılarak SBA-15 yüzeyi üzerinde polidopamin oluşturmak için polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 3 saat sürdürüldü. Daha sonra reaksiyon ortamına 2 mL Fe_3O_4 nanoparçacık dispersiyonu ilave edildi ve polimerizasyon reaksiyonu 21 saat daha devam ettirildi. Elde edilen malzeme manyetik olarak ayrıldıktan sonra üç kez etanol ile yıkandı ve 70 ºC'de vakumlu etüvdekurutuldu. Elde edilen sonuç ürün, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 olarak adlandırıldı.



Şekil 3.8. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 çok işlevli manyetik nanokompozit sentezinin gösterimi

SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinin oktadesilamin (ODA) ile modifiye edilmesi

SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinin ODA ile modifiye edilmesi için, 20 mL etanolde disperse edilmiş 60 mg ODA ve 20 mL Tris/HCl (pH 8,5) içerisinde disperse edilmiş 40 mg SBA-15-PDA-Fe_3O_4 erlenmayer içerisinde karıştırılarak 50 ºC'de 10 saat inkübe edildi. Modifikasyondan sonra ODA modifiye nanokompozit üç kez etanol ile yıkandı ve 80 ºC'de vakumlu etüvdekurutuldu. Elde edilen malzemeye SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA adı verildi. Şekil 3.9'da ODA ile modifikasyon sürecinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.9. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 çok işlevli manyetik nanokompozitin ODA ile modifiye edilmesi

SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA karakterizasyonu

SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın morfolojilerini karakterize etmek için SEM analizi kullanılarak yapısal görüntüleri elde edildi. Yapısal karakterizasyonu incelemek için FT-IR spektrumları alındı. Kristalografik özellikleri CuK_α ışınlaması kullanılarak XRD ile belirlendi. Numunelerin XRD kırınım desenleri dar açı için kırılma açıları 2θ = 0,5 – 3,0º, geniş açı için 2θ = 10 - 80º arasında elde edildi. Manyetik özellikler, oda sıcaklığında VSM analizi ile belirlendi. BET modelinden yüzey alanını ve BJH yönteminden gözenek boyutu dağılımını hesaplamak için nanokompozitlerin N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri elde edildi. Malzemelerin yüzey davranışları su temas açısı ölçümleri yapılarak değerlendirildi. Kimyasal kararlılık testi AAS ile Fe salınımı takip edilerek gerçekleştirildi. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün yüzey yükünün davranışı pH drift yöntemi (Fiol ve Villaescusa 2009) ile izoelektrik noktası belirlenerek değerlendirildi.

MG boyar madde adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları, oda sıcaklığında 6 saat boyunca farklı MG derişimleri (2 - 10 mg L^{-1}) ile 100 mL sulu çözeltiler içerisinde 10 mg SBA-15-Fe_3O_4-PDA kullanılarak gerçekleştirildi. Başlangıç derişimi 10 mg L^{-1} kullanılarak pH'ın adsorpsiyon sürecine etkisi 3 - 10 pH aralığında araştırıldı. Çözeltilerin pH değerleri, 0,1 M HC1 veya NaOH çözeltileri ilave edilerek ayarlandı. Farklı başlangıç derişimi (2 - 10 mg L^{-1}) araştırması pH 9'da da yapıldı ve elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon çalışmalarına 10 mg L^{-1}

başlangıç derişiminde pH 9' a ayarlanarak devam edildi. Adsorbent miktarının etkisi 5 ile 20 mg arasında SBA-15-Fe_3O_4-PDA kullanılarak incelendi. Adsorpsiyon kinetiği, oda sıcaklığında 10 mg SBA-15-Fe_3O_4-PDA ile araştırıldı. Adsorpsiyondan sonra adsorbent, mıknatıs ile ayrıldı, 3 mL süpernatant çıkarıldı ve MG derişimindeki değişim, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 617 nm'de izlendi. Denge adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg g^{-1}) Eşitlik (3.1) (bkz. 3.2.1 One-pot sentez) kullanılarak hesaplandı.

MG desorpsiyonu ve tekrar kullanımı

MG adsorbe olmuş SBA-15-Fe_3O_4-PDA etanol ile yıkanarak desorpsiyon gerçekleştirildi. Nanaokompozit 70 ºC'de vakumlu etüvde bir gün boyunca kurutuldu. Tekrar kullanımlar üç döngü için yapıldı.

Su yüzeyinden yağ giderimi çalışması

1 mL motor yağı, 10 mL çeşme suyu içeren bir petri kabına damlatıldı. 20 mg SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA karışıma oda sıcaklığında döküldü ve petri kabı hafifçe çalkalandı. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası fotoğrafları çekildi. Eşitlik (3.2)'ye (bkz. 3.2.1 One-pot sentez) göre adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için yağ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozitin kütlesi kaydedildi.

SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile MG giderimi çalışması

20 mg SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA bir miktar hekzanda dağıtılıp mıknatıs ile 10 mL 6 mg L^{-1} MG sulu çözelti fazına yönlendirildi ve 24 saat adsorpsiyon gerçekleştirildi. MG giderimini belirlemek için, 3 mL süpernatant çıkarıldı ve UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 617 nm'de absorbans değeri okundu. Yüzde giderim (*% G*) Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplandı.

$$\%G = ((\mathrm{C}_0 - C_e)/C_0) \times 100 \qquad (3.3)$$

MG ve yağ desorpsiyonu ve tekrar kullanımı

SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın MG adsorpsiyonunda ve çeşme suyu yüzeyinden motor yağı gideriminde kullanılmasından sonra rejenerasyon çalışmaları yapılarak tekrar kullanımları 3 döngü için gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra ilk olarak nanokompozit bir miktar hekzan ile yıkandı ve ardından etanol ile yıkama yapılarak

rejenerasyon gerçekleştirilebildi. Yıkama işlemlerinden sonra nanokompozit 70 ºC'de vakumlu etüvde bir gün boyunca kurutuldu. Döngülerde, MG giderimi için yüzde giderim, UV-Vis spektrofotometre ile 617 nm dalga boyunda absorbans ölçümü ile takip edilirken, motor yağı giderimi hassas terazide tartım alınarak takip edildi.

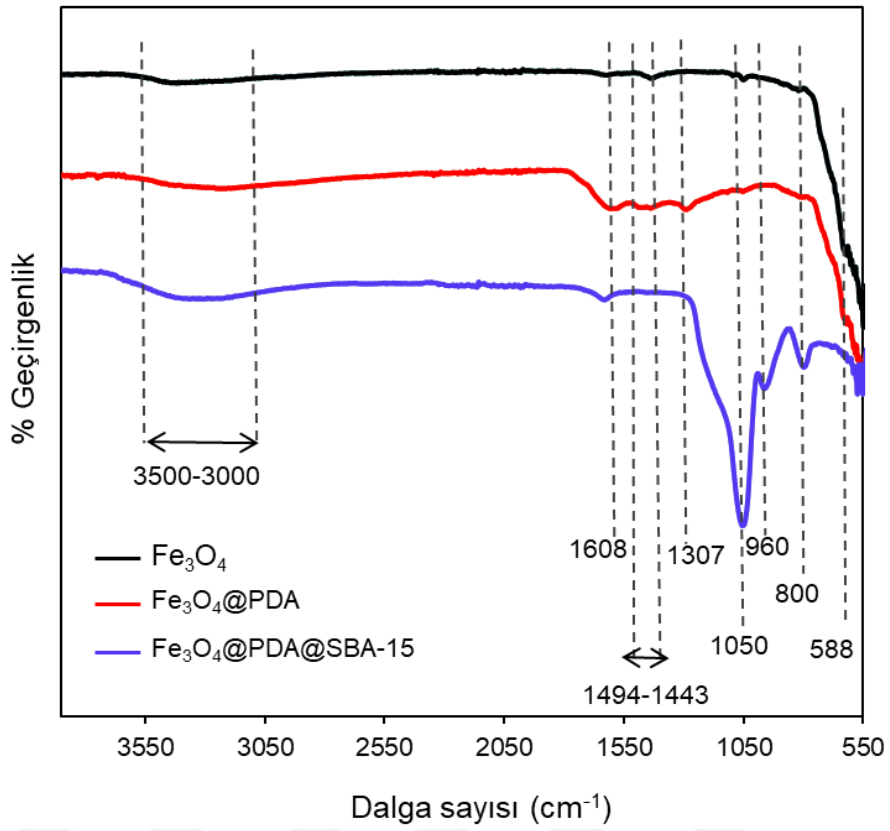
Boya ve yağ gideriminin aynı süreçte yapıldığı çalışma

Aynı süreçte hem boya hem de motor yağının adsorpsiyonunu araştırmak için hekzan (10 mL) içinde çözülmüş 1 mL motor yağı ve 6 mg L^{-1} MG sulu çözeltisi (10 mL) karıştırıldı. Bu karışıma 20 mg SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompoziti ilave edildi. Nanokompozit ilave edildikten sonra, SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA MG boyar madde adsorpsiyonunu gerçekleştirmek için mıknatısla su fazına yönlendirildi ve 24 saatte MG adsorpsiyonu tamamlandı. MG adsorbe edilmiş SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanokompozit, mıknatıs kaldırılarak hekzan fazına yönlendirildi ve hekzan içinde motor yağı adsorpsiyonu 2 saatte gerçekleştirildi. MG derişimindeki değişimi belirlemek için 3 mL süpernatant çıkarıldı ve UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 617 nm'de absorbans değerleri okundu. Yüzde giderim (*% G*) Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplandı. Yağ adsorpsiyon kapasitesi ise Eşitlik (3.2) (bkz. 3.2.1. One-pot sentez) kullanılarak belirlendi.

4. BULGULAR

4.1. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in Karakterizasyon Sonuçları

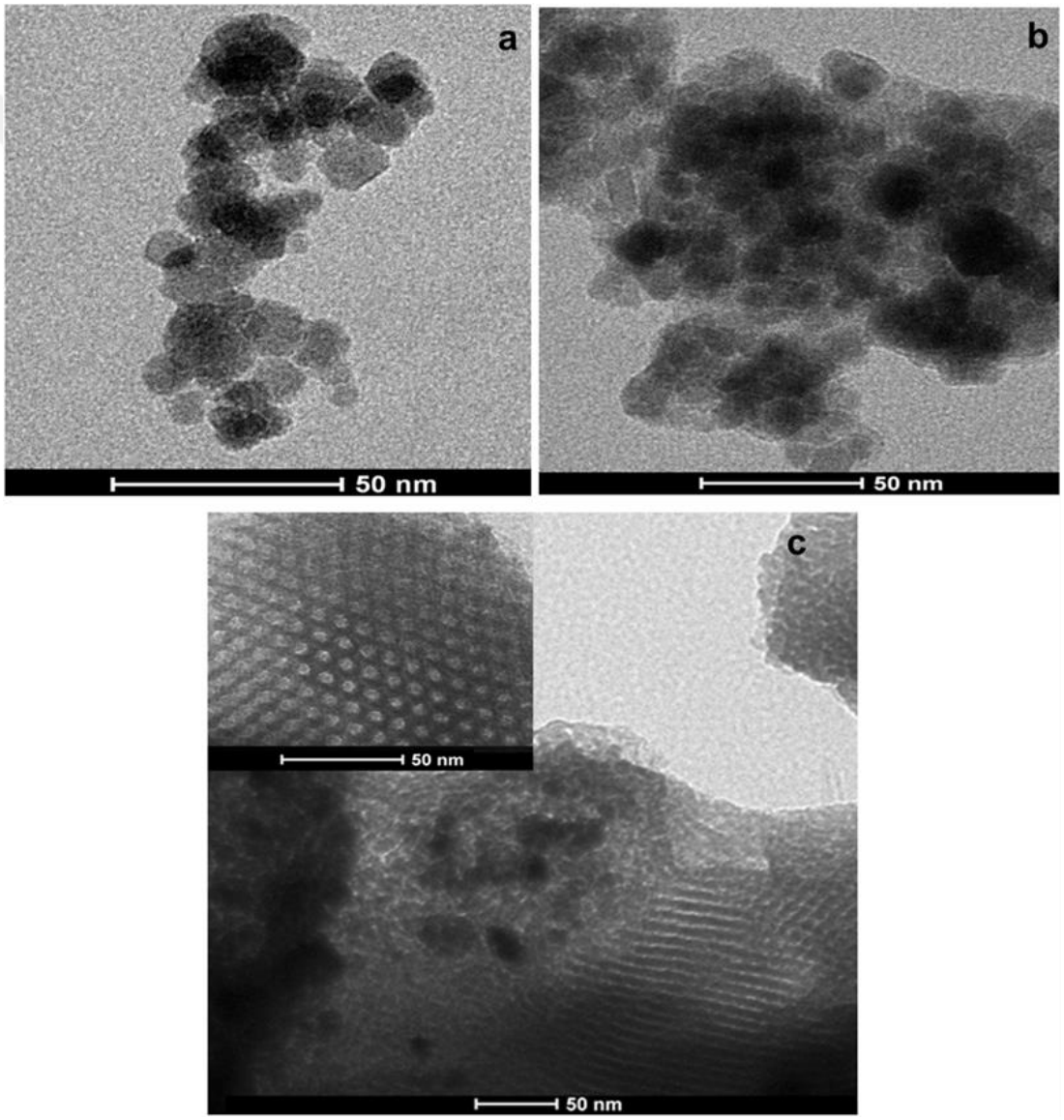
Sırasıyla sentezlenen Fe_3O_4, Fe_3O_4@PDA ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15 numunelerinin FT-IR spektrumları araştırıldı (Şekil 4.1). Şekil 4.l'de gösterildiği gibi, tüm numunelerin spektrumları, Fe−O bağının titreşimine ait olan 588 cm^{-1}'de pik göstermiştir. Fe_3O_4'ün spektrumu ile kıyaslandığında, Fe_3O_4@PDA'nın spektrumu yaklaşık 3400 cm^{-1}'de, hidroksillerin, adsorbe edilmiş suyun ve PDA polimerinin amin gruplarının üst üste binmesinin neden olduğu geniş bir bant gösterdi (Zhang ve ark. 2014, Liu ve ark. 2016, Pan ve ark. 2019). Fe_3O_4@PDA spektrumunda, PDA'daki aromatik halkalara karşılık gelen 1307 cm^{-1}, 1443-1494 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1}'de üç belirgin piki ortaya çıktı (Zhang ve ark. 2014, Lai ve ark. 2017). Fe_3O_4@PDA@SBA-15 spektrumunda, 1600 cm^{-1} civarındaki pik (PDA'nın aromatik halkasındaki C=C rezonans titreşiminin çakışması) varlığını sürdürmektedir, SBA-15 yüzeyindeki serbest Si−OH nedeniyle yaklaşık 3400 cm^{-1}'de pik genişlemiş ve şiddeti artmıştır. Ek olarak, Fe_3O_4@PDA@SBA-15, sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilme titreşimine (Si−O−Si) ve Si-OH gerilme titreşimine karşılık gelen 800, 1050 ve 960 cm^{-1}'de belirgin pikler göstermiştir (Bai et al. 2017).



Şekil 4.1. Fe_3O_4, Fe_3O_4@PDA ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15 numunelerinin FT-IR spektrumları

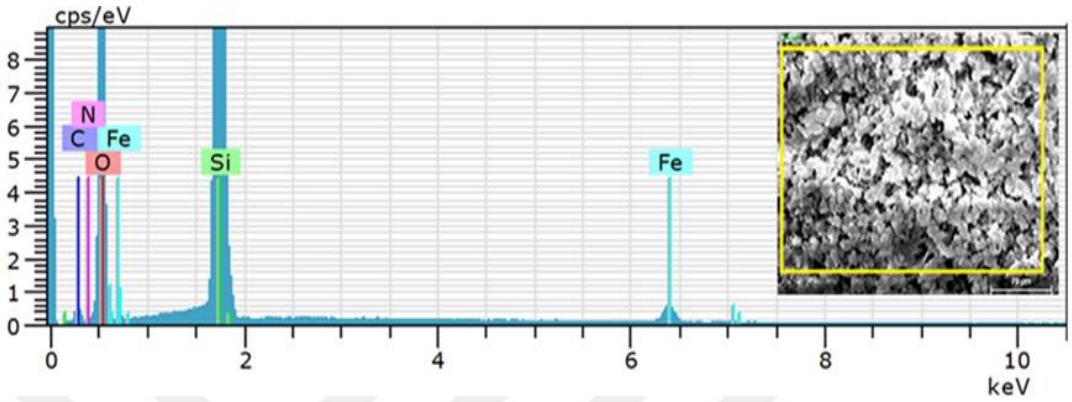
Fe_3O_4, Fe_3O_4@PDA ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in yapı ve parçacık boyutu TEM ile belirlenmiştir. Şekil 4.2(a-c)'de sunulan TEM görüntüleri, sırasıyla Fe_3O_4, Fe_3O_4@PDA ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in morfolojilerini göstermektedir. Şekil 4.2a, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının, ortalama 11 nm'lik bir çapa sahip yaklaşık küresel şekilli ve tek tip dağılımlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2b'de, koyu görünen Fe_3O_4 nanoparçacıklarının açık görünen PDA polimeri içine gömüldüğü gözlendi. Fe_3O_4@PDA'nın kenarındaki PDA polimerinin kalınlığı yaklaşık 6 nm'dir. Böylece, PDA yüzeyindeki katekol ve amin grupları hemen hemen her şeye bağlanmak için kovalent ve kovalent olmayan etkileşimler sağlayabilir, bu da kirleticilerin PDA ile kombinasyonu yoluyla adsorbe edilebileceğini gösterir (Zhang ve ark. 2014). Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in (100) ve (110) yönünde çekilen TEM görüntüsü (Şekil 4.2c, ekli küçük resim), hekzagonal düzenlenmiş açık mezogözenekler ve kanallar sergilemiştir. Bu sonuç XRD ve N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarıyla tutarlıdır. Ayrıca Fe_3O_4@PDA nanoparçacıklarının SBA-15 matrisinin dış yüzeyinde yapıya

katıldığına yorumlanan koyu bölgeler görülmektedir. Kendiliğinden toplanma mekanizması ile hazırlanan Fe_3O_4@PDA nanoparçacıklarının katılması aracılığıyla tek basamakta işlevselleştirilmiş Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit, sadece açık ve büyük mezogözeneklere sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda PDA aracılığıyla bağlanma bölgeleri sunar. Bu çok yönlü nanokompozitin, PDA ile etkileşime girme kabiliyetine sahip birçok kirletici için toplayıcı bir madde olacağını ve ayrıca yeni fonksiyonel grupların SBA-15'in açık gözeneklerine bağlanma fırsatı vereceği düşünülmektedir (Gao et al. 2015, Garcia ve ark. 2003).



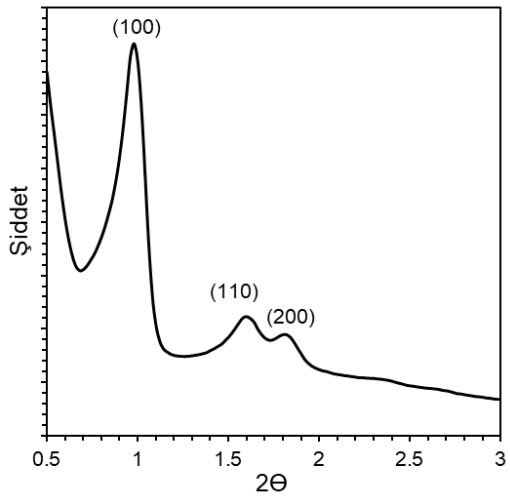
Şekil 4.2. (a) Fe_3O_4, (b) Fe_3O_4@PDA ve (c) Fe_3O_4@PDA@SBA-15 numunelerine ait TEM görüntüleri

Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin Fe_3O_4, PDA ve SBA-15 içerdiğini ispatlamak için ek olarak SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3). Sonuçlarda Fe, Si, O, C, N elementlerinin varlığı başarılı bir sentez ve işlevselleşmenin gerçekleştirildiğinin işaretidir.



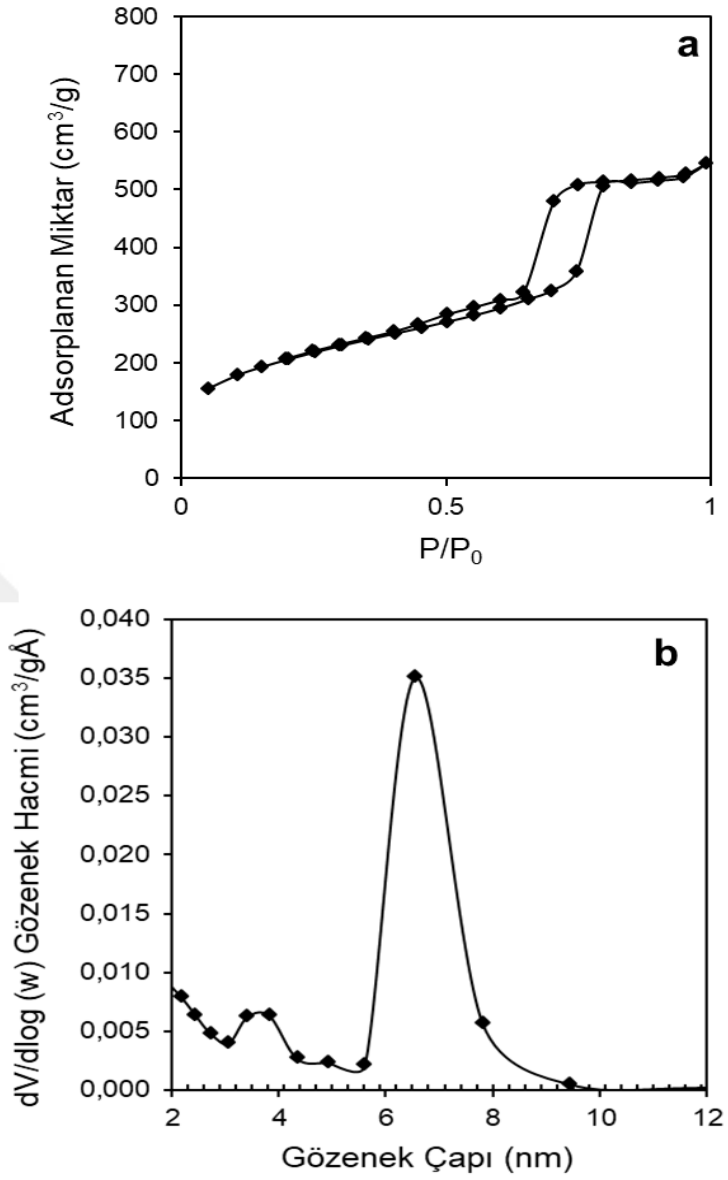
Şekil 4.3. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in SEM/EDX analizi

Şekil 4.4'te verilen XRD diyagramında, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin Fe_3O_4@PDA yapıya dahil edilmesine rağmen hala iyi düzenlenmiş mezo yapıyı koruduğunu gösteren, $2\theta = 1{,}0^o$, $1{,}6^o$ ve $1{,}8^o$ difraksiyon açılarında sırasıyla (100), (110) ve (200) desenlerini sergilediği gözlemlendi. SBA-15'in mezogözenekleri Fe_3O_4@PDA nanoparçacıkları tarafından işgal edilmiş olsaydı, (110) ve (200) piklerinin kaybolduğunu ve (100) pikinin şiddetinin azaldığı gözlemlenirdi (Lu ve ark. 2004, Du ve ark. 2008, Wang ve ark. 2010).



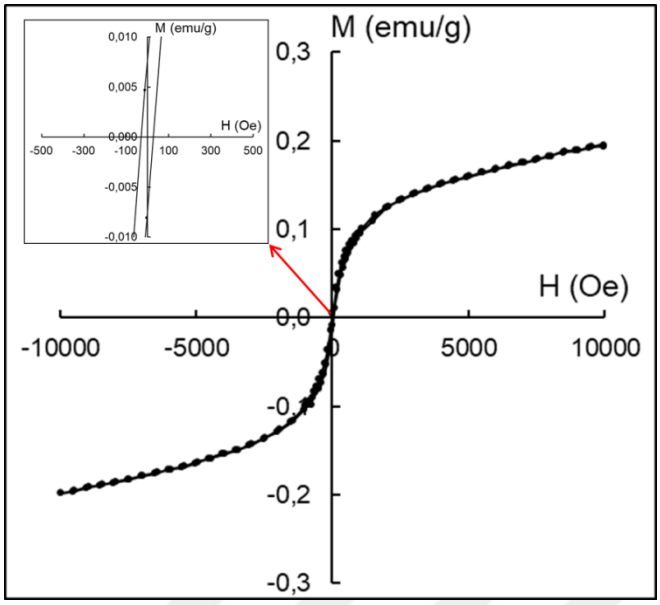
Şekil 4.4. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in dar açı X-ışını desenleri

One-pot sentez ile elde edilen manyetik mezogözenekli çok işlevli manyetik nanokompozitin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özelliklerini değerlendirmek için Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in N_2-sorpsiyon izotermine ve gözenek boyut dağılımına (Şekil 4.5a,b) bakıldı. Nanokompozit Şekil 4.5a'da gösterildiği gibi, 0,6 - 0,8 bağıl basınçta (p/p_0) silindir şeklindeki gözeneklere ait H1 tip histeresiz döngüsüne sahip N_2 izotermi tip IV eğrisini sergiler. Nanokompozitin spesifik yüzey alanı 729 m^2 g^{-1} ve gözenek hacmi 0,77 cm^3 g^{-1} olarak bulunmuştur. Şekil 4.5b nanokompozitin gözenek boyut dağılımını göstermektedir. Şekil 4.5b'deki eğriden, Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in gözeneklerinin 6,6 nm'de dar gözenek boyutu dağılımına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, nanokompozitin açık gözenek sistemine sahip mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum, Fe_3O_4@PDA manyetik nanoparçacıklarının SBA-15'in dış yüzeyi üzerinde birikmesi sayesinde olmuştur (Lu ve ark. 2004, Du ve ark. 2008).



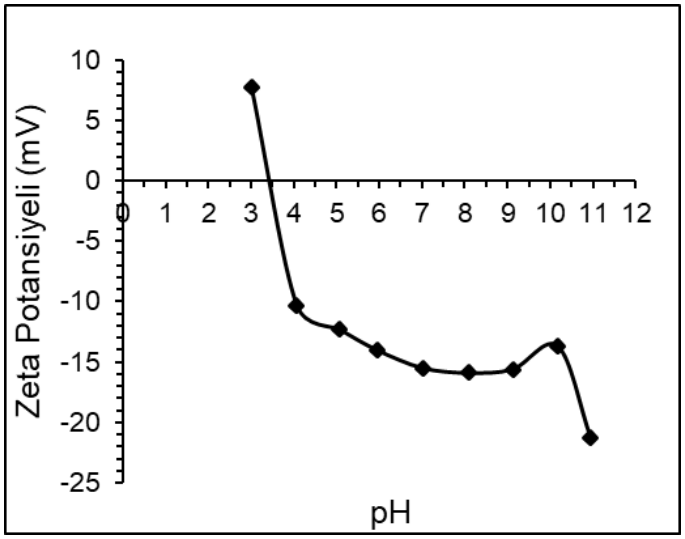
Şekil 4.5. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in (a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, (b) gözenek boyut dağılımı

Şekil 4.6'da Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin manyetik özelliklerinin elde edildiği manyetik histeresiz eğrisi verilmektedir. Nanokompozitin doyum manyetizasyonu (M_s) yaklaşık 0,2 emu g^{-1} olsa bile, yine de dış bir manyetik alana yanıt vermiştir. Literatüre göre, malzemeye ait histeresiz döngüsünün M_r/M_s oranı süperparamanyetik parçacıklar için 0,1'den küçük olmalıdır (Nicola ve ark. 2020). Fe_3O_4@PDA@SBA-15 için bu değer 0,05 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in manyetik histeresiz eğrisi

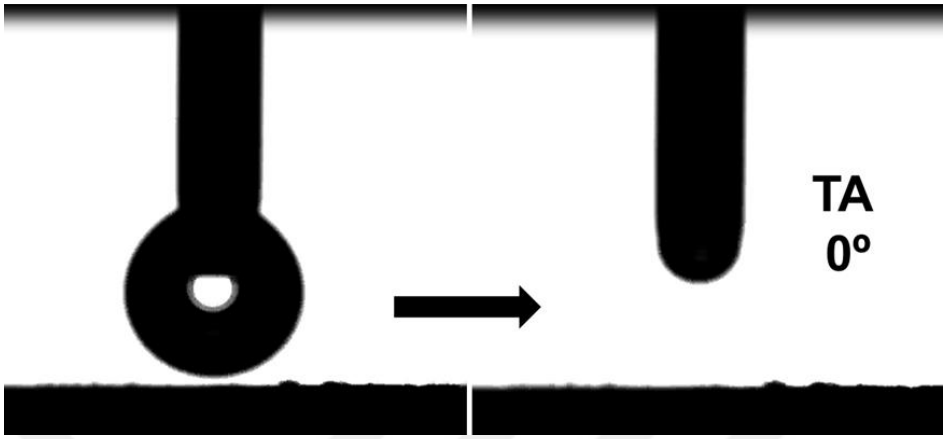
Şekil 4.7'de, Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in pH'a karşı zeta potansiyel değerlerinin grafiği verilmiştir. Şekil 4.7'deki sonuçlara göre Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in izoelektrik noktası pH 3,5 civarında belirlenmiş olup, pH 3,5 değerinin altında iken adsorbent yüzeyi daha fazla pozitif yük kazanmakta, pH 3,5 değerinin üstünde iken daha fazla negatif yüke sahip olmaktadır.



Şekil 4.7. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in zeta potansiyeli

Hidrofilikliği belirlemek için durağan damla yöntemiyle yapılan su temas açısı ölçümü sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 4.8'de verilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda

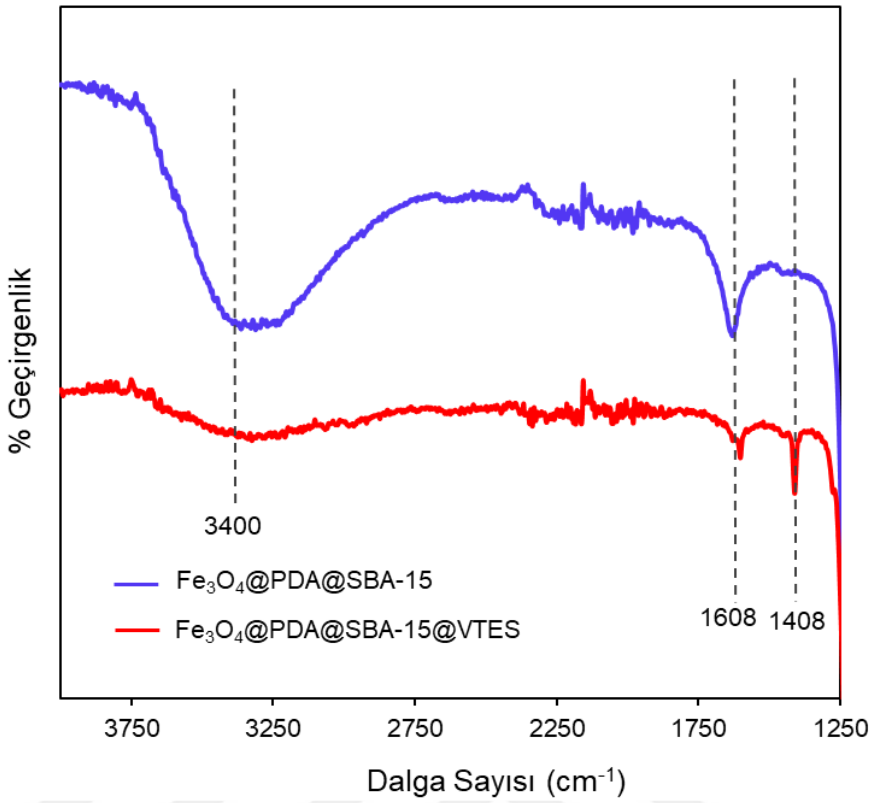
Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in 0º su temas açısı değeriyle süperhidrofilik özellikte olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.8. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitin su temas açısı ve optik görüntüsü

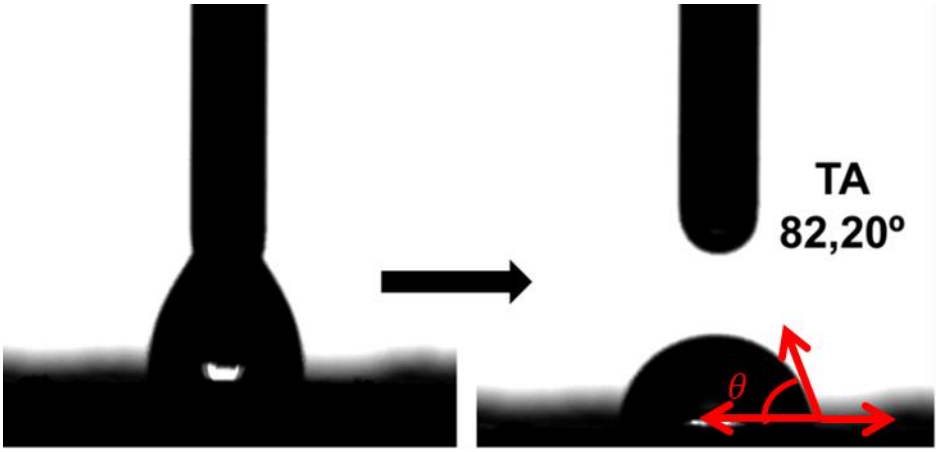
4.2. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in Karakterizasyon Sonuçları

Yağ giderimi için, adsorbent üzerinde hidrofobik yüzey elde edilmesi amacıyla Fe_3O_4@PDA@SBA-15, VTES ile modifiye edilmiştir. Şekil 4.9'da VTES modifikasyonundan sonra nanokompozitin yapısındaki değişimi göstermek amacıyla Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in FT-IR spektrumları birlikte verilmiştir. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in FT-IR spektrumunda, yaklaşık 3400 cm^{-1}'deki geniş pikin VTES'in SBA-15 üzerindeki serbest Si–OH grupları ile etkileşimi nedeniyle şiddeti azalırken, 1408 cm^{-1}'de $–CH_3$ grubuna karşılık gelen yeni bir pik ortaya çıkmıştır (Sibeko ve Luyt 2014, Yu ve ark. 2015b). Ek olarak, 1608 cm^{-1}'de, PDA'daki aromatik halkalara karşılık gelen pik, şiddeti azalmakla birlikte hala mevcut olmaya devam etmektedir. Sonuçlar manyetik nanokompozitin VTES ile modifiye edilmesinin başarılı olduğunu göstermektedir.



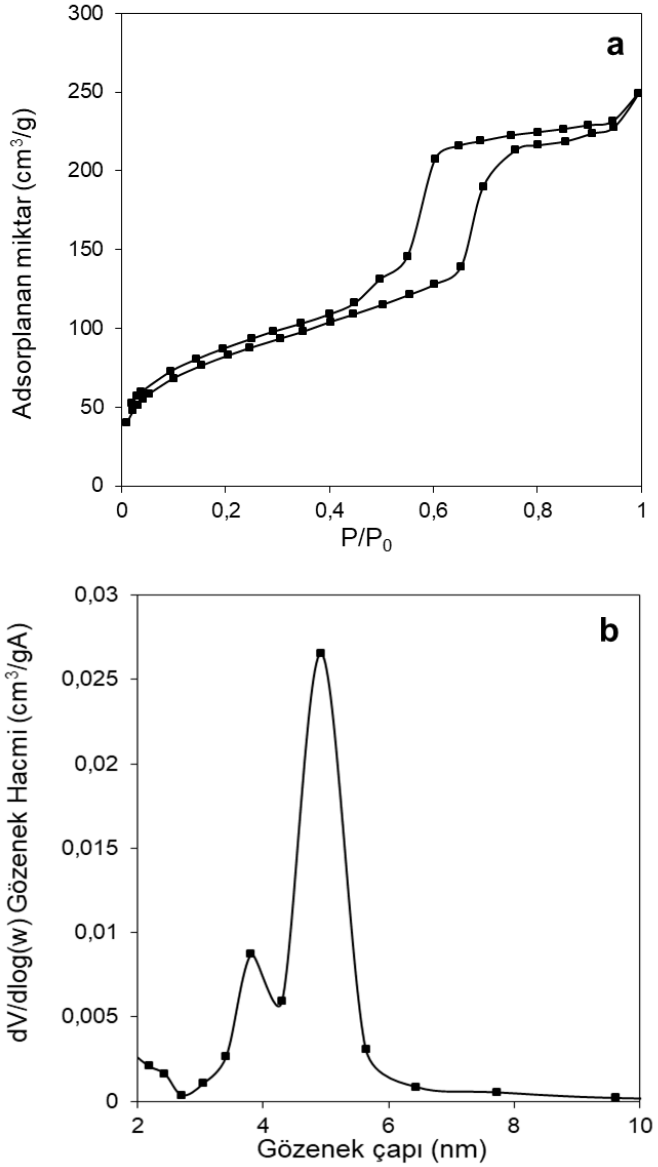
Şekil 4.9. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları

Nanokompozitin hidrofobik özellik kazandığını göstermek için VTES modifikasyonundan sonra elde edilen Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in durağan damla yöntemiyle su temas açısı ölçümü yapıldı. Ölçüm sonucunda elde edilen görüntüler Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi VTES modifiye edilmesi ile süperhidrofilik olan Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in hidrofobik özellik kazandığı anlaşılmaktadır. Yapılan ölçümler sonucunda VTES modifikasyonuyla su temas açısı değerinin 0°'den 83,20° değerine çıkması ile süperhidrofilik yüzeyin hidrofobik özellik gösteren bir yüzeye dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompozitinin su temas açısı ve optik görüntüleri

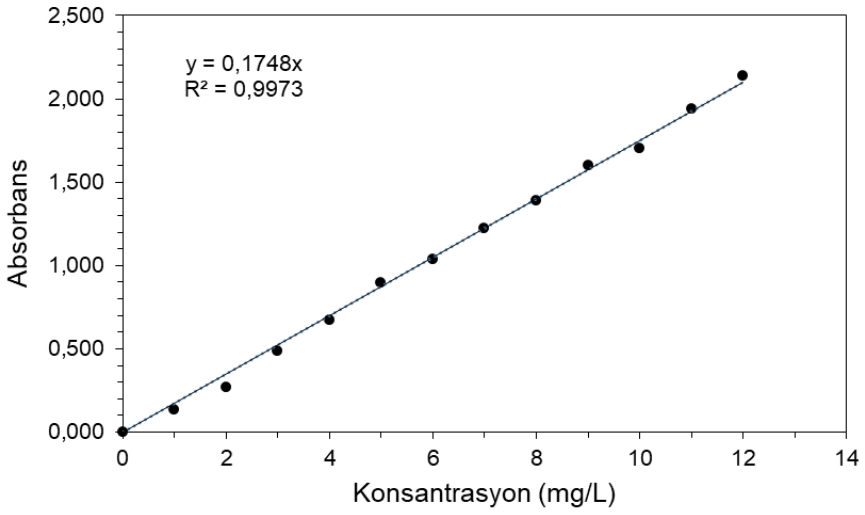
Bölüm 4.1'de bahsedildiği gibi, Fe_3O_4@PDA@SBA-15, literatüre (Bai ve ark. 2017, Gao ve ark. 2015, Nicola ve ark. 2020) kıyasla yüksek bir yüzey alanına (729 m^2/g) sahiptir. VTES modifikasyonundan sonra, Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompoziti tip IV izotermini ve H1 histeresizini korumuştur (Şekil 4.11a), ancak numunenin BET yüzey alanı 729 m^2/g'dan 293 m^2/g'a ve gözenek hacmi 0,77 cm^3/g'dan 0,42 cm^3/g'a düşmüştür, bu da VTES'in Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in mezogözeneklerinde birikmesine bağlanabilir. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in gözenek boyutu BJH metoduna göre 4,9 nm olarak saptanmıştır (Şekil 4.11b). Bu da, 6,6 nm gözenek boyutuna sahip Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin VTES ile modifiye edilmesi sonucunda gözenek boyutunda küçülmeye neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in (a) N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, (b) gözenel boyut dağılımı

4.3. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ile MG Adsorpsiyon Çalışmaları

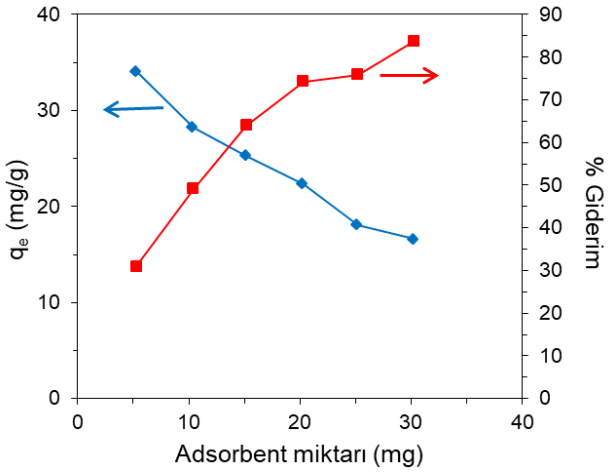
Sentezlenen Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit, MG boyar madde adsorpsiyon çalışmasında adsorbent olarak kullanıldı. Optimum pratik adsorpsiyon koşullarına karar vermek için adsorbent dozajı, başlangıç MG derişimi, başlangıç pH'ı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırıldı. Bu malzeme ile adsorbe edilen MG için absorbans ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi veren korelasyon grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Absorbans-konsantrasyon ilişkisini veren korelasyon grafiği

Adsorbent miktarı etkisi

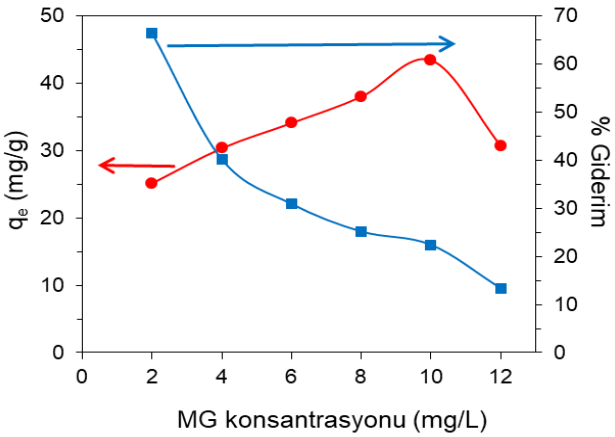
Şekil 4.13, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 manyetik nanokompozit dozajının, 6 mg L^{-1} başlangıç derişimindeki MG'nin kendi doğal pH'ındaki 100 mL'lik sulu çözeltisinde çalışıldığında adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg g^{-1}) ve yüzde giderim üzerindeki etkisini temsil eder. Dozaj 5 mg'dan 30 mg'a arttırıldığında kapasite 34,08 mg g^{-1}'dan 16,6 mg g^{-1}'a düşmüştür. Öte yandan, MG boyar maddenin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ile giderim yüzdesi, dozaj 5 mg'dan 30 mg'a arttırıldığında % 30,9'dan % 83,8'e büyük oranda yükselmiştir. Bu durum, dozaj arttıkça mevcut adsorpsiyon bölgelerindeki artışla açıklanabilir. Adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim değerleri dikkate alındığında adsorpsiyon çalışmalarına adsorbent miktarı 5 mg alınarak devam edilmiştir.



Şekil 4.13. Adsorpsiyon üzerine adsorbent miktarının etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

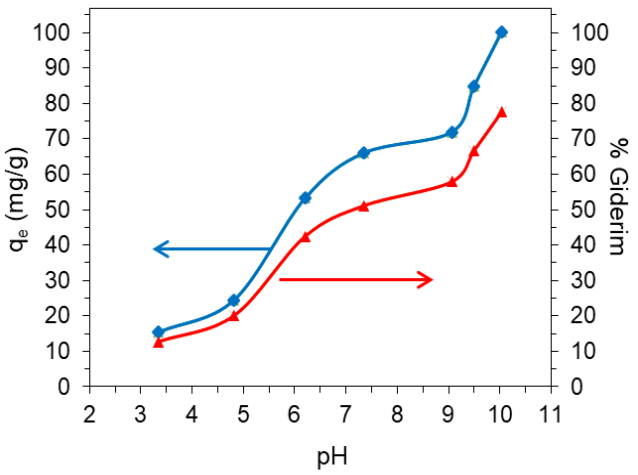
Başlangıçtaki MG derişiminin adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg g^{-1}) üzerindeki etkisi Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Çalışmalar, oda sıcaklığında 6 saat boyunca 100 mL farklı başlangıç derişimli MG çözeltileri (2-12 mg L^{-1}) ve 5 mg Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ile gerçekleştirildi. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, adsorpsiyon kapasiteleri 10 mg L^{-1} derişime kadar artmış ve daha sonra azalmıştır. Sonuç olarak, 10 mg L^{-1} başlangıç derişimi kullanıldığında Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in adsorpsiyon bölgelerinin doyuma ulaştığı söylenebilir. MG başlangıç derişimi 2 mg L^{-1}'den 10 mg L^{-1}'ye arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin 25,1 mg g^{-1}'dan 43,4 mg g^{-1}'a yükseldiği bulunmuştur.



Şekil 4.14. Adsorpsiyon üzerine MG başlangıç konsantrasyonunun etkisi

pH etkisi

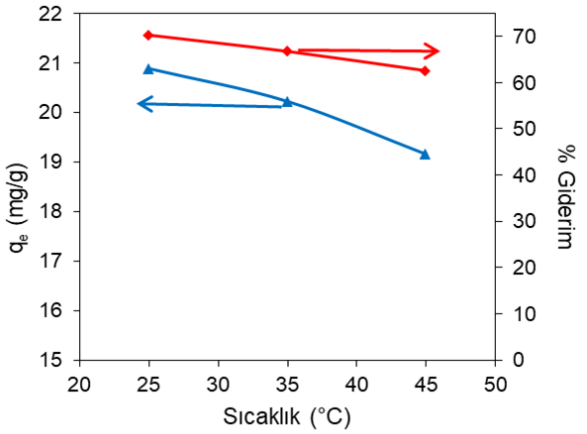
Organik boya çözeltisinin başlangıç pH'ı, adsorbent malzemenin yüzeyindeki adsorpsiyonu etkileyebilir. Bu çalışmada, MG'nin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerine adsorpsiyonu, Şekil 4.15'te gösterildiği gibi pH 3 - 10 aralığında araştırıldı. pH 3,34'te adsorpsiyon kapasitesi 15,4 mg g^{-1} gibi düşük bir değere sahip olmakla birlikte artan pH değerlerinde yüzde giderim artarken adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. MG'nin doğal pH'ında (pH 4,82) adsorpsiyon kapasite değeri 24,5 mg g^{-1}'dan, pH 10'da 100,1 mg g^{-1}'a yükselmiştir. Bununla birlikte, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 daha fazla negatif yük kazanmasından dolayı MG'nin kendi doğal pH'ındaki adsorpsiyon kapasite değeri pH 6 civarında birden iki katında bir değere ulaşmıştır. Burada, elektrostatik etkileşimlerin adsorbatın adsorbent üzerine adsorpsiyonunu etkilediği literatür ile de desteklenmektedir (Fu ve ark. 2016, Wang ve ark. 2018, Pan ve ark. 2019). Öte yandan, pH artıkça pH 6'dan sonra adsorpsiyon kapasite değeri daha yavaş olarak artmaya devam etmiştir. MG boyar maddenin, pH 6'nın ötesindeki pH'a sahip suda çözündüğünde MG'nin agregasyonunu arttıran ve daha büyük boyutta boya dimerleri oluşturan zwitterion (hem pozitif hem de negatif yük içeren nötral molekül olup aynı anda her iki iyonik halde bulunabilir) oluşturduğu literatürde bildirilmiştir (Eltaweil ve ark. 2020). pH 6 değerinden yüksek pH değerlerinde MG moleküllerinin dimerleri oluşturması ve adsorbent ile etkileşimini sınırlaması sebebiyle adsorpsiyon kapasitesi daha yavaş artmış olabilir.



Şekil 4.15. Adsorpsiyon üzerine boya çözelti pH 'nin etkisi

Sıcaklık etkisi

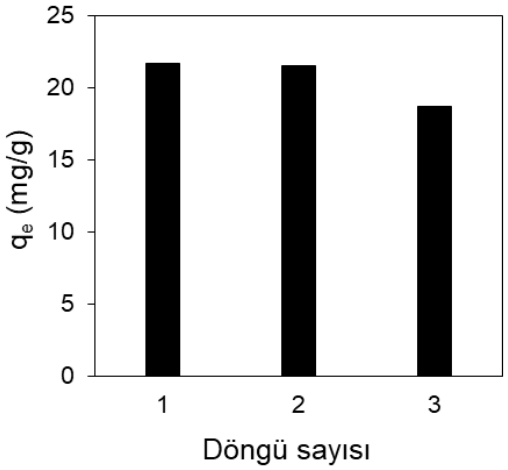
Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ile MG adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi nanokompozit üzerinde bulunan aktif grupların farklı dağılımı göz önünde bulundurularak 20 mg adsorbent miktarı seçimiyle MG boyar madde çözeltisinin kendi doğal pH'ında araştırılmıştır (Şekil 4.16). Sıcaklık etkisi Şekil 4.16'da gösterildiği gibi sıcaklık 25 ºC'den 45 ºC'ye yükseldikçe hem adsorpsiyon kapasitesi hem de boya giderim yüzdesi azalmaktadır. Bu sonuç, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde MG adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi

Tekrar kullanım

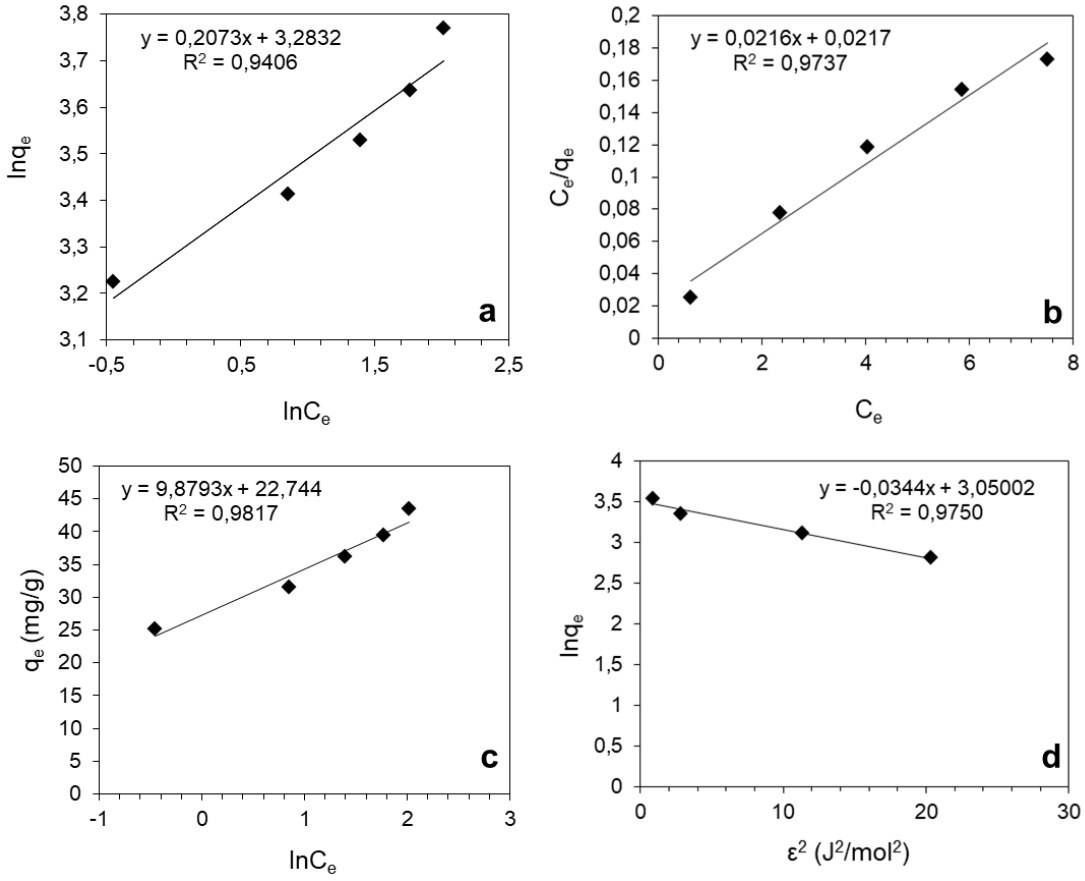
Çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in yeniden kullanılabilirliği üç döngü için değerlendirildi ve kapasitedeki küçük değişimler Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Kapasitedeki düşük miktardaki azalmalar, desorpsiyon ve yıkama işlemi sırasında adsorbentin kütle kaybından kaynaklanabilir. Ancak bu sonuçlar, adsorbentin kararlı kalabildiğini düşündürmektedir. Kapasite üç döngü için kısmen azalsa da adsorbent, adsorpsiyon sırasında kullanım kolaylığı, basit desorpsiyon işlemi ve çevre dostu olması nedeniyle pratik kullanımlar için iyi performans sergilemektedir.



Şekil 4.17. MG boyar madde adsorpsiyonu için Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in tekrar kullanımı

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Denge adsorpsiyon izotermi, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ve MG boyar madde arasındaki etkileşime açıklık getirmesinden dolayı önemlidir. Ayrıca, adsorpsiyon sistemi tasarımındaki etkisi için de önemlidir. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompoziti üzerinde MG boyar madde adsorpsiyonunu araştırmak için Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Temkin olmak üzere dört adsorpsiyon izotermi uygulandı. Şekil 4.18 (a, b, c ve d), Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin uygulanmasıyla ortaya çıkan sonuçları göstermektedir.



Şekil 4.18. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ile MG boyar madde adsorpsiyonu için **a**) Freundlich, **b**) Langmuir, **c**) Temkin ve **d**) Dubinin-Radushkevich izotermlerinin lineer formları

Uygulanan lineer izotermlerden elde edilen denklemlerden hesaplanan her sabitin ve korelasyon katsayılarının (R^2) değerleri Çizelge 4.l'de listelenmiştir. Sonuçlara göre, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde MG adsorpsiyonunun Temkin izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiği R^2 değerinin daha yüksek olması ile yorumlanabilir ve bu sonuç çok katmanlı tutunmanın gerçekleştiği aktif bölgelere işaret eder. Bununla birlikte Langmuir izoterminin R^2 değerinin de yeterince yüksek olması adsorbente homojen tutunmanın da olabildiğini gösterir. Langmuir izoterm sabiti K_L, adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimi ifade eder ve adsorpsiyon izoterminin elverişliliğini gösteren R_L sabitinin belirlenmesinde yer alır (bkz. Eşitlik (2.46)). R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değer alması beklenir. İzoterm, R_L değeri > 1 olduğunda elverişli olmayan, $0 < R_L < 1$ olduğunda elverişli ve 1'e eşit olduğunda lineer olarak tanımlanır (Okuş 2018). Yapılan çalışmada R_L değeri 0,203 olup adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich izoterm sabitlerinden n sabitinin değeri ne kadar sıfıra yakın olursa o kadar

heterojen bir yüzeyden bahsedilir. 1 ile 10 arasında değer alması adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir ve bu değer 1'den küçük olursa adsorpsiyon kimyasal, büyük olursa fiziksel olarak gerçekleşir (Wu 2006, Okuş 2018). Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, n sabitinin değeri 4,8239 olup sıfırdan oldukça uzak ve 1 ile 10 arasında bulunan bir değer olması adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde ve elverişli olduğunu göstererek Langmuir izotermini desteklemektedir.

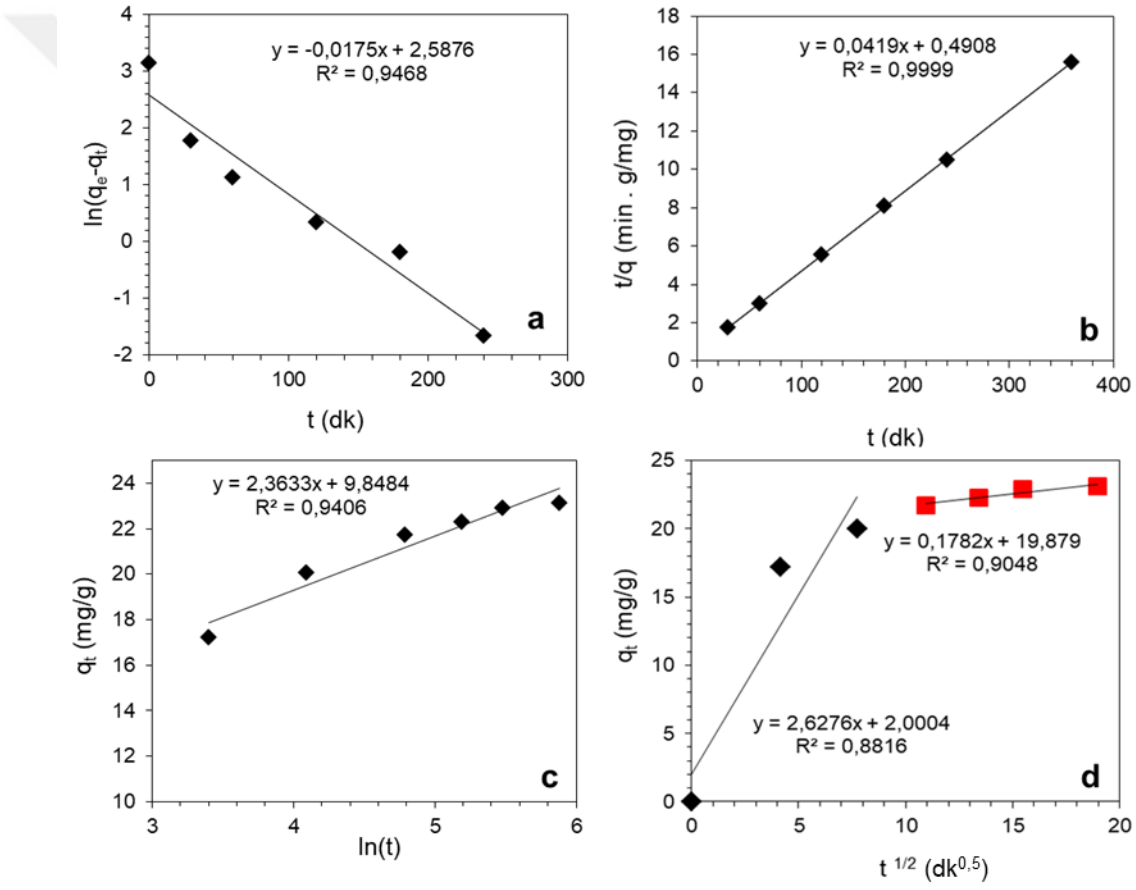
Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti K_{D-R}'den gözenekli malzemelerde adsorpsiyon için ortalama serbest enerji, E (kJ mol^{-1}), hesaplanabilmektedir. $E < 8$ kJ mol^{-1} olduğunda, adsorpsiyon fiziksel, $8 < E < 16$ kJ mol^{-1} olduğunda ise adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği bilgisi Bölüm 2'de verilmiştir (bkz. 2.10.1. Adsorpsiyon İzotermleri). Bu çalışmada Dubinin-Radushkevich izoterminin uygulanmasıyla elde edilen sabit kullanılarak hesaplanan ortalama serbest enerji 3,812 kJ mol^{-1} değerinde bulunmuştur. Bu sonuç, adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir ve Freundlich sabiti değeriyle yapılan yorumu desteklemektedir.

Çizelge 4.1. Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modellerinin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

İzotermler	**İzoterm Sabitleri**	**Korelasyon katsayıları (R^2)**
Freundlich	**K_F ($L^{1/n}$ $mg^{1-1/n}$ g^{-1})** 26,6609 **n** 4,8239	0,9406
Langmuir	**K_L (L mg^{-1})** 0,9954 **q_m (mg g^{-1})** 46,30	0,9737
Temkin	**A (L g^{-1})** 10,1376 **b (J mol^{-1})** 252,4436	0.9817
Dubinin-Radushkevich	**K_{D-R} (mol^2 kJ^{-2})** 0,0344 **q_m (mg g^{-1})** 21,12	0,9750

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ve adsorpsiyon mekanizması

Boya adsorpsiyonunun verimliliğini değerlendirmek ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için, kinetik çalışması çok önemlidir. Bu nedenle, MG'nin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde adsorpsiyonu için temas süresi çalışması yapıldı ve yalancı (pseudo) birinci mertebe, yalancı (pseudo) ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulandı (Şekil 4.19). Elde edilen sonuçlar literatürde gösterildiği gibi Bölüm 2'de verilen lineer eşitliklerde (bkz. 2.10.2. Adsorpsiyon Kinetiği) kullanılarak modellere ait kinetik parametreler hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.2'de verildi.



Şekil 4.19. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit üzerine MG adsorpsiyonu için kinetik modeller: **a**) yalancı (pseudo) birinci mertebe, **b**) yalancı (pseudo) ikinci mertebe, **c**) Elovich ve **d**) parçacık içi difüzyon

Şekil 4.19'daki kinetik grafiklerden ve Çizelge 4.2'deki kinetik parametrelerden, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompoziti ile MG adsorpsiyonunun yalancı (pseudo) ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu açıkça görülmektedir. Buna ek olarak, yalancı

(pseudo) ikinci mertebe kinetik model ile hesaplanan q_e (23,87 mg g^{-1}) değeri, deneysel elde edilen q_e'ye (23,10 mg g^{-1}) oldukça yakın bir değerdir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon işleminin, MG boyar madde molekülleri ile Fe_3O_4@PDA@SBA-15 arasındaki elektrostatik etkileşim ile kemisorpsiyonla yürüme olasılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını tanımlayan Elovich denklemi adsorpsiyon kinetiğinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Wu ve ark. 2009). Elovich kinetik modelin uygulanmasından elde edilen sonuçlar Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde MG adsorpsiyonunun kimyasal olarak da gerçekleşebildiğini desteklemektedir (Sudarni ve ark. 2021). Bununla birlikte Elovich modeli heterojen bir yüzeye sahip bir adsorbent üzerindeki kimyasal adsorpsiyon kinetiğini açıklamaktadır (Choudhary ve ark. 2020). Modeller R^2 açısından karşılaştırıldığında Elovich için R^2 değerinin yeterince yüksek olmaması, adsorbent yüzeyinin heterojen olması hakkında net bir yorum yapılmasına yeterli olmaz.

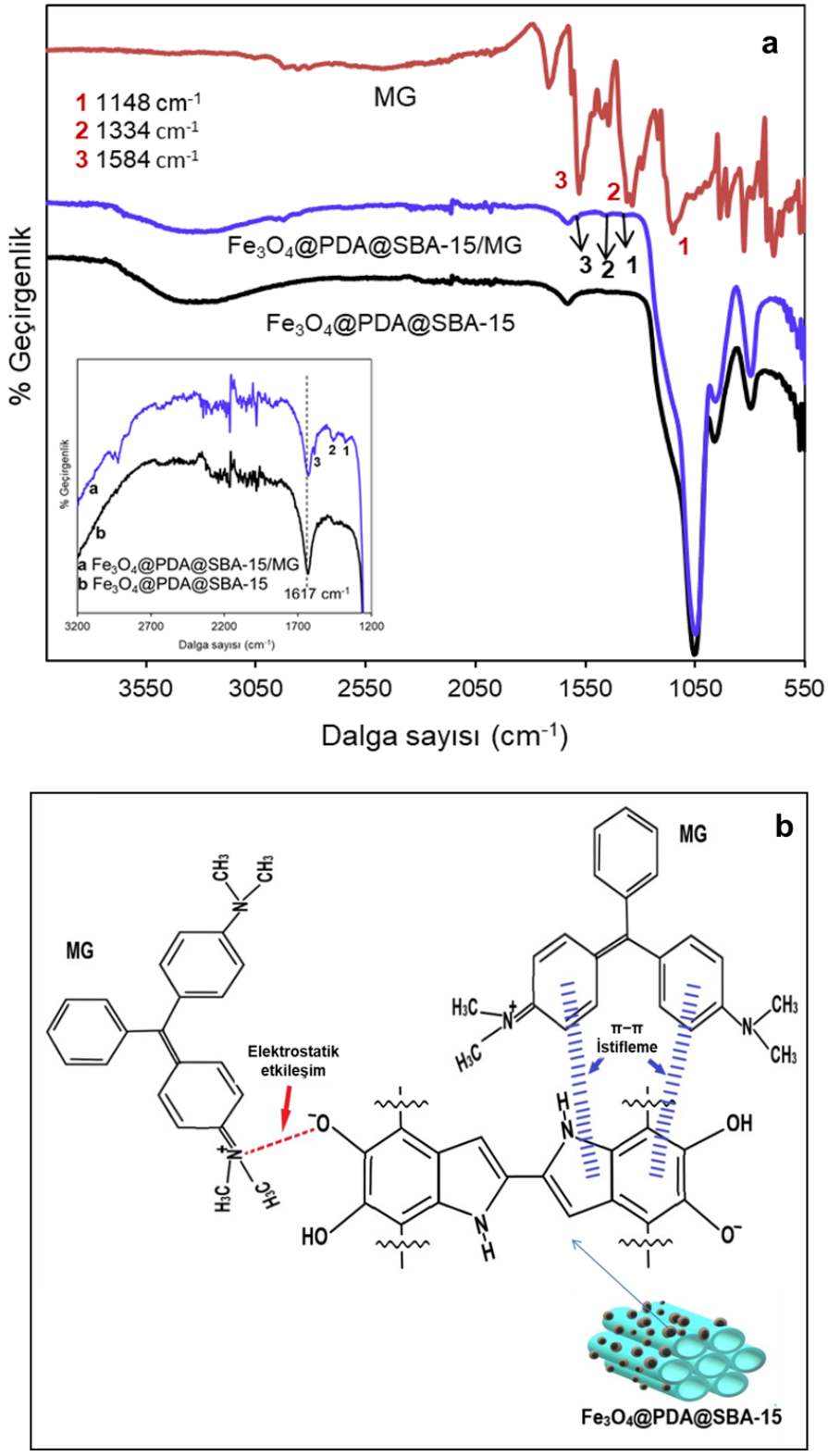
Çizelge 4.2. Yalancı (pseudo) birinci mertebe, yalancı (pseudo) ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları

Kinetik Modelleri	**Kinetik Modellerin Sabitleri**		**Korelasyon katsayıları (R^2)**	
Yalancı (pseudo) birinci mertebe	**k_1(dk^{-1})**	**q_m(mg g^{-1})**	0,947	
	0,0175	13,30		
Yalancı (pseudo) ikinci mertebe	**k_2 (g mg^{-1} dk)**	**q_m(mg g^{-1})**	0,999	
	0,0036	23,87		
Elovich	**β(g mg^{-1})**	**α(mg g^{-1} dk^{-1})**	0.941	
	0,4231	152,18		
Parçacık içi difüzyon	**$k_{P,1}$(mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)**	2,628	**R^2_1**	**R^2_2**
	C_1	2,0004	0,882	0,905
	$k_{P,2}$(mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	0,178		
	C_2	19,879		

Şekil 4.19d'deki sonuçlar çoklu mekanizmanın hakim olduğunu öne süren MG çözeltisinin doğal pH'ında Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerine MG adsorpsiyonu için orijinden geçmeyen farklı lineer bölgelerin olduğunu göstermiştir. Başlangıçtaki daha dik eğim, Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in indol, katekol, hidroksil gibi yüzey grupları ile MG iminyum katyonları arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim tarafından arttırılan sınır

tabakası boyunca hızlandırılmış film difüzyonundan kaynaklanabilir. İkinci bölge, MG'nin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 iç yüzeyine parçacık içi difüzyonuna atfedilir ve doğal pH'ta 6 mg L^{-1} MG boyar madde çözeltisi için hız kontrol adımıdır (Chen ve ark. 2020). Şekil 4.20a'da verilen FT-IR spekturumuna göre, MG'nin 1148, 1334 ve 1584 cm^{-1}'deki karakteristik piklerinin, adsorbe olduğu Fe_3O_4@PDA@SBA-15/MG'nin FT-IR spektrumu ile kıyaslandığında belirgin şekilde daha yüksek dalga sayısına doğru kaymış olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum FT-IR spekturumunda (Şekil 4.20a) 3200-1200 cm^{-1} aralığındaki ekli küçük resimde gösterilmektedir. Bu sonuç, MG'nin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ile etkileşime girdiğini gösterir. Özellikle aromatik halka titreşimi (1617 cm^{-1}) ile ilgili pik yoğunluğu azalmıştır, bu da Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompoziti ile MG boyar madde arasında π-π etkileşimi olduğunu düşündürür (Fu ve ark. 2016, Pan ve ark. 2019, Wang ve ark. 2018). Bölüm 4.2'de tartışılan malzemenin zeta potansiyeli ve Bölüm 4.3'te tartışılan pH'ın etkisine dayanarak, yüksek adsorpsiyon verimliliği, çok sayıda fenolik grubun negatif yükleme etkisinin neden olduğu elektrostatik etkileşime bağlanabilir. Bu arada, olası mekanizmanın sadece elektrostatik etkileşime değil, aynı zamanda Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve MG'nin aromatik halkaları arasındaki π-π etkileşimlerine de bağlı olduğu FT-IR sonuçlarıyla belirlendi. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde MG adsorpsiyon işleminin, Şekil 4.20b'de gösterildiği gibi elektrostatik ve π-π etkileşimleri yoluyla gerçekleştirildiği değerlendirildi.

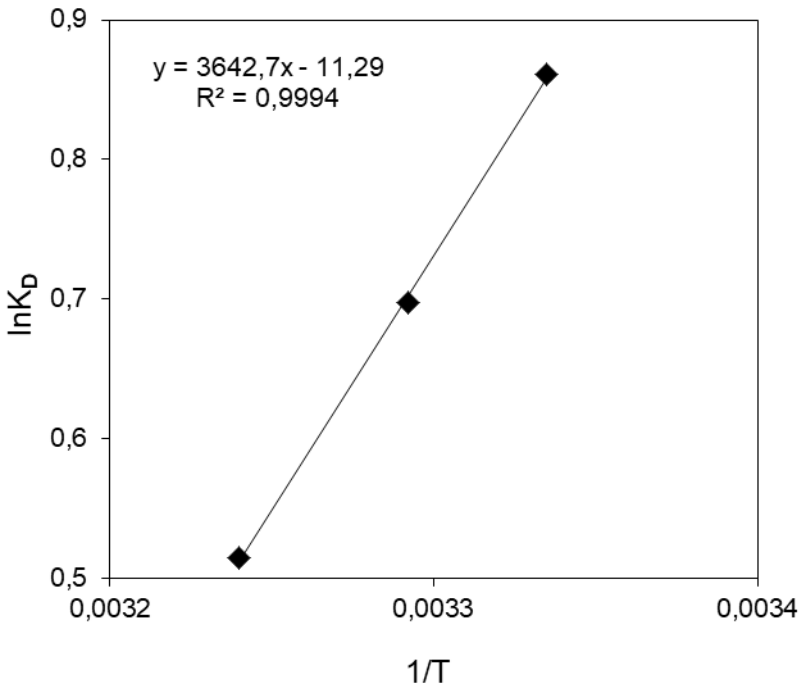
Uygulanan izotermler ve kinetik denklemler sonucu elde edilen sonuçlar, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde MG adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleştiğini kanıtlamıştır.



Şekil 4.20. (a) Fe_3O_4@PDA@SBA-15, Fe_3O_4@PDA@SBA-15/MG ve MG'nin FT-IR spektrumları, (b) Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve MG arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi

Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametrelerin özellikle entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimlerinin incelenmesi olayların istemliliği ve denge hakkında bilgi vermektedir. Bu parametrelerin saptanması adsorpsiyon sürecinin doğasını anlamak, olayın istemli ya da istemsiz olduğunu belirleyebilmek için önemli bir çalışmadır. Fiziksel adsorpsiyonda ısı değişimi 5 - 40 kJ mol^{-1} aralığındayken, kimyasal adsorpsiyonda genelde 40 - 800 kJ mol^{-1} aralığında olduğu literatürde belirtilmektedir (Kayacan 2007). Bununla birlikte, pozitif ΔH değeri adsorpsiyonun endotermik, negatif ΔH değeri de ekzotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyon termodinamiğiyle ilgili birçok çalışmada, adsorpsiyonun termodinamik parametrelerinin hesaplanması için dağılım sabiti (K_D) kullanılmaktadır. IUPAC'a göre dağılım sabiti, dengede adsorbatın katı üzerinde adsorplanan miktarının sıvı fazdaki miktarına oranı olarak tanımlanır (Liu 2009). Entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri, Şekil 4.21'de verilen 1/T'nin ln K_D'ye karşı grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından yani van't Hoff eşitliğinden (Eşitlik (2.58)) elde edilmiştir. Serbest enerjideki (ΔG°) değişim Eşitlik (2.63)'ten (bkz. 2.10.3. Adsorpsiyon Termodinamiği) hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. MG adsorpsiyonu için van't Hoff eşitliğinin uygulanması

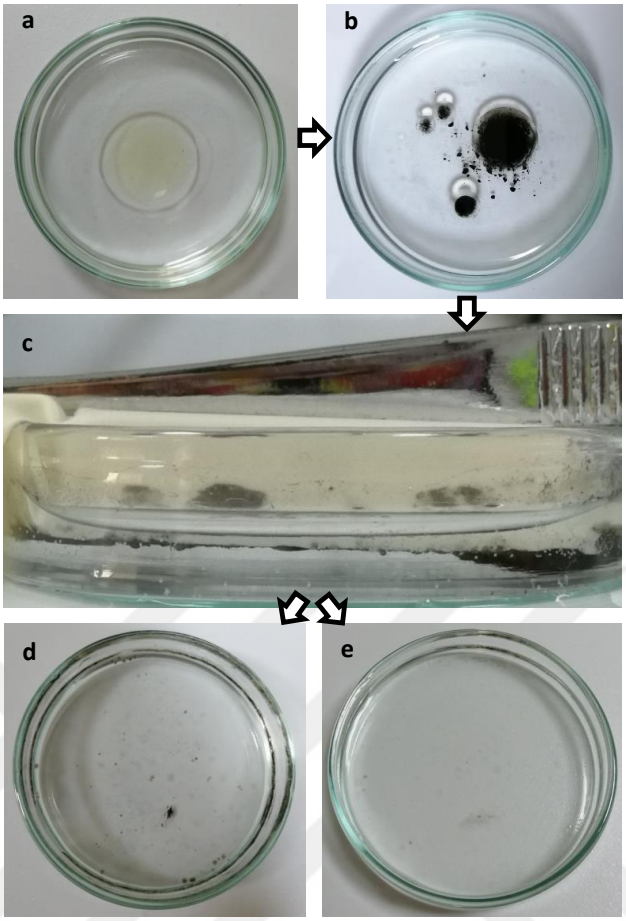
Yapılan çalışmada adsorpsiyon işleminin doğasını anlamak için hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.3'te verilmiştir. ΔH° ve ΔS° değerleri negatif bulunmuştur. Negatif ΔH° değeri, MG boyar maddenin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit üzerindeki adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu ortaya koyarken, negatif ΔS° değeri, MG boyar maddenin adsorpsiyonu sırasında adsorbent-adsorbat arayüzünde düzensizliğin azaldığını gösterir. Adsorpsiyon işleminin istemliliği, negatif ΔG° değerleri ile doğrulanmıştır ve ΔH° değeri ile adsorpsiyonun fizorpsiyon olduğu değerlendirmesi yapılmıştır. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ΔG° mutlak değerinin azalmasından, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit üzerinden adsorpsiyon işleminin düşük sıcaklıklarda daha uygun olduğu bulunmuştur (Eltaweil ve ark. 2020).

Çizelge 4.3. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit ile MG adsorpsiyonu için termodinamik parametreler ve farklı sıcaklıklardaki serbest enerji değişimi

ΔG° (kj mol^{-1})			**ΔH° (kj mol^{-1})**	**ΔS° (j mol^{-1} K^{-1})**
299,85 K	303,75 K	308,65 K	-30,28	-93,86
-2,14	-1,77	-1,31		

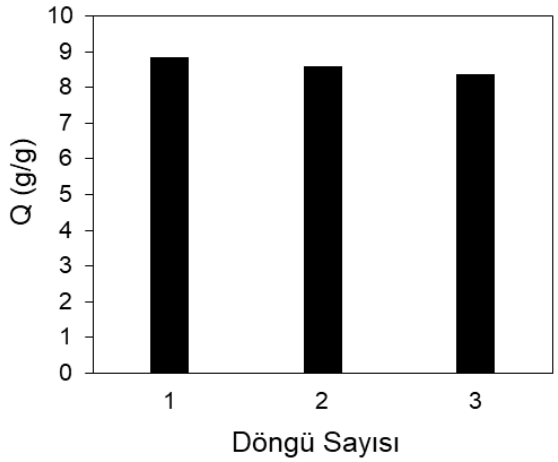
4.4. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ile Yağ Giderimi Çalışması

Modifiye edilmiş çok işlevli manyetik nanokompozitin yağ tutma kapasitesini incelemek için pratik bir deney gerçekleştirildi. Manyetik ayırma sağlayan Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ile çeşme suyu yüzeyinde yüzen zeytinyağının (Şekil 4.22a), giderilmesini gösteren optik görüntüler Şekil 4.22(b-e)'de gösterilmektedir. Şekil 4.22b'de görüldüğü gibi, hidrofobikliği ve yağ molekülleri ile etkileşimi nedeniyle malzeme petri kabının dibine batmadı. Birkaç dakika sonra, Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES tarafından emilen yağ, mıknatıs ile ayrıldı (Şekil 4.22c). Şekil 4.22d ve e, sırasıyla mıknatıs yardımıyla yağ adsorbe edilmiş materyalin ayrılmasından sonra yağdan arındırılmış suyu göstermektedir.



Şekil 4.22. (a-e) Zeytinyağının, modifiye edilmiş çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ile su yüzeyinden uzaklaştırılması

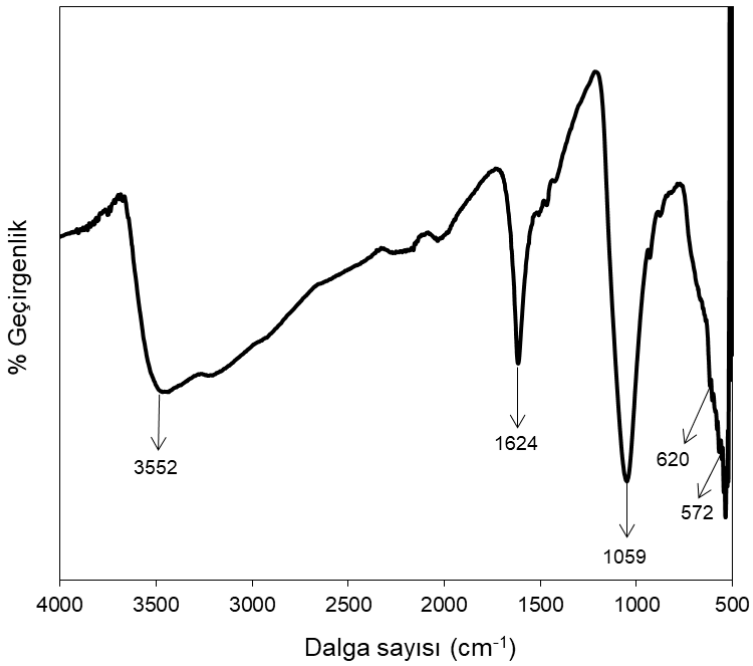
Modifiye edilmiş çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit, kolay rejenerasyon kabiliyetine sahiptir, bu da adsorpsiyon uygulamaları için son derece önemlidir. Adsorpsiyondan sonra nanokompozit, susuz etanolde ultrasonik yıkama ve ardından vakumlu etüvde kurutma ile tekrar kullanılabilir hale getirilebilir. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompozitinin zeytinyağı adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla, ilk kullanım, ikinci kullanım ve üçüncü kullanım için kendi ağırlığının 8,83, 8,60 ve 8,36 katı kadardır. Sonuçlar Şekil 4.23'te sütun grafiği şeklinde verilmiştir. Sonuç olarak, zeytinyağının giderimi için geliştirdiğimiz çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit malzeme pratikte etkili bir adsorbent işlevi görmüştür.



Şekil 4.23. Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in yağ gideriminde tekrar kullanımı

4.5. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün Karakterizasyon Sonuçları

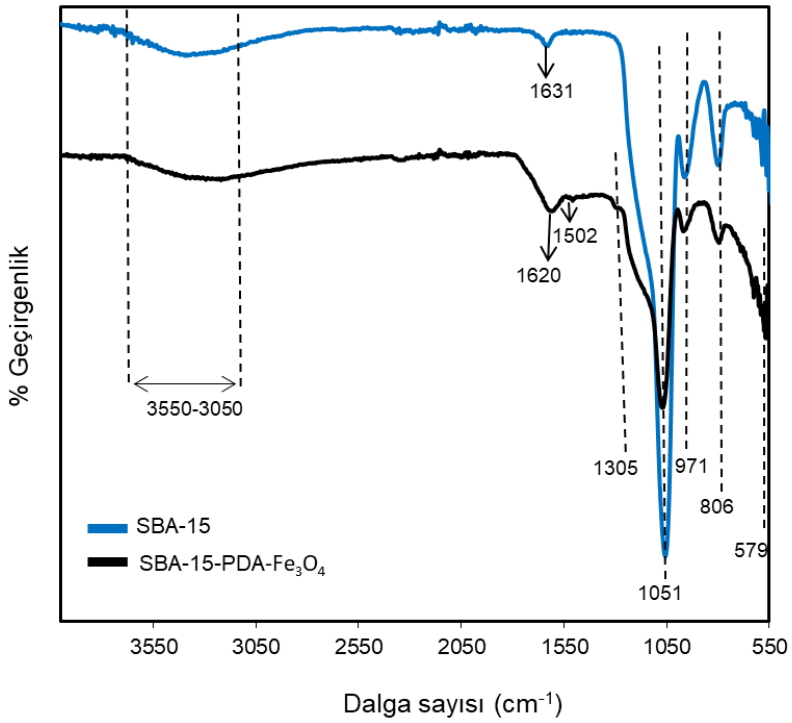
Bu malzemenin sentezinde Fe_3O_4 nanoparçacıklarının Tris/HCl (pH 8,5) içindeki dispersiyonu kullanılmıştır. Nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonunu incelemek için FT-IR analizi yapıldı. FT-IR analizini yapabilmek için dispersiyondan bir miktar örnek alınarak vakumlu etüvde kurutuldu ve Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıklarının FT-IR spektrumu, Şekil 4.24'te görüldüğü gibi elde edildi. FT-IR spektrumundaki 572 cm^{-1} ve 1624 cm^{-1}'deki pikler, sırasıyla Fe–O ve yüzeyde adsorbe edilen suyun karakteristik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Zhang ve ark. 2014, Wang ve ark. 2015, Yavuz ve ark. 2018). Fe_3O_4 nanoparçacıklarının yüzeyindeki O−H gruplarının gerilme titreşimine ait olan 3552 cm^{-1}'deki geniş ve yoğun pik spektrumda açıkça görülmektedir (Cheng ve ark. 2005, Si ve Yang 2011, Oroujeni ve ark. 2018). Öte yandan, Fe_3O_4'in yapısıyla ilgili olmayan, dispersiyon ortamından gelen koordine olmamış perklorat iyonuna (ClO_4^-) karşılık gelen iki pik spektrumda 620 ve 1059 cm^{-1}'de görülmektedir (Lewis ve ark. 1975, Marchewka ve ark. 2003, Kanagathara ve ark. 2013). Koordine olmayan perklorat iyonu, perklorat oksijen atomlarından biri ile metal yüzeyinin –OH grubu arasındaki zayıf bir hidrojen bağı ile etkileşime girebilmesine rağmen merkez metal iyonu ile etkileşime girmez (Lewis ve ark. 1975).



Şekil 4.24. Dispersiyonu hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanoparçacıkların FT-IR spektrumu

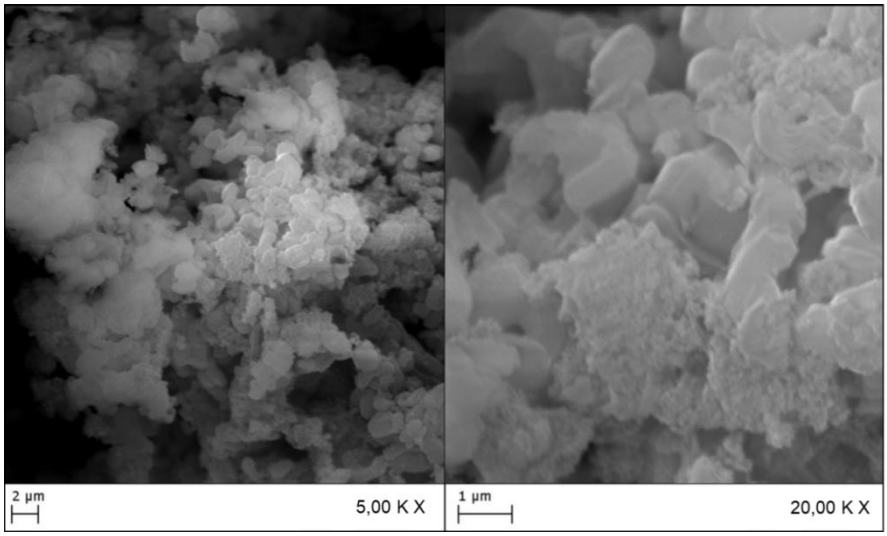
SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün yapısal karakterizasyonunu incelemek için FT-IR spektrumları alındı. Şekil 4.25'te gösterildiği gibi, 806, 971, 1051 ve 3400 cm^{-1} civarında bulunan SBA-15'in karakteristik pikleri, sırasıyla, Si−O−Si'nin simetrik gerilme titreşimine, yüzeydeki Si−OH gruplarının eğilme titreşimine, Si−O−Si'nin asimetrik titreşimine ve Si−OH'ın O−H gerilme titreşimine karşılık gelir (Wang ve ark. 2015, Sun ve ark. 2015, Gao ve ark. 2015, Lai ve ark. 2017, Bai ve ark. 2017, Shao ve ark. 2019, Shen ve ark. 2019). Ayrıca, 1631 cm^{-1}'deki pik, yüzeyde adsorbe edilen suya atfedilmiştir (Aliyan ve ark. 2013). SBA-15 matriksinin spektrumu ile karşılaştırıldığında, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti, PDA ve Fe_3O_4'e ait karakteristik pikler sergilemiştir. 579 cm^{-1}'deki pik Fe–O'nun gerilme titreşimine karşılık gelir (Yang ve ark. 2014, Zhang ve ark. 2014, Chen ve ark. 2018, Oroujeni ve ark. 2018, Yavuz ve ark. 2018), bu da Fe_3O_4 nanoparçacıkların matrisin yapısına katıldığını göstermektedir. Ayrıca, 1305, 1502 ve 1620 cm^{-1}'de bulunan polidopaminin karakteristik pikleri sırasıyla $-CH_2$ gerilme titreşimine, aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimine ve C=O gerilme titreşimine (veya aromatik halkanın N−H eğilme titreşimi ve germe titreşimine) bağlandı (Cheng ve ark. 2013, Wang ve ark. 2015, Fu ve ark. 2016, Bai ve ark. 2017, Lai ve ark. 2017, Chen ve ark. 2018, Yi ve ark. 2020). Bai

ve ark. (2017), sentezledikleri polidopamin fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silika nanokompozitinde silikaya ait karakteristik pikleri 800 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1}'de gözlemlediklerini bildirmiştir. Kompozit oluşumundan sonra SBA-15 spektrumundaki 3400 cm^{-1} civarındaki pikin şiddeti azalırken Si–O–Si'nin simetrik gerilme titreşiminden, Si−OH'ın yüzeydeki eğilme titreşiminden ve Si−O−Si'nin asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanan pikler sırasıyla 798, 978 ve 1065 cm^{-1}'e kaymıştır. Bu durum SBA-15 yüzeyinin polidopamin ile kaplandığına işaret etmektedir. Ayrıca, literatüre göre SBA-15-PDA-Fe_3O_4 spektrumundaki 3400 cm^{-1} civarındaki pik, aromatik halkadaki –NH grubuna da karşılık gelmektedir (Lai ve ark. 2017).



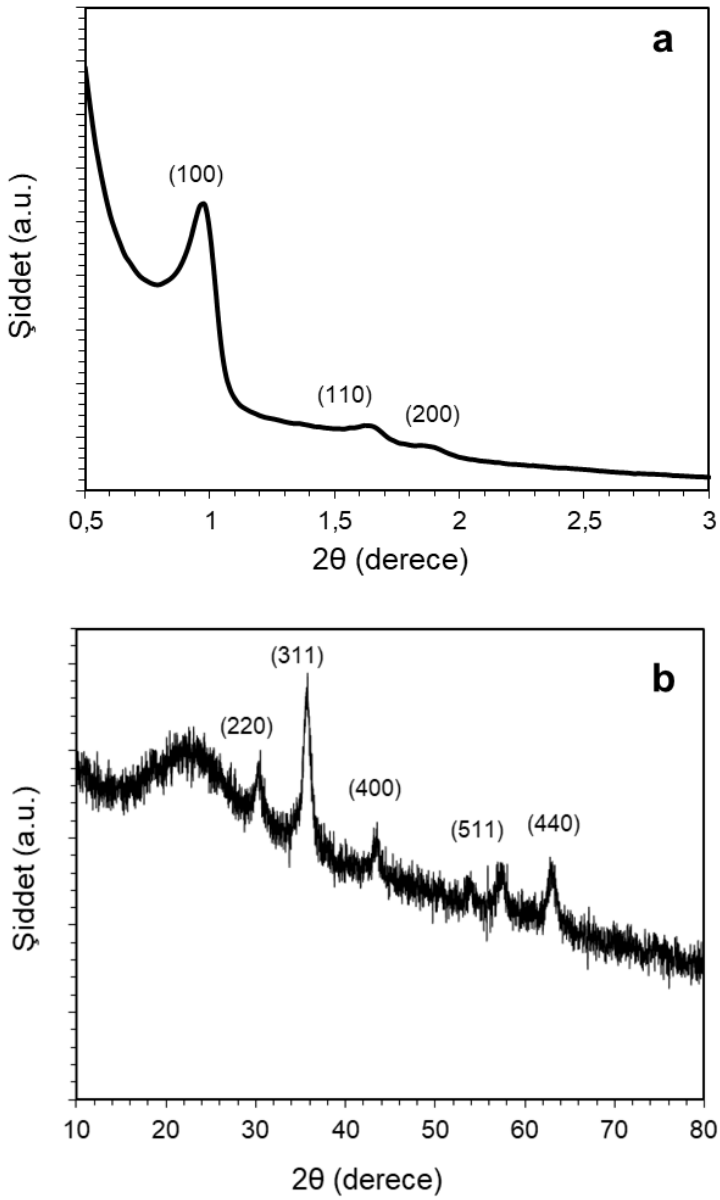
Şekil 4.25. SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün FT-IR spektrumları

SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün morfolojisini karakterize etmek için SEM analizi kullanılarak yapı görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 4.26'daki SEM görüntüsü, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün PDA'nın midye etkisi nedeniyle bazıları birbirine yapışan rastgele dağılmış çubuksu parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir (Gao ve ark. 2015, Rao ve ark. 2019).



Şekil 4.26. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri

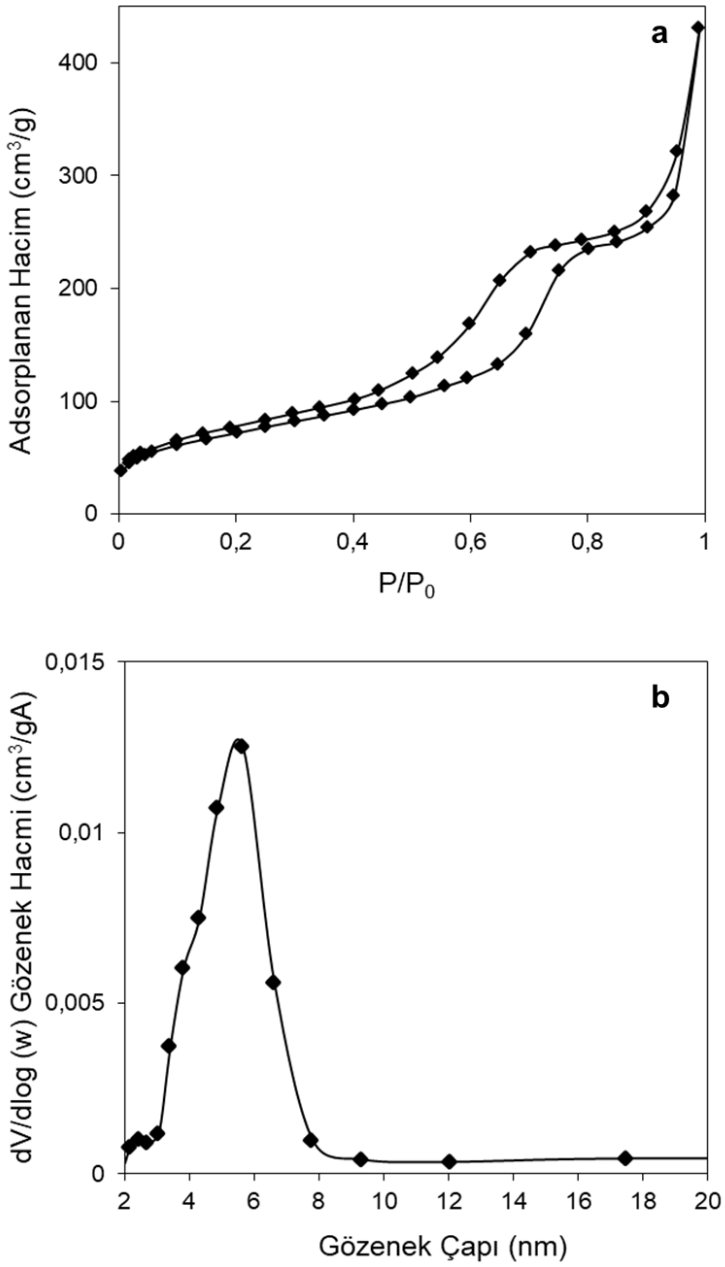
SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün silikadan kaynaklanan amorf yapıyı ve Fe_3O_4'ten kaynaklanan kristal yapıyı karakterize etmek için dar açı ve geniş açı XRD kullanılarak karakteristik desenler elde edilmiştir (Şekil 4.27a,b). Şekil 4.27a'da, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'e ait dar açı XRD desenlerinde, 2D altıgen simetri olarak yorumlanabilen sırasıyla (100), (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen 2θ = 1,0º, 1,6º ve 1,8º civarında üç difraksiyon piki gözlenmiştir. Bu durum SBA-15'in mezogözenekli yapısının yüksek dayanımını göstermektedir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinin geniş açılı X-ışını difraksiyon desenleri Şekil 4.27b'de sunulmaktadır. 22º (2θ)'de konumlanan pik, silikanın amorf doğası ile tutarlıdır. Ek olarak, manyetitin kübik spinel yapısının karakteristik difraksiyon pikleri (220), (311), (400), (511) ve (440)'a karşılık gelir. Şekil 4.27b'deki XRD desenleri, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının dopaminin polimerizasyonu aracılığıyla SBA-15 yapısına katılma ve PDA kaplama işleminden sonra faz yapısının etkilenmediğini göstermektedir (Abdi ve ark. 2019; Nicola ve ark. 2020).



Şekil 4.27. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitin (a) dar açı ve (b) geniş açı X-ışını kırınımı ile elde edilen XRD desenleri

SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün gözenekli yapısı ve gözenek boyut dağılımı sırasıyla N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri elde edilerek BET ve BJH yöntemiyle karakterize edilmiştir. Şekil 4.28a,b'de N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile BJH gözenek boyutu dağılım eğrisi gösterilmektedir. Nanokompozitin N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, iyi mezogözenekliliği belirten karakteristik tip IV izotermi sergilediği Şekil 4.28a'da görülmektedir (Shao ve ark. 2019). Çok katmanlı fizorpsiyon izotermlerinde meydana gelen histeresiz, genellikle mezogözenekli yapılarda kapiler yoğunlaşma ile

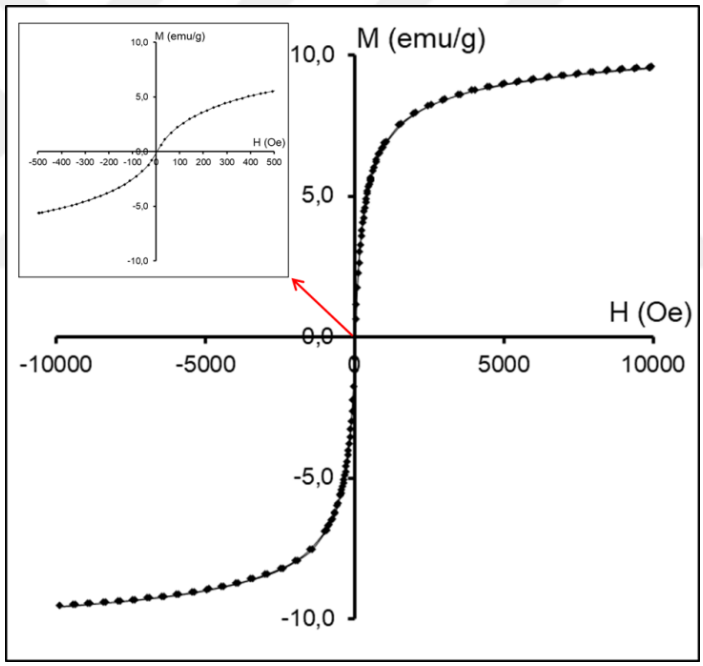
ilişkilidir. Ancak histeresiz döngüleri çok çeşitli şekiller sergileyebilir ve histeresiz döngülerinin şekilleri belirli gözenek yapıları ile tanımlanır (Sing 1982). SBA-15-PDA-Fe_3O_4, oldukça düzenli bir dizilimde neredeyse tek tip kürelerin kümelerinden oluşan ve dolayısıyla dar gözenek boyutu dağılımlarına (Şekil 4.28b) sahip olan tipik H1 tipi histeresiz sergilemektedir (Şekil 4.28a). Yapılan analizlerle, SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanokompozit için BET yüzey alanı 256,2 m^2 g^{-1}, gözenek hacmi 0,66 cm^3 g^{-1} ve BJH yöntemiyle ise gözenek çapının 5,65 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.28. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitin (a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyut dağılımı eğrisi

SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitin manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresi ile elde dilen manyetizasyon eğrisi ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.29). Nanokompozitin oda sıcaklığındaki manyetizasyon ölçümü süperparamanyetik özelliğe atfedilen eğri sergilemiştir. Manyetizasyon eğrisinin sıfır koersiviteye sahip olması ve kalıcı manyetizasyon göstermemesi, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının birbirleriyle etkileşime girmediğini ve dolayısıyla PDA kaplamasına ayrı ayrı katıldıklarını göstermektedir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün doyum manyetizasyonu 9,53 emu g^{-1} değerine sahiptir.

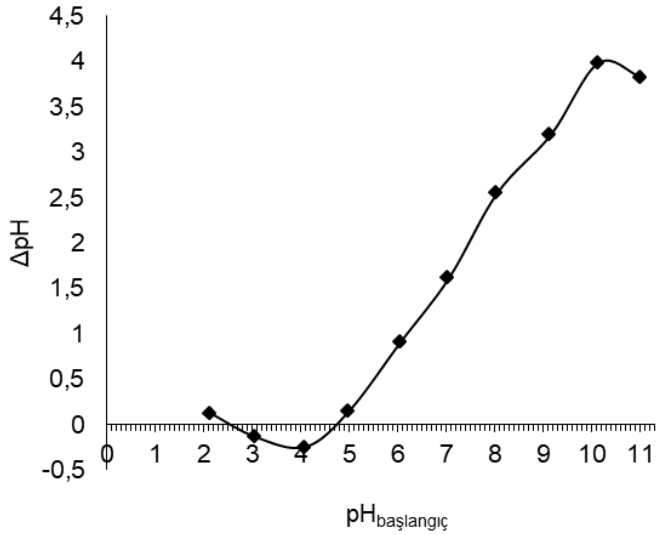
Nanokompozitin süperparamanyetik özellik ve yeterli doyum manyetizasyonu nedeniyle, deneyler sırasında bir mıknatıs ile sulu ortamdan kolayca ayrılabildiği ve mıknatıs ortamdan çekildiğinde hemen yeniden dağılabildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.29. SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanokompozitinin manyetizasyon eğrisi

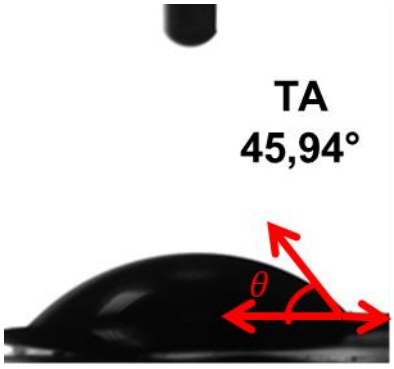
Malzemelerin sıfır yük noktası (pH_{pzc}, pzc; point of zero charge), malzemelerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların kimyasal ve elektronik özellikleri hakkında bilgi verir (Jiao ve ark. 2017). İlk pH ve son pH kullanılarak çizilen eğri sonucunda elde edilen pH_{pzc} Şekil 4.30'da gösterilmektedir (Xie ve ark. 2016). pH_{pzc}, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti için pH drift yöntemi ile yaklaşık olarak pH 4,8'de belirlendi (Şekil 4.30). Elde edilen sonuçlara göre nanokompozit, pH_{pzc}'den düşük pH

değerlerinde pozitif yüklü bir yüzeye ve pH_{pzc}'den yüksek pH değerlerinde negatif yüklü bir yüzeye sahiptir (Fiol ve Villaescusa 2009, Ferreira ve ark. 2019, Jiao ve ark. 2017, Sadiq ve ark. 2020, Silva ve ark. 2020).



Şekil 4.30. pH drift yöntemi kullanılarak SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün pH_{pzc} tayini

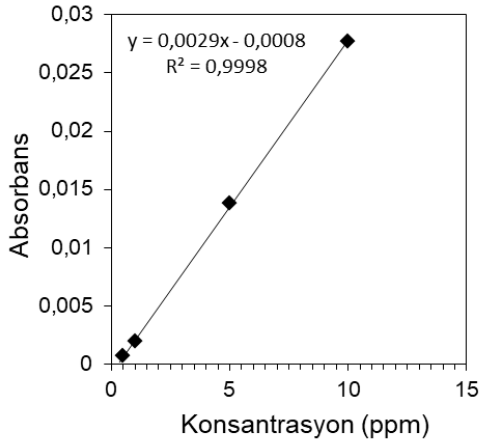
SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün yüzey ıslanabilirliği, su temas açısı ile karakterize edildi. Şekil 4.31, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 toz nanokompozitinden hazırlanan pelet üzerindeki bir su damlasının şeklini göstermektedir ve su temas açısı (Water Contact Angle (WCA)) yaklaşık 45,94º'dir ve bu sonuca göre nanokompozitin hidrofilik yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir (Özdeş 2020, Vogler 1998, Shao ve ark. 2019).



Şekil 4.31. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün su temas açısı testi görüntüsü

Manyetik adsorbentler asidik koşullar altında sızıntıya karşı hassastır (Wang ve ark. 2010). Post sentez ile nanokompozit oluşturulurken Fe_3O_4 nanoparçacıklarına ayrı bir kaplama işlemi yapılmadan matris ile biraraya gelmesi sağlandığı için, parçacıkların

korunup korunmadığı önemlidir. Bu nedenle, nanokompozite atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak Fe salınım testi yapıldı. Fe konsantrayonu için AAS ile elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.32'de verilmiştir. AAS ile Fe tayini için, 5 mg SBA-15-PDA-Fe_3O_4 20 mL 0,01 M HNO_3 sulu çözeltisinde bir gece boyunca bekletildikten sonra bir süre inkübatörde çalkalandı. Ardından standart katma metodu kullanılarak AAS ile Fe konsantrasyonu tespit edildi. Absorbans verilerinden, SBA-15-Fe_3O_4-PDA'daki Fe konsantrasyonu yaklaşık 4,8 ppm bulunmuştur. Elde edilen sonuç SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanoparçacıklarının asidik koşullar altında iyi oranda stabilitesini yansıtmaktadır (Wang ve ark. 2010).



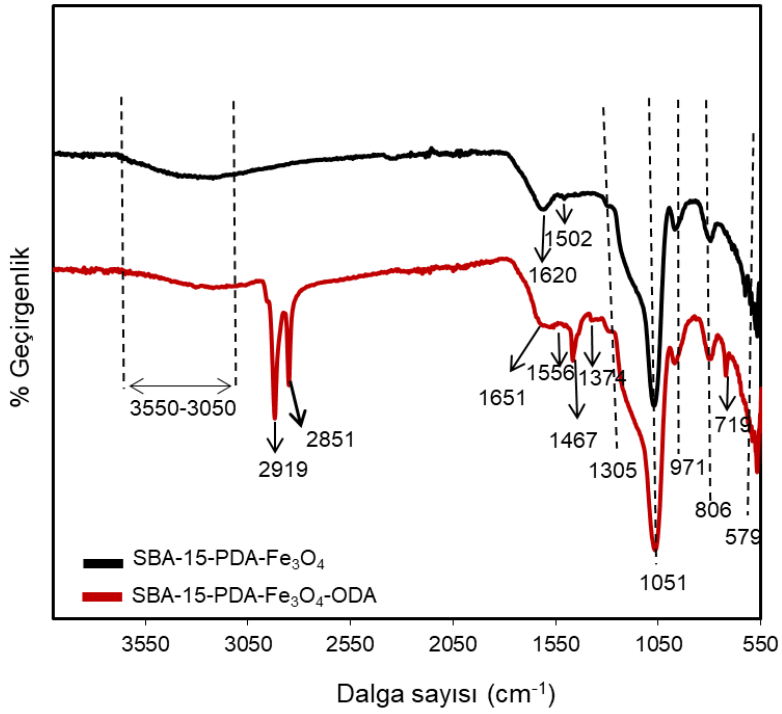
Şekil 4.32. Fe konsantrayonuna ilişkin AAS ile elde edilen kalibrasyon doğrusu

Tüm sonuçlar, SBA-15-Fe_3O_4-PDA nanokompozitinin Fe_3O_4 nanoparçacıklarının dispersiyonu ve dopaminin polimerizasyonu kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

4.6. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın Karakterizasyon Sonuçları

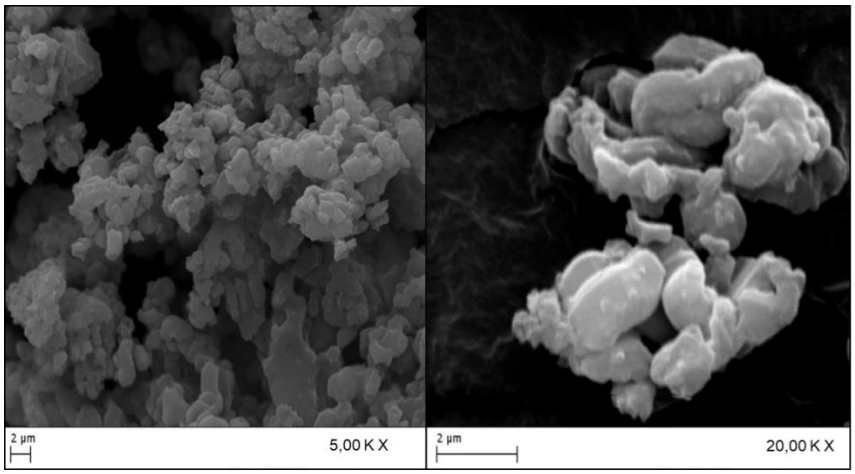
ODA modifikasyonundan sonra, nanokompozitin kimyasal yapısını incelemek için FT-IR analizi yapıldı. Şekil 4.33'te SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün FT-IR spekturumu ile karşılaştırıldığında SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın FT-IR spektrumunda benzen halkasındaki C−H deformasyon titreşimlerine atfedilen 719 cm^{-1}'de yeni bir pik ortaya çıktı (Wang ve ark. 2015). Ayrıca, 1651 cm^{-1}'de geniş bir pik gözlendi ve bu, PDA ve ODA arasındaki Schiff-bazıı reaksiyonu ile meydana gelen C=N'nin gerilme titreşimine karşılık gelir (Liu ve ark. 2015, Li ve ark. 2019, Li ve ark. 2020). Bununla birlikte,

C=O'ya ait olan 1467 cm^{-1}'deki keskin pik, PDA ve ODA arasında meydana gelen Schiff-bazıı reaksiyonunu desteklemiştir (Dan ve ark. 2019). Ayrıca, 1374, 2851 ve 2919 cm^{-1}'de ODA moleküllerine ait üç yeni pik gözlendi ve bunlar sırasıyla C−H'nin eğilme titreşimine, $-CH_2-$'deki C−H gerilme titreşimine ve $-CH_3-$'teki C−H gerilme titreşimine aittir (Wang ve ark. 2015, Liu ve ark. 2015, Kaang ve ark. 2018, Huang ve ark. 2020, Li ve ark. 2020, Yi ve ark. 2020). FT-IR sonucu SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinin yüzeyindeki PDA'nın fonksiyonel gruplarında ODA modifikasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar, SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip olduğunu belirtir.



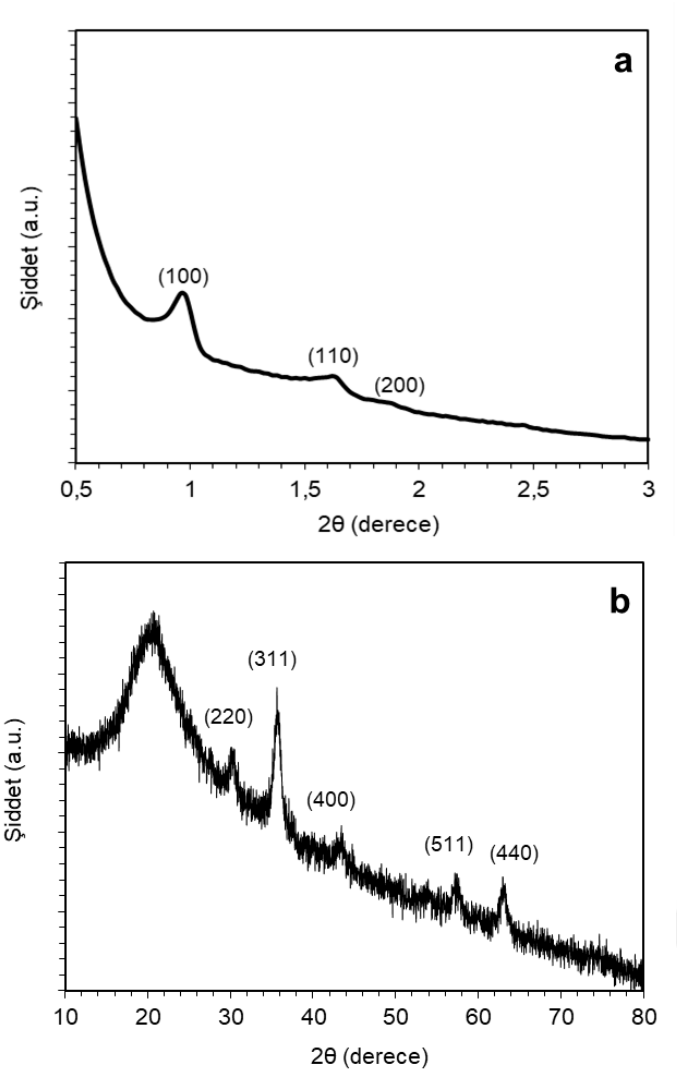
Şekil 4.33. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın FT-IR spektrumları

ODA modifiye edilmiş nanokompozitin yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri alındı. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın 5000 ve 20000 büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.34'te verilmektedir. Nanokompozitin yüzeyinin, yağı adsorbe etmek için yapılan modifikasyon işlemi sonucunda daha pürüzsüz ve yoğun olduğu görülmektedir (Sun ve ark. 2020). ODA ile modifiye edildikten sonra SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün yüzeyindeki PDA ile ODA'nın etkileşiminin hidrofobikliğe katkısı olacak şekilde yüzeyi düzenlediği yorumu yapılabilir (Li ve ark. 2020).



Şekil 4.34. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri

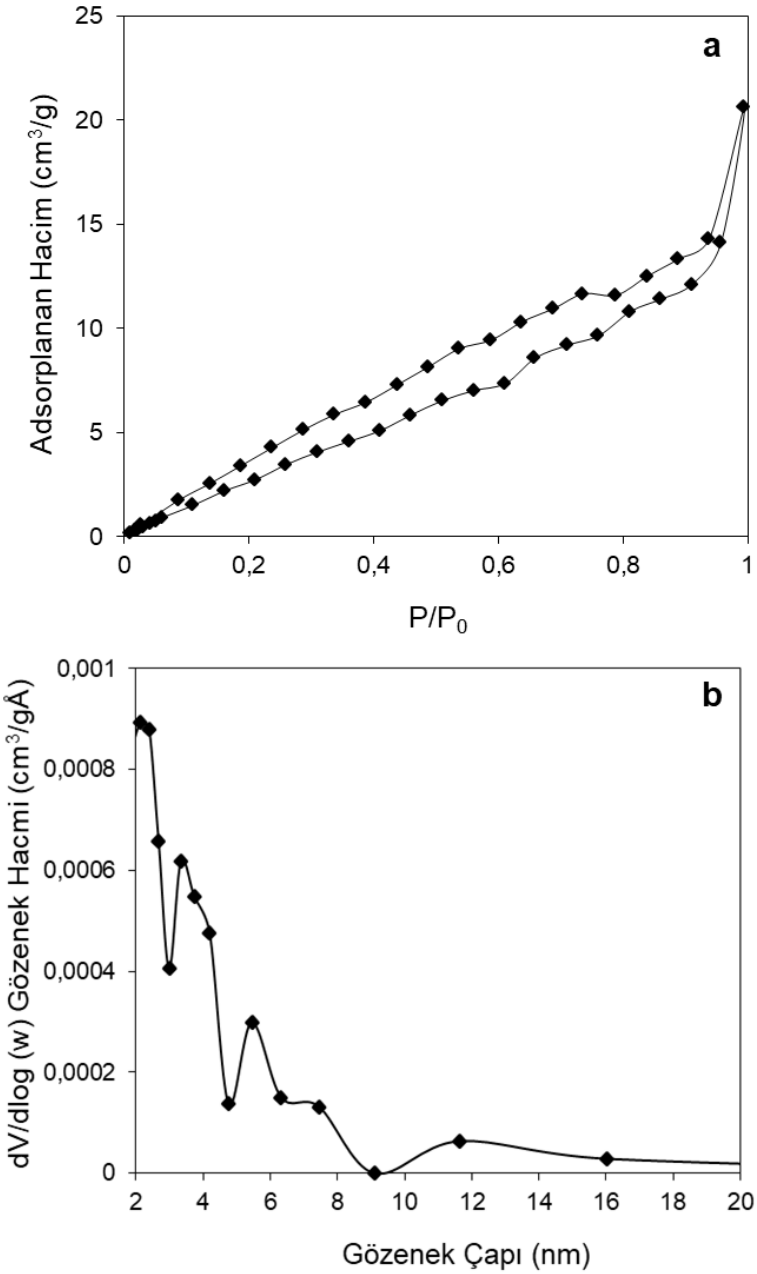
Nanokompozitin faz yapısının tayini için SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanokompozitinin dar açı ve geniş açı XRD analizleri yapıldı ve nanokompozite ait desenler Şekil 4.35a,b'de verilmektedir. ODA modifikasyonundan sonra mezogözenekli silikanın inorganik duvar yapısının bozulmadan kaldığını gösteren, 2D altıgen simetri olarak yorumlanabilen sırasıyla (100), (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen 2θ = 1,0º, 1,6º ve 1,8º civarında üç difraksiyon piki Şekil 4.35a'daki dar açılı XRD spektrumunda gözlenmiştir. Ancak, SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA'nın difraksiyon piklerinin şiddetinde SBA-15-Fe_3O_4-PDA'nınkine göre (bkz. Şekil 4.27a) azalma gözlenmiştir. Bu sonuç, modifikasyon sırasında ODA gruplarının SBA-15-Fe_3O_4-PDA'nın gözeneklerini doldurmasına atfedilirken, modifikasyon işleminin başarılı olduğunu desteklemiştir (Nguyen ve ark. 2021). SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanokompozitinin geniş açılı X-ışını difraksiyon desenleri Şekil 4.35b'de sunulmaktadır. Silikaya ait amorf pik ile manyetite ait (200), (311), (400), (511) ve (440) desenlerinin korunması, silikanın amorf doğasının ve Fe_3O_4'ün faz yapısının ODA modifikasyonundan etkilenmediğini göstermektedir (Abdi ve ark. 2019; Nicola ve ark. 2020).



Şekil 4.35. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozitin (a) dar açı X-ışını taraması ile (b) geniş açı X-ışını taraması ile elde edilen XRD desenleri

ODA modifikasyonundan sonra gözenekli yapının ve gözenek boyut dağılımının durumu sırasıyla N_2-adsorpsiyon/desorpsiyom izotermleri elde edilerek BET ve BJH yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 4.36a,b'de SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA'nın N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrisi gösterilmektedir. N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Şekil 4.36a), karakteristik tip IV izotermi sergileyerek, ODA modifikasyonunun mezogözenekli yapıyı bozmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA, birden fazla tepe noktalı gözenek boyut dağılımını gösteren (Şekil 4.36b) yarık şekilli gözeneklerin olduğu H3 tipi histeresiz döngüsü sergilemektedir (Şekil 4.36a). ODA modifikasyonundan sonra yüzey alanının 21,1 m^2 g^{-1} değerinde olduğu saptanarak yüzey alanının önemli ölçüde

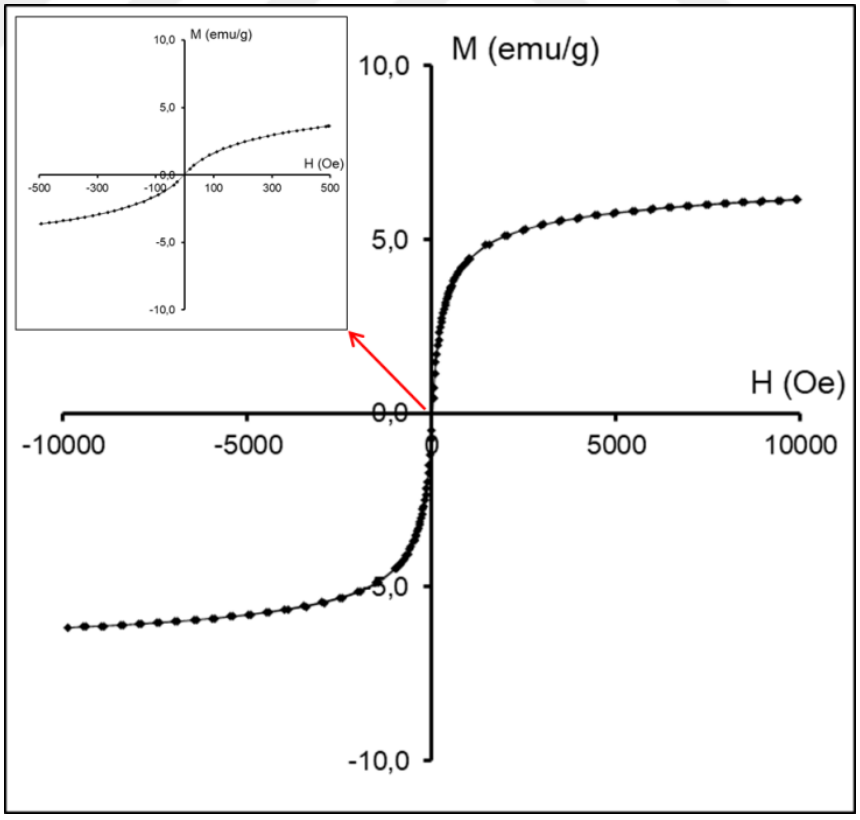
azaldığı gözlendi. Gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri sırasıyla 0,04 cm^3 g^{-1} ve 2,13 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ODA'nın mezogözenekli kanalları işgal ettiğini dolayısıyla başarılı yüzey modifikasyonunu doğruladı.



Şekil 4.36. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozitin (a) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyut dağılımı eğrisi

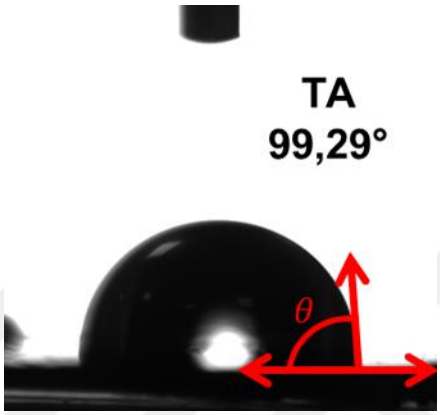
ODA modifikasyonunun nanokompozitin manyetik özelliklerine etkisi manyetik ölçümle elde edilen sonuçlarla değerlendirilmiştir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın oda

sıcaklığındaki manyetizasyon ölçümü süperparamanyetik özellik gösteren manyetizasyon eğrisi sergilemiştir (Şekil 4.37). Şekil 4.37'ye göre nanokompozitin sıfır koersiviteye sahip olması ve kalıcı manyetizasyon göstermemesi süperparamanyetik özelliği koruduğunu kanıtlamaktadır. Bu durum ODA modifikasyon sürecinde nanokompozit bünyesindeki Fe_3O_4 nanoparçacıklarının PDA kaplaması ile korunduğu yorumunun yapılmasına fırsat vermiştir. Bununla birlikte SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA'nın doyum manyetizasyonunun 6,16 emu g^{-1} değerinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç manyetizasyonun yüzey modifikasyonundan etkilendiğini göstermektedir. SBA-15-Fe_3O_4-PDA'nın 9,53 emu g^{-1} değerindeki manyetizasyon değerinin ODA modifikasyonundan sonra yaklaşık %35 oranında azalması, yüzey düzensizliğinin artması ve diyamanyetik katkı ile ilişkili olabilir (Thanikaivelan ve ark. 2012, Zandipak ve ark. 2020). Manyetizasyonda böyle bir düşüş olmasına rağmen, nanokompozitin deneyler sırasında bir mıknatıs ile sulu ortamdan ayrılabildiği ve mıknatıs ortamdan çekildiğinde hemen yeniden dağılabildiği gözlenmiştir. Bu da nanokompozitin kolay ayrılmasını, yenilenmesini ve tekrar kullanılmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.37. SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA nanokompozitinin manyetizayon eğrisi

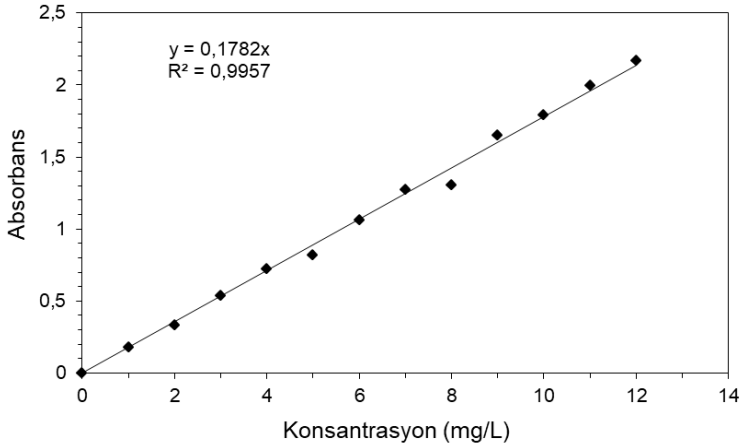
SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA'nın yüzey ıslanabilirliği, su temas açısı ile karakterize edildi. Şekil 4.38, SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA toz nanokompozitinden hazırlanan pelet üzerindeki bir su damlasının şeklini göstermektedir ve bu durumda su temas açısı (water contact angle, WCA) yaklaşık 99,29º değerinde ölçülmüştür. Bu sonuç malzemenin hidrofobik özellik kazandığını ve ODA modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini desteklemektedir.



Şekil 4.38. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın su temas açısı testi görüntüsü

4.7. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile MG Boyar Madde Adsorpsiyon Çalışmaları

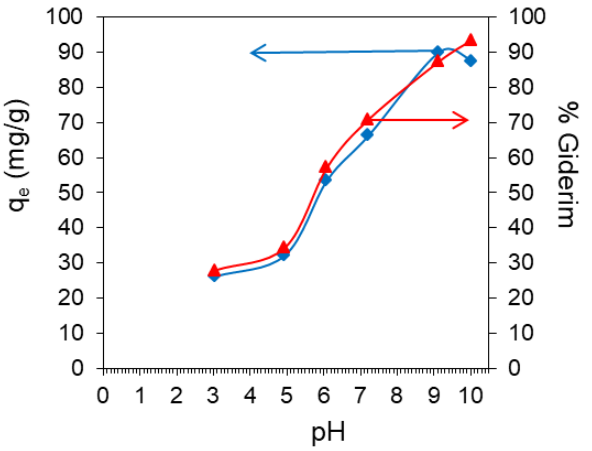
Sentezlenen SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti, MG boyar madde adsorpsiyonunun araştırılması için adsorbent olarak kullanıldı. Optimum adsorpsiyon koşullarına karar vermek için öncelikle başlangıç pH'ı, başlangıç MG derişimi, adsorbent dozajı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırıldı. Bu malzeme ile adsorbe edilen MG için absorbans ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi veren kalibrasyon grafiği Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39. Absorbans-konsantrasyon ilişkisini veren kalibrasyon grafiği

pH etkisi

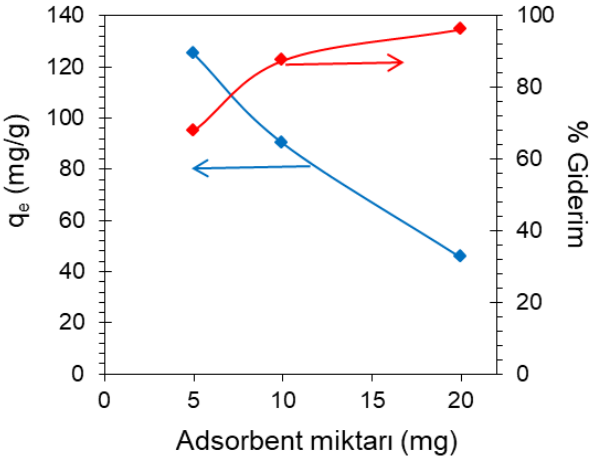
Organik boya çözeltisinin başlangıç pH'ı, adsorbent malzemenin yüzeyindeki adsorpsiyonu etkileyebilir. Bu çalışmada, MG'nin SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerine adsorpsiyonu, Şekil 4.40'ta gösterildiği gibi pH 3 - 10 aralığında araştırıldı. pH etkisi çalışmaları 10 mg adsorbent ile 10 mg L^{-1} başlangıç derişimindeki MG boyar madde çözeltisinde 120 dk'da tamamlanmıştır. pH 3,05'te adsorpsiyon kapasitesi 27,90 mg g^{-1} değerine sahip iken artan pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. MG'nin doğal pH'ında (pH 4,94) adsorpsiyon kapasitesi 34,30 mg g^{-1}'dan, pH 10,05'te 93,60 mg g^{-1}'a yükselmiştir. pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artması zayıf etkileşimlerin yanında elektrostatik etkileşimlerin de etkin olduğunun göstergesidir. Ek olarak, pH yükseldikçe yüzde giderim kapasite ile orantılı olarak artmıştır. Bununla birlikte pH 9'dan sonra yüzde giderim değerlerinde az da olsa bir azalış gözlenmiştir (Şekil 4.40). Boya çözeltisinin pH değeri 9'a ayarlanıp adsorpsiyon çalışması gerçekleştirildiğinde % 87,45 oranında boya giderimi sağlanırken adsorbentin MG için adsorpsiyon kapasitesi 90,10 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, MG adsorpsiyon çalışmaları hazırlanan çözeltilerin pH değeri 9'a ayarlanarak gerçekleştirildi.



Şekil 4.40. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi

Adsorbent miktarı etkisi

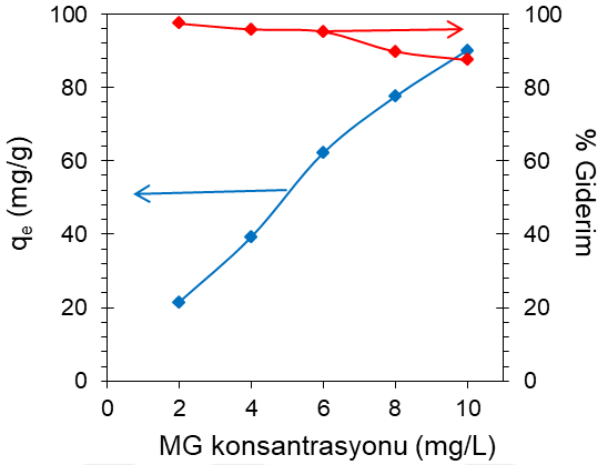
Şekil 4.41, adsorbent olarak kullanılan SBA-15-PDA-Fe_3O_4 manyetik nanokompozit miktarının, 10 mg L^{-1} MG derişiminde pH'ı 9'a ayarlanmış 100 mL boya çözeltisinde çalışıldığında adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg g^{-1}) ve yüzde giderim üzerindeki etkisini temsil eder. Adsorbent miktarı 5 mg'dan 20 mg'a arttırıldığında kapasite 125,08 mg g^{-1}'dan 45,41 mg g^{-1}'a düşmüştür. Öte yandan, MG boyar maddenin SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile giderim yüzdesi, adsorbent miktarı 5 mg'dan 20 mg'a arttırıldığında % 67,3'ten % 96,14'e yükselmiştir. Bu durum, adsorbent miktarı arttıkça mevcut adsorpsiyon bölgelerindeki artışla açıklanabilir. Elde edilen sonuçlara göre bundan sonraki deneysel çalışmalara 10 mg adsorbent miktarı ile devam etmeye karar verilmiştir.



Şekil 4.41. Adsorpsiyon üzerine adsorbent miktarının etkisi

Başlangıç konsantrasyonu etkisi

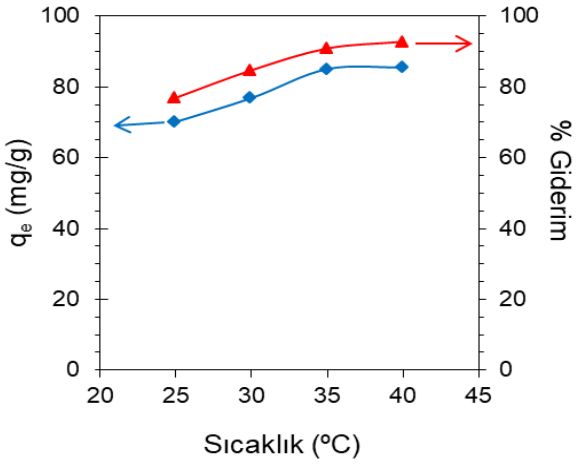
Şekil 4.42, başlangıçtaki MG konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg g^{-1}) ve yüzde giderim üzerindeki etkisini göstermektedir. Adsorpsiyon, oda sıcaklığında 10 mg SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit ile 100 mL farklı başlangıç derişimli MG çözeltileri (2 - 10 mg L^{-1}) pH 9'a ayarlanarak 6 saat boyunca gerçekleştirildi. MG başlangıç derişimi 2 mg L^{-1}'den 10 mg L^{-1}'ye arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesinin 21,45 mg g^{-1}'dan 90,10 mg g^{-1}'a yükseldiği bulunmuştur.



Şekil 4.42. Adsorpsiyon üzerine MG başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Sıcaklık etkisi

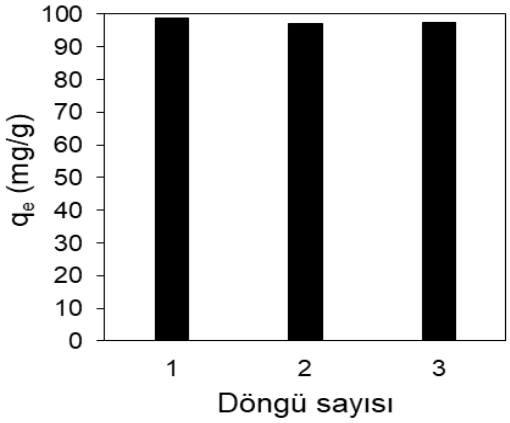
SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile MG adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi Şekil 4.43'te gösterilmektedir. Sıcaklık etkisi 10 mg adsorbent ile pH değeri 9'a ayarlanmış 10 mg L^{-1} MG çözeltisinde 6 saatlik denge süresinde değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim değerleri sistemin sıcaklığının 25 - 40 ºC aralığında artmasıyla paralel olarak artmıştır. Bu durum SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerine MG adsorpsiyonunun endotermik olduğunu düşündürmektedir. Bunun nedeni, daha yüksek sıcaklıkta MG moleküllerinin difüzyon hızının artması ve daha fazla molekülün SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün aktif adsorpsiyon bölgeleri ile etkileşime girebilmesi gerçeğine bağlanabilir (Wang ve ark. 2018).



Şekil 4.43. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi

Tekrar kullanım

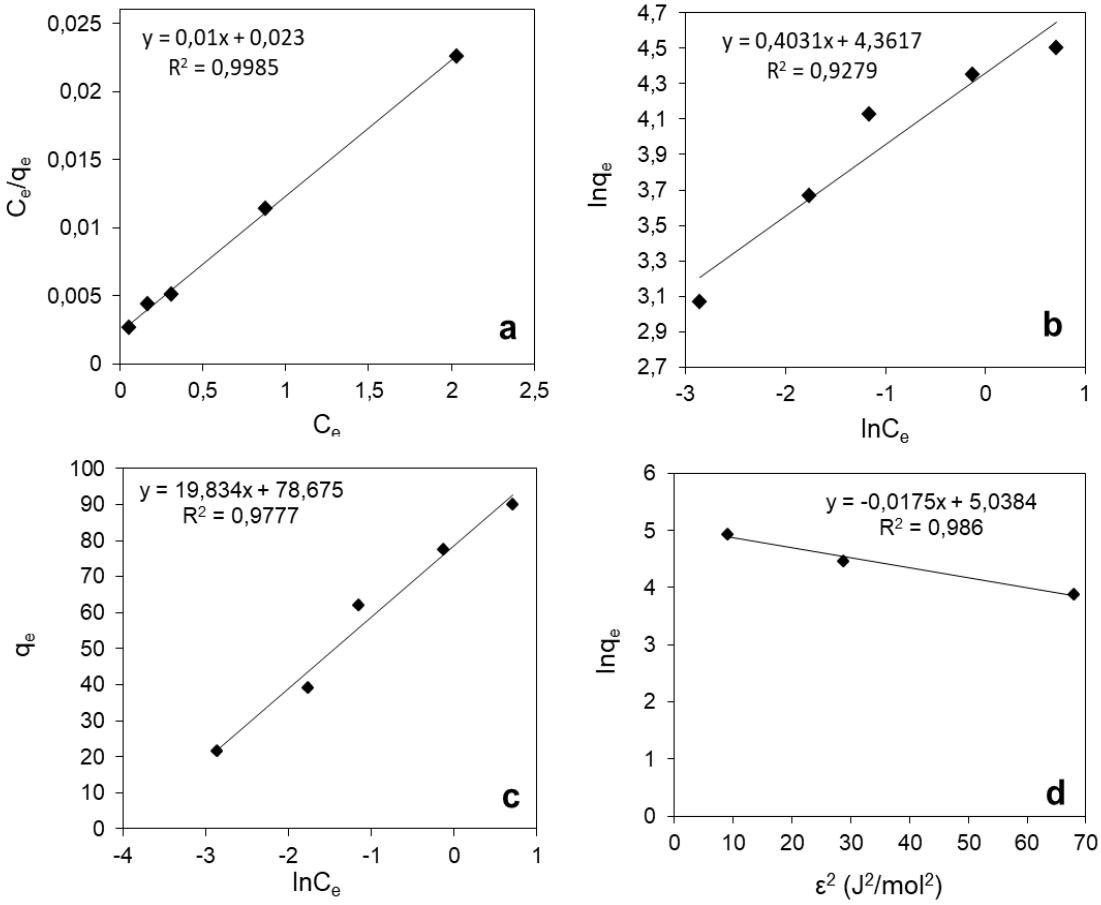
Manyetik mezogözenekli nanokompozit SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün yeniden kullanılabilirliği üç döngü için değerlendirildi ve pH değeri 9'a ayarlanmış 10 mg L^{-1} MG çözeltisi içinde 10 mg adsorbent kullanılarak 24 saat boyunca adsorpsiyon gerçekleştirildi. Etanol ile desorpsiyon ve rejenerasyon sağlandı. Şekil 4.44'te görüldüğü gibi, kapasitedeki küçük düşüşler kısmen desorpsiyon ve yıkama işlemi sırasında adsorbent kaybına bağlı olabilir. Bununla birlikte, bu sonuçlar adsorbentin stabil kalabileceğini göstermektedir. Kapasite üç döngü için kısmen azalsa da kullanım kolaylığı, basit desorpsiyon işlemi, yeniden kullanılabilirliği ve adsorpsiyon sırasında çevre dostu olması nedeniyle SBA-15-PDA-Fe_3O_4 pratik kullanımlar için iyi performans göstermektedir.



Şekil 4.44. MG boyar madde adsorpsiyonu için SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün tekrar kullanımı

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları

SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti üzerinde MG boyar madde adsorpsiyonunu araştırmak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich olmak üzere dört adsorpsiyon izotermi uygulandı. Şekil 4.45 (a, b, c ve d), sırasıyla Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin uygulanmasıyla ortaya çıkan sonuçları göstermektedir.



Şekil 4.45. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit ile MG boyar madde adsorpsiyonu için **a**) Langmuir, **b**) Freundlich, **c**) Temkin ve **d**) Dubinin-Radushkevich izotermlerinin lineer formları

Uygulanan lineer izotermlerden elde edilen denklemlerden hesaplanan sabitlerin ve korelasyon katsayılarının (R^2) değerleri Çizelge 4.4'te listelenmiştir. Sonuçlara göre, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerinde MG adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olmakla birlikte Temkin izoterminin R^2 değerinin de yeterince yüksek olmasından adsorbente homojen tutunmanın yanısıra çok katmanlı tutunmanın da gerçekleştiği aktif

bölgelerin var olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimi ifade eden Langmuir izoterm sabiti K_L kullanılarak SBA-15-PDA-Fe_3O_4 için 2, 4, 6, 8 ve 10 mg L^{-1}'lik bir başlangıç MG boyar madde konsantrasyonunda R_L değerleri sırasıyla 0,51, 0,36, 0,26, 0,21 ve 0,17 olarak hesaplanmıştır. 0 - 1 aralığında kalan bu değerler adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir (Hajialigol ve Masoum 2019, Mashkoor ve Nasar 2019). Freundlich izoterm sabitlerinden heterojenlik, adsorpsiyonun elverişliliği ve niteliği hakkında bilgi veren n sabitinin değeri 2,481 olup sıfırdan uzak ve 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde fiziksel ve elverişli olduğunu göstererek Langmuir izotermini desteklemektedir.

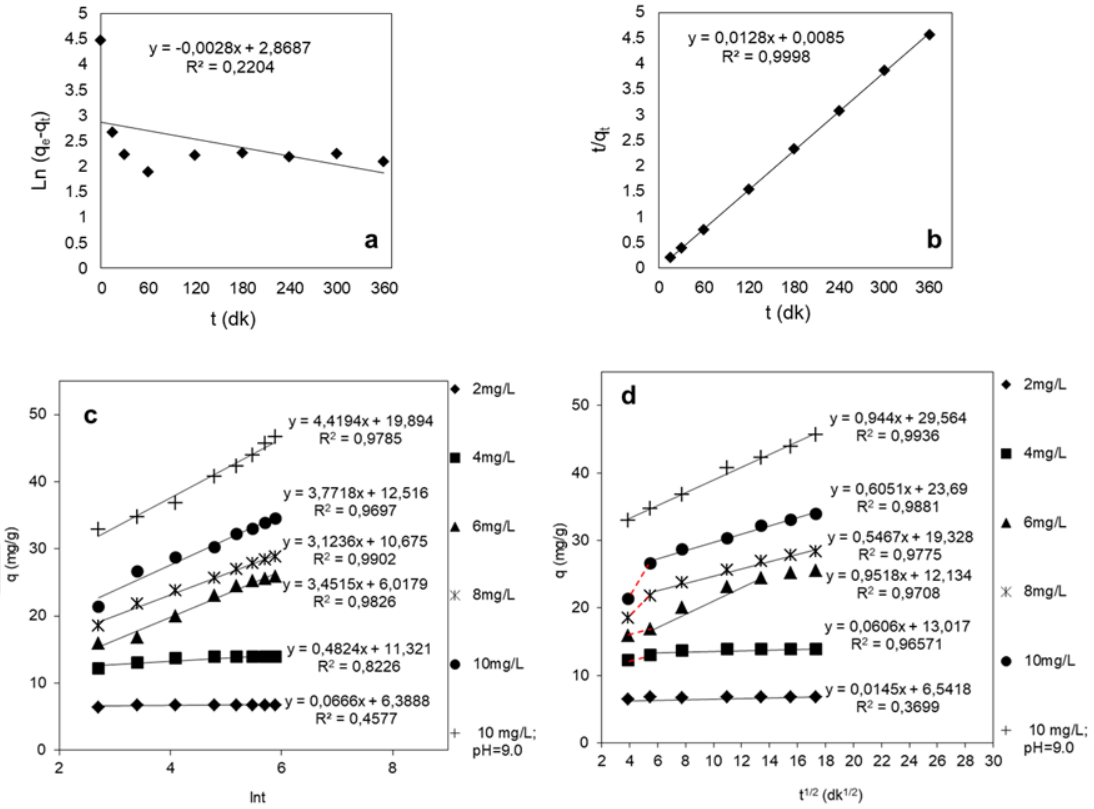
Bu çalışmada Dubinin-Radushkevich izoterminin uygulanmasıyla elde edilen sabit kullanılarak hesaplanan ortalama serbest enerji 5,345 kJ mol^{-1} değerinde bulunmuştur. Bu sonuç, adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir ve Freundlich sabiti değeriyle yapılan yorumu desteklemektedir (Wang ve Guo 2020, Wu 2006).

Çizelge 4.4. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich modellerinin izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

İzotermler	**İzoterm Sabitleri**	**Korelasyon katsayıları (R^2)**
Langmuir	**K_L (L mg^{-1})** 0,435 **q_m (mg g^{-1})** 100,0	0,9985
Freundlich	**K_F ($L^{1/n}$ $mg^{1-1/n}$ g^{-1})** 78,39 **n** 2,481	0,9279
Temkin	**A (L g^{-1})** 52,8086 **b (J mol^{-1})** 124,9783	0.9777
Dubinin-Radushkevich	**K_{D-R} (mol^2 kJ^{-2})** 0,0175 **q_m (mg g^{-1})** 154,223	0,9860

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ve adsorpsiyon mekanizması

Boya adsorpsiyonunun verimliliğini değerlendirmek ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için, yalancı (pseudo) birinci mertebe, yalancı (pseudo) ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri çalışıldı (Şekil 4.46a-d). Modellere ait kinetik parametreler hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.5'te verildi. Kinetik çalışmalar 10 mg adorbent kullanılarak 10 mg L^{-1} MG çözeltisi pH'9 a ayarlanarak çalışılmıştır. Deneysel veriler, yalancı birinci mertebe için Eşitlik (2.47), yalancı ikinci mertebe için Eşitlik (2.50), Elovich için Eşitlik (2.53) ve parçacık içi difüzyon için Eşitlik (2.54) (bkz. 2.10.2. Adsorpsiyon Kinetiği) denklemleri kullanılarak kinetik modellere ilişkin parametreler hesaplanmıştır. Kinetik modeller (Şekil 4.46) ve ilgili parametreler (Çizelge 4.5) incelendikten sonra, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit adsorbenti ile MG adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe (Şekil 4.46b) ve Elovich modellerinin (Şekil 4.46c), yalancı birinci mertebe modele kıyasla daha yüksek R^2 değerleri ile daha iyi bir uyum sağladığı bulundu (Choudhary ve ark. 2020, Silva ve ark. 2015). Genel olarak, yalancı ikinci mertebe ve Elovich modeli kimyasal adsorpsiyonu tanımlar. Daha spesifik olarak, yalancı ikinci mertebe model, kovalent kuvvetler ve iyon değişimi olarak adsorbat ve adsorbent arasındaki elektronların paylaşımı/değişimi yoluyla değerlik yüklerinin katılımını temsil ederken, Elovich modeli heterojen bir yüzeye sahip bir adsorbent üzerindeki kimyasal adsorpsiyon kinetiğini açıklar (Choudhary ve ark. 2020). Sonuçlar, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'te PDA kaplamasının heterojen yüzey oluşturmuş olması ve nanokompozitin yüzeyinde PDA'ya ait fonksiyonel gruplar ile SBA-15'e ait serbest silanol grupları sayesinde kovalent kuvvetler ve iyon değişimi ile kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebileceğini göstermektedir. Bunun yanında, yalancı ikinci mertebe denkleminden hesaplanan adorpsiyon kapasite değeri 78,125 mg g^{-1}'ın deneysel elde edilen adsorpsiyon kapasite değeri 78,836 mg g^{-1}'a oldukça yakın olması adsorpsiyonun kimyasal gerçekleşme olasılığını desteklemektedir (Wang ve ark. 2018). pH 9'da 10 mg L^{-1} MG çözeltisi için q_t'ye karşı $t^{1/2}$'nin grafiği, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile MG arasındaki elektrostatik etkileşim ile sınır tabakası boyunca hızlandırılmış film difüzyonu olduğu düşünülen bir lineer bölge gösterdi (Şekil 4.46d).



Şekil 4.46. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit üzerine MG adsorpsiyonu için kinetik modeller, **a**) yalancı (pseudo) birinci mertebe, **b**) yalancı (pseudo) ikinci mertebe**, c**) Elovich ve **d**) parçacık içi difüzyon

Çizelge 4.5. Yalancı (pseudo) birinci mertebe, yalancı (pseudo) ikinci mertebe, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları (20 mg adsorbent, 10 mg L^{-1} MG, pH 9, 6 saat)

Kinetik Modelleri	**Kinetik Modellerin Sabitleri**		**Korelasyon katsayıları (R^2)**
Yalancı (pseudo) birinci mertebe	**k_1(dk^{-1})**	**q_m(mg g^{-1})**	0,2204
	0,0028	17,614	
Yalancı (pseudo) ikinci mertebe	**k_2 (g mg^{-1} dk)**	**q_m(mg g^{-1})**	0,9998
	0,0193	78,125	
Elovich	**β (g mg^{-1})**	**α(mg g^{-1} dk^{-1})**	0.9785
	0,226	398,425	
Parçacık içi difüzyon	**k_P (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)**	**C**	0,9936
	0,944	29,564	

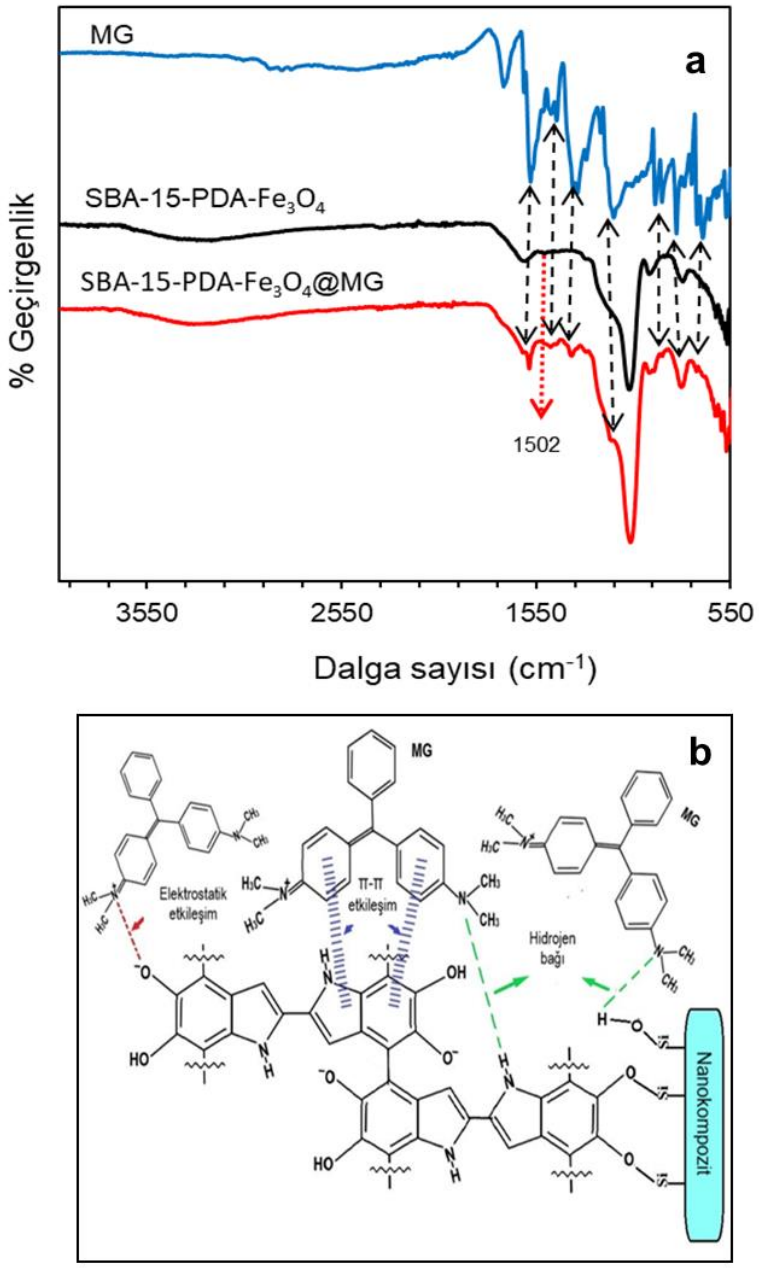
Bununla birlikte, MG ile SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimi daha iyi açıklayabilmek için Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri farklı başlangıç konsantrasyonunda ve kendi pH'ındaki MG çözetilerine uygulanarak incelenmiştir (Şekil 4.46c,d ve Çigelge 4.6). Şekil 4.46c'de görüldüğü gibi MG boyar madde çözeltisinin kendi pH'ında çalışıldığında Elovich için en iyi lineer ilişki 8 mg L^{-1} konsantrasyonda elde edilmiş olsa da 6 mg L^{-1} ve 10 mg L^{-1} konsantrasyonlarında da iyi lineer ilişki elde edilmiştir. Bu konsantrasyonlarda, kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi daha olasıdır. Boyanın konsantrasyonuna bağlı olarak çözelti pH'ı da değiştiği için adorpsiyonun niteliğini etkilediği bu sonuçlarla desteklenebilmektedir. Çizelge 4.6'da, düşük MG konsantrasyonundaki (2 mg L^{-1} ve 4 mg L^{-1}) R^2 değerlerine bakıldığında Elovich için bir uyumdan söz edilemez ve bu konsantrasyonda kimyasal adsorpsiyondan bahsetmek doğru olmayabilir. 6 mg L^{-1} konsantrasyonda çalışıldığında başlangıç adsorpsiyon hızı (α) 0,290 mg g^{-1} dk^{-1} değerinde iken 8 mg L^{-1} konsantrasyonda α 0,320 mg g^{-1} dk^{-1} degerine yükselmiştir. Bununla birlikte 10 mg L^{-1} konsantrasyonda çalışıldığında 0,265 mg g^{-1} dk^{-1} değerine düşmüştür. Desorpsiyon sabiti (β) için de konsantrasyona bağlı bir değişim olmakla birlikte paralel bir değişim gözlenmemiştir (Çizelge 4.6). Bu sonuçlara göre, sentezlenen adsorbentin yapısının heterojen aktif bölgeler içerdiği ve MG boyar maddenin çözünme doğasına ilişkin adsorpsiyonun niteliğini etkilediği yorumu yapılabilir. Şekil 4.46d'deki sonuçlar, çoklu mekanizmanın hakim olduğunu öne süren MG çözeltisinin doğal pH'ında SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerine MG adsorpsiyonu için orijinden geçmeyen farklı lineer bölgelerin olduğunu göstermiştir. Başlangıçtaki daha dik eğim, indol, katekol, hidroksil gibi SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün yüzey grupları ile MG iminyum katyonları arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim tarafından arttırılan sınır tabakası boyunca hızlandırılmış film difüzyonundan kaynaklanabilir. İkinci bölge, MG'nin SBA-15-PDA-Fe_3O_4 iç yüzeyine parçacık içi difüzyonuna atfedilir ve doğal pH'ta 6, 8 ve 10 mg L^{-1} MG boyar madde çözeltileri için hız kontrol adımıdır. MG adsorpsiyonunun, daha düşük konsantrasyonlarda ilk 30 dakikada film difüzyonu ile tamamlandığı Şekil 4.46d'de görülmektedir. Çizelge 4.6'da verildiği gibi, MG çözeltisinin doğal pH'ında 6 mg L^{-1} MG çözeltisi konsantrasyonunda parçacık içi difüzyon hızı sabiti en yüksek değere ulaşmıştır. MG çözeltisinin pH'ı, MG konsantrasyonu ile değişmekte, böylece SBA-15-PDA-Fe_3O_4 yüzeyine difüzyonu

etkilemektedir. Bu sonuç, yüksek MG difüzyonu direnci ve yüksek konsantrasyon nedeniyle MG molekülleri arasındaki itici etkileşimlere atfedilebilir (Ojediran ve ark. 2020). Ayrıca pH 9'da 10 mg L^{-1} MG çözeltisi için hız sabiti en yüksek değerine ulaşmıştır (bkz. Çizelge 4.5). MG konsantrasyonu arttıkça sınır tabaka kalınlığı sabiti (C) artmıştır, bu da daha yüksek MG konsantrasyonlarında pH'a bağlı olarak elektrostatik etkileşim yoluyla SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerine daha yüksek adsorpsiyon olduğunu gösterir.

Çizelge 4.6. Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin parametreleri ve korelasyon katsayıları (10 mg adsorbent, çözeltinin kendi pH'ı, 6 saat)

MG (mg L^{-1})	**Elovich**		**Parçacık içi difüzyon**		**Korelasyon katsayıları (R^2)**	
	β(g mg^{-1})	**α(mg g^{-1} dk)**	**k_p (mg g^{-1} $dk^{0.5}$)**	**C**	Elovich	Parçacık içi difüzyon
2	$3{,}05x10^{40}$	15,015	0,014	6,5418	0,4577	0,3699
4	$7{,}51x10^{9}$	2,073	0,061	13,017	0,8226	0,6517
6	19,73	0,290	0,952	12,134	0,9826	0,9708
8	258,92	0,320	0,547	19,328	0,9902	0,9775
10	115,017	0,265	0,605	23,690	0,9697	0,9881

Şekil 4.47a'da, SBA-15-PDA-Fe_3O_4@MG'nin FT-IR spektrumunda görülen MG'ye ait karakteristik pikler dikkate alındığında, MG'nin SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile etkileşime girdiği açıkça görülmektedir. Aromatik halka titreşimiyle ilgili pikin (1502 cm^{-1}) sinyal şiddeti azalmıştır (kırmızı okla gösterilmiştir), bu da SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve MG arasında π-π etkileşimi olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca SBA-15-PDA-Fe_3O_4 yüzeyindeki hidroksil ve indol grupları, MG'nin azot atomu ile yüzey hidrojen bağlarının oluşmasını sağlayabilir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün negatif yüklü katekol grupları ile MG iminyum katyonları arasındaki elektrostatik etkileşim, daha yüksek pH'ta baskın olarak oluşabilir. Bu sonuçlar, sentezlenen manyetik nanokompozit adsorbentin yapısından dolayı adsorpsiyon sürecinde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun birlikte etkili olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon mekanizması için olası etkileşimler Şekil 4.47b'de gösterilmiştir.

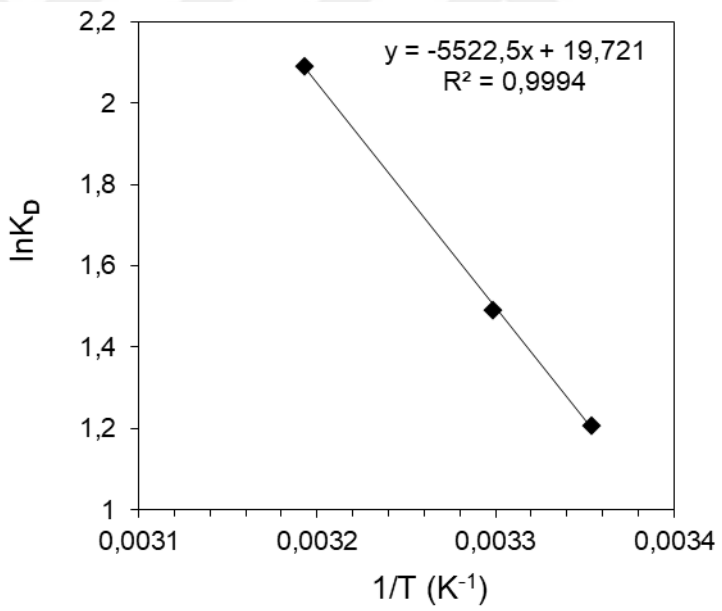


Şekil 4.47. (a) MG, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4@MG'nin FT-IR spektrumları, (b) SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ve MG arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi

Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin doğasını anlamak için termodinamik parametreler Şekil 4.48'de verilen 1/T'nin ln K_D'ye karşı grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından yani van't Hoff eşitliğinden (Eşitlik (2.58)) (bkz. 2.10.3. Adsorpsiyon Termodinamiği) elde

edilmiştir ve hesaplanan termodinamik büyüklükler Çizelge 4.7'de verilmiştir. Pozitif bir ΔH^o (45,91 kJ mol^{-1}), MG boyar maddenin SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit üzerine adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. Pozitif ΔS^o değeri (163,96 J mol^{-1}), MG'nin adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı arayüzünde düzensizliğin arttığını gösterir, bu da SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün çözeltideki MG iyonlarına afinitesini göstermektedir. Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmesi, negatif ΔG^o değerleri ile doğrulandı, ancak pozitif ve büyük ΔH^o değeri ile adsorpsiyonda hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği şeklinde yorumlandı. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ΔG^o mutlak değerinin arttığı ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit üzerine adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha uygun olduğu bulunmuştur (Bai ve ark.2017). Ancak yüksek sıcaklıkta kendiliğindenliğin arttığı sonucuna varılsa da pratikte sıcaklık artışı ile buharlaşmanın artması adsorpsiyon koşullarının stabilizasyonunu zorlaştırmaktadır.



Şekil 4.48. MG adsorpsiyonu için van't Hoff uygulanması

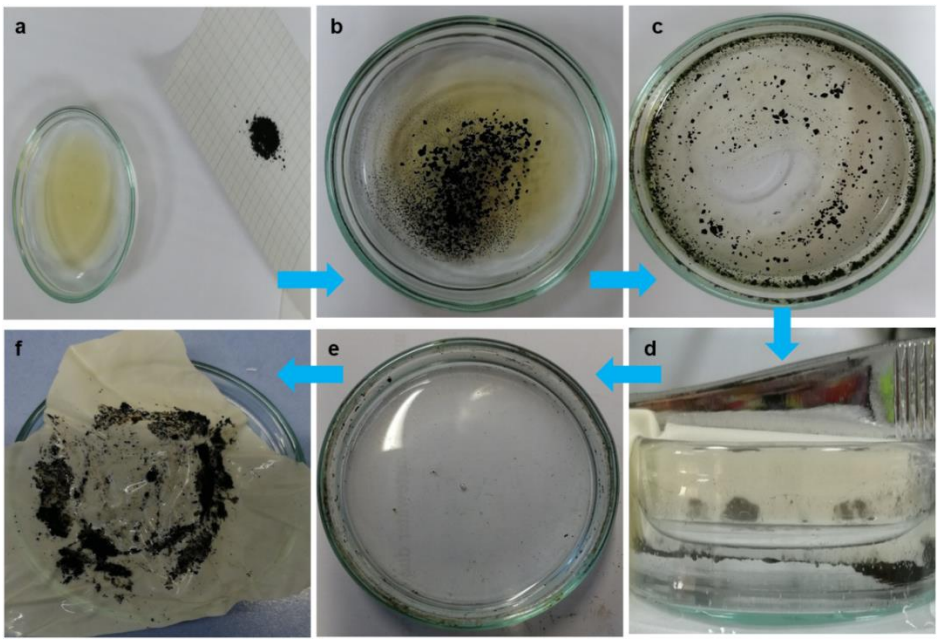
Çizelge 4.7. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozit ile MG adsorpsiyonu için termodinamik parametreler ve farklı sıcaklıklardaki serbest enerji değişimi

ΔG° (kj mol^{-1})			**ΔH° (kj mol^{-1})**	**ΔS° (j mol^{-1} K^{-1})**
299,85 K	303,75 K	308,65 K	45,91	163,96
−2,97	−3,79	−5,43		

Elde edilen tüm veriler neticesinde, Post-sentez yöntemiyle hazırlanan çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit adsorbent olarak kullanıldığında, yapısında bulunan birden fazla fonksiyonel grup ve gözenekli yapısı sayesinde adsorpsiyon sürecinde aynı kirleticinin hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyonuna olanak sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.8. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile Yağ Giderim Çalışması

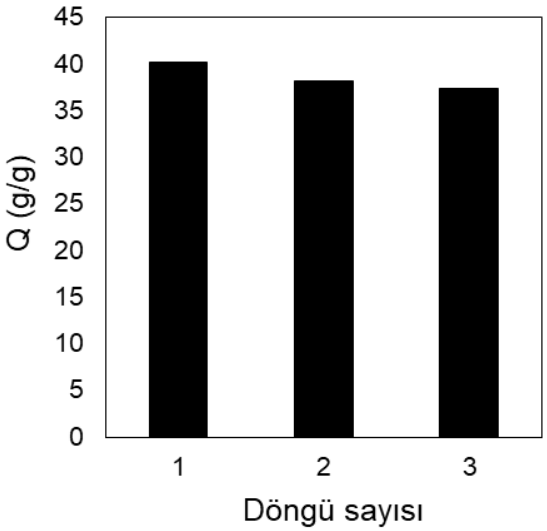
SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın adsorpsiyon kapasitesini incelemek için su yüzeyinden motor yağının uzaklaştırılması deneyi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.49a-f). Şekil 4.49b'de gösterildiği gibi, nanokompozitin yağ molekülleri ile etkileşime girdiği ve hidrofobikliği nedeniyle suyla etkileşime girmediği gözlendi. 2 saat sonra yağ kütlesinin SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA tarafından adsorbe edildiği ve nanokompozit ile birlikte su yüzeyinde dağıldığı görüldü (Şekil 4.49c). Yağ adsorbe edilmiş nanokompozit, dış bir manyetik alan uygulanarak ayrıldı (Şekil 4.49d). Şekil 4.49e ve f, sırasıyla yağdan arındırılmış su ve yağ adsorbe edilmiş nanokompoziti göstermektedir. Su yüzeyinden motor yağı adsorpsiyonunda kapasite Eşitlik (3.2) ile (bkz. 3.2.1. One-pot sentez) 40,28 g g^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu değer, adsorbentin kendi miktarının yaklaşık 40 katı kadar yağı adsorbe edebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.49. Motor yağının, modifiye edilmiş çok işlevli manyetik mezogözenekli nanokompozit SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile su yüzeyinden uzaklaştırılması

Tekrar kullanım

Motor yağının su yüzeyinden uzaklaştırılmasında SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA kullanıldıktan sonra üç döngü için rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır (Şekil 4.50). Adsorpsiyon işlemlerinden sonra nanokompozit önce bir miktar hekzan ile yıkanmış, daha sonra etanol ile yıkanıp vakumlu etüvde 70ºC'de bir gün kurutularak rejenerasyon sağlanmıştır. Motor yağı giderim kapasitesi, analitik terazide kütle ölçümü ile takip edilmiştir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın kapasitesi üç döngü sonunda 40,28 g g^{-1}'dan 37,43 g g^{-1}'a düşmüştür.

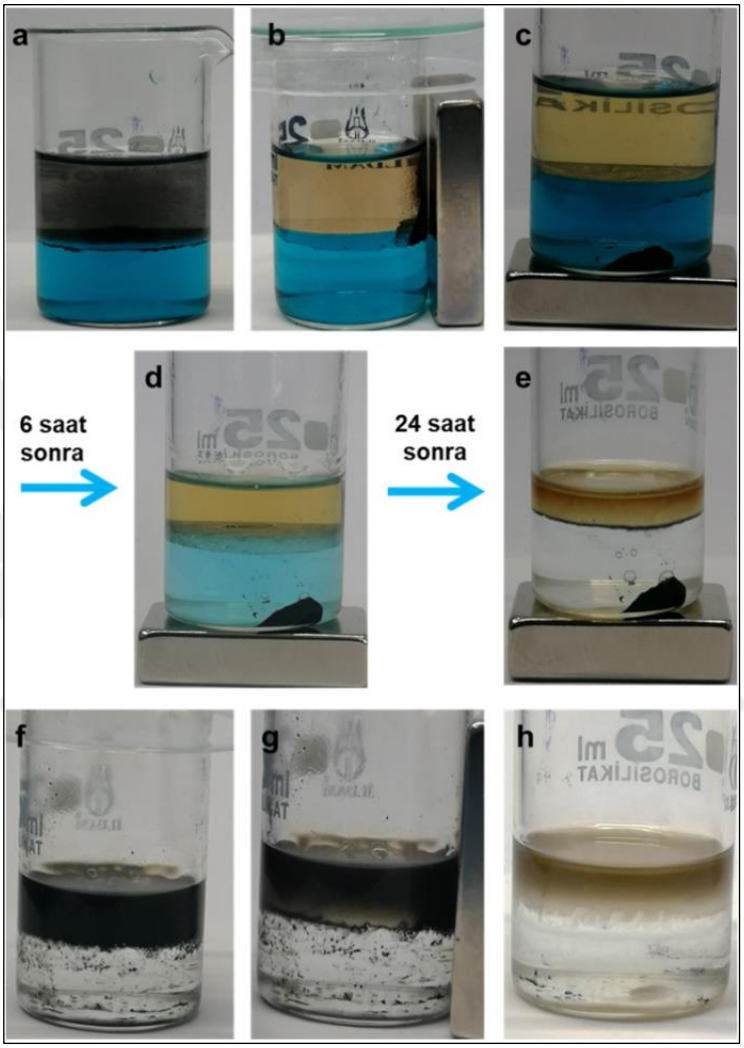


Şekil 4.50. Motor yağı için SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın tekrar kullanımı

4.9. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile Boya ve Yağın Birlikte Giderimi

Şekil 4.51'deki optik görüntüler, SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozit adsorbent ile MG boyar madde ve motor yağının gideriminin aynı süreçte gerçekleştirildiğini göstermektedir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA, motor yağının bulunduğu hekzan fazında dağıltıldığında, adsorbent MG boyar madde bulunan sulu fazla geçmemiştir (Şekil 4.51a). Şekil 4.51b'de, mıknatıs yardımıyla dış bir manyetik alan uygulandığında nanokompozit parçacıklar beherin çeperine alındığında, yağ bulunan hekzan fazı ile MG boyar madde bulunan su fazı sınırında parçacıkların sulu faz ile etkileşime girmediği daha net gözlemlenmiştir. Şekil 4.51c'de, dış manyetik alan kuvvetiyle nanokompozit parçacıkların su fazına geçişi zorlanmış ve beherin tabanına sabitlenerek MG boyar madde adsorpsiyonunu gözlemlemek üzere beklemeye bırakılmıştır. 6 saat sonra MG

boyar madde adsorpsiyonunun takibi için, Eşitlik (3.3) (bkz. 3.2.2. Post sentez) kullanılarak yüzde giderim % 86,23 olarak belirlenmiş ve optik görüntüsü kamera aracılığıyla kaydedilmiştir (Şekil 4.51d).



Şekil 4.51a-h. SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile MG boyar madde ve motor yağı kirleticilerinin aynı süreçte giderilmesi

Maksimum giderim için en fazla 24 saat bekletilerek adsorpsiyon devam ettirilmiş ve adsorpsiyonun tamamlandığı düşünüldüğünde Şekil 4.51e'de gösterildiği gibi optik görüntüsü kaydedilip, boya giderilmiş suyun absorbansı ölçülmüş ve yüzde giderim % 99,20 olarak hesaplanarak MG boyar maddenin neredeyse tamamının giderildiği saptanmıştır. MG boyar madde gideriminden sonra, mıknatıs uzaklaştırılıp dış manyetik alan kaldırıldığında MG adsorbe olmuş SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozit

(SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA@MG) parçacıkları motor yağı bulunan hekzan fazına yönlendirilip dağıtılmıştır (Şekil 4.51f) ve 2 saat sonra mıknatıs ile nanoparçacıklar beherin çeperine toplanıp hekzan fazından çıkarılarak (Şekil 4.51g, h) yağ adorbe olmuş nanoparçacıkların tartımı alınmıştır. Yağ adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik (3.2) (bkz. 3.2.1. One-pot sentez) kullanılarak 9,24 g g^{-1} değerinde hesaplanmıştır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Sentezlenen Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitlerinin matris, takviye ve fonksiyonelleştirme elemanları aynı olmasına rağmen sentez yöntemlerindeki farklılık malzemelerin karakterizasyon ve adsorpsiyon sonuçlarına yansımıştır. Nanokompozit malzemelerin FT-IR, XRD, N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon ve VSM karakterizasyon sonuçlarının karşılaştırılması Ek 1'de verilmiştir. One-pot sentez yöntemi ile sentezlenen Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozitinin FT-IR spektrumunda 3050-3550 cm^{-1} aralığında serbest silanollere atfedilen (Bai ve ark. 2017) bandın şiddeti post sentez yöntemi ile sentezlenen SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinkinden belirgin şekilde büyüktür (Ek 1 (1)). Bu, one-pot sentezde SBA-15'in sentezi sırasında PDA fonksiyonelleştirmiş takviye elemanının yapıya katılmasıyla oluşturulan nanokompozitin gözeneklerinin açıklığı ile birlikte yüzeyde serbest silanollerin daha fazla olduğunu göstermektedir. Lai ve ark. (2017) 10 saat polimerizasyon ile polidopamin fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silika nanokompozitin FT-IR spektrumunda yaklaşık 3400 cm^{-1} civarında gözlemledikleri geniş piki aromatik $-NH_x$ ve $-OH$ germe titreşimlerine atfetmişlerdir. Bai ve ark. (2017) 24 saat polimerizasyon ile sentezledikleri mezo SiO_2/PDA'nın FT-IR spektrumunda yaklaşık 3440 cm^{-1} civarında gözlemledikleri piki aromatik $-NH_x$ ve $-OH$ germe titreşimlerine atfederken Si–OH gruplarının da aynı dalga sayısında pik verdiğini belirtmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen nanokompozitlerin FT-IR spektrumunda 3050-3550 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant aromatik $-NH_x$ ve $-OH$ germe titreşimlerine atfedilmiştir fakat aralarındaki şiddet farkı serbest Si–OH grubuyla ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in FT-IR spekturumunda asimetrik ve simetrik Si−O−Si gerilme titreşimlerine ait sırasıyla 800-806 cm^{-1} ve 1050-1051 cm^{-1}'deki piklerin şiddeti de SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün FT-IR spektrumuna göre belirgin şekilde büyüktür (Ek 1 (1)). SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti 24 saat polimerizasyon devam ettirilerek elde edilirken, Fe_3O_4@PDA@SBA-15'i elde etmek için sentezlenen takviye elemanı Fe_3O_4@PDA 8 saat polimerizasyon ile polidopamin kaplanarak sentezlenmiştir. SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün spektrumunda PDA'nın $-CH_2$ gerilme titreşimine ve aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimine atfedilen sırasıyla 1305 cm^{-1} ve 1502 cm^{-1}'de bulunan pikler Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in spektrumunda bulunmamaktadır. Ek olarak, C=O gerilme titreşimini işaret ettiği düşünülen 1620 cm^{-}

[1]deki pik şiddeti SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün spektrumunda daha büyüktür (Ek 1 (1)). Polimerizasyon süresi polidopamin filmin kalınlığını etkiler (Liu ve ark. 2014). Polidopaminin literatürde önerilen yapılarına göre, polimerizasyon süresi ile polidopamin kaplama kalınlığı kontrol edilebilir fakat hangi fonksiyonel grupların ulaşılabilir olduğunu kontrol etmek kolay değildir. Bu sonuçlar post sentez ile sentezlenen SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinde PDA'nın fonksiyonel gruplarının daha yüzeyde ve ulaşılabilir olduğunu göstermektedir.

XRD sonuçlarından her iki nanokompozitin mezo yapısının bozulmadığı gözlemlenmekle birlikte pik şiddetlerinin azalması FT-IR için yapılan yorumları desteklemektedir (Ek 1 (2)). Şiddetteki bu azalma SBA-15'in gözeneklerinin polidopamin tarafından kapanmasıyla ilişkili bir durumdur. Bu da uzun süre polimerizasyon ile daha kalın bir polidopamin tabakası ile ilişkilendirilebilir.

One-pot sentez yöntemi ile sentezlenen Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve post sentez yöntemi ile sentezlenen SBA-15-PDA-Fe_3O_4 H1 histeresiz döngüsüne sahip N_2-sorpsiyon izotermi tip IV eğrisini sergilemiştir (Ek 1 (3)). Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in BET yüzey alanı 729 m^2 g^{-1}, gözenek hacmi 0,77 cm^3 g^{-1} ve gözenek çapı 6,6 nm iken SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün BET yüzey alanı 256 m^2 g^{-1}, gözenek hacmi 0,66 cm^3 g^{-1} ve gözenek çapı 5,7 nm değerindedir. N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinden elde edilen tip IV eğrilerindeki loop genişliği farklılığı (Ek 1 (3)) FT-IR yorumları ile örtüşmektedir ve XRD yorumları ile desteklenmektedir. Gözenek boyut dağılımı eğrilerinden (Ek 1 (4)) anlaşılacağı üzere SBA-15-PDA-Fe_3O_4 gözenek çap dağılımının daha geniş bir aralığa sahip olması post sentez yöntemi ile sentezlenen nanokompozitin yüzeyinin PDA ile kaplanarak nanokompozit oluşturulduğunu desteklemektedir. Bununla birlikte, BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları her iki nanokompozit için de yeterince yüksektir. Bai ve ark. (2017), mSiO_2'nin tip IV izotermi ve H1 tipi histeresiz döngüleri gösterdiğini ve polidopamin ile modifikasyondan sonra izotermin değiştiğini ve küçük bir loop gösterdiğini açıklayarak mSiO_2/PDA'nın 4 nm'den küçük gözenek çapına sahip olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte, mSiO_2'nin 5,3 nm ortalama gözenek boyutunun PDA kaplamadan sonra 4 nm'ye düşmesinin, BET yüzey alanındaki (506,1'den 135,4 m^2 g^{-1}'a) ve gözenek hacmindeki (0,67'den 0,14 cm^3 g^{-1}'a) azalmanın,

PDA'nın kanalların içinde olmasından kaynaklandığını, ancak tamamen bloke edemediğini rapor etmiştir.

Manyetizasyon eğrilerine bakıldığında, Fe_3O_4'ün sentezinde yapılan değişiklik ve dispersiyon şeklinde kullanılmasının malzeme manyetizasyonunda belirgin bir şekilde iyileşmenin olduğunu göstermektedir (Ek 1 (5)). H_c'yi gözlemlemek için eğrilerin eksen değerleri daraltılıp incelendiğinde Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in histeresiz eğrisinde bir miktar Hc ile histeresiz gözlenirken, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün histeresiz eğrisinde Hc'nin sıfır olduğu bir süperparamanyetik manyetizasyon eğrisi sergilediği görülmektedir (Ek 1(5)). Literatüre göre (Nicola ve ark. 2020), süperparamanyetik parçacıklar için malzemeye ait histeresiz döngüsünün (M_r/M_s) oranı 0,1'den küçük olmalıdır ve Fe_3O_4@PDA@SBA-15 için bu değer 0,05 olarak bulunmuştur. Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in doyum manyetizasyonu yaklaşık 0,2 emu g^{-1} iken, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün doyum manyetizasyonu 9,5 emu g^{-1}'dır. Liu ve ark. (2016) birlikte çöktürme yöntemi ile sentezledikleri Fe_3O_4'ün manyetizasyonunun PDA kaplamasıyla 71,8 emu g^{-1}'dan 13,6 emu g^{-1}'a düştüğünü ve bunun hibrit Fe_3O_4@PDA içinde daha düşük manyetik içerik olduğu göz önüne alındığında makul olduğunu rapor etmiştir. Yine birlikte çöktürme yöntemi ile Fe_3O_4'ün sentezlendiği bir başka çalışmada, Dashtian ve ark. (2017) Fe_3O_4'ün SBA-15'in yapısına katıldıktan sonra manyetizasyonunun 46,5 emu g^{-1}'dan 11,3 emu g^{-1}'a düştüğünü bildirmiştir. Bu tez çalışmasında, nanokompozitlerin yapısındaki manyetik olmayan hem PDA hem de silika, nanokompozitlerin düşük manyetizasyon değerine sahip olmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte malzeme mıknatıs ile oluşturulan dış bir manyetik alana cevap verebilmekte ve uygulamada pratiklik sağlamaktadır. Post sentez yöntemi ile sentezlenen takviye elemanı Fe_3O_4'ün dispersiyonunun PDA'nın polimerizasyonu sırasında katılması ile doyum mıknatıslanması yüksek süperparamanyetik nanokompozit sentezi gerçekleşmiştir. Bu sonuç nanokompozitin sentez yönteminde yapılan değişiklikle birleştiğinde malzemenin manyetik özelliğinin iyileşmesine katkı sağlamıştır.

Çeşitli fonksiyonel grupların varlığı, polidopamini bir zwitterion haline getirir ve literatürde polidopaminin izoelektrik noktasının 4 civarında olduğu belirlenmiştir. 4'ün altındaki bir pH değerinde, polidopamin üzerindeki amino grupları protonlanır ve

polidopamin pozitif yüklü bir yüzeye sahip olur, izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerlerinde ise polidopamin fenolik gruplarının deprotonasyonu nedeniyle negatif olarak yüklenir (Liu et al. 2014). Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in izoelektrik noktası pH 3,5 iken SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün izoelektrik noktası pH 4,8 olarak belirlenmiştir. Her iki nanokompozit için elde edilen sonuç, nanokompozitlerin yapısında bulunan PDA'nın fonksiyonel gruplarının ulaşılabilir durumda olduğunu göstermektedir. Wang ve ark. (2018), Fe_2O_3@PDA için ve Pan ve ark. (2019), Fe_3O_4@PDA-COOH için izoelektrik noktayı yaklaşık pH 4 civarında belirlemiştir. Öte yandan Bai ve ark. (2017), mSiO_2/PDA için izoelektrik noktayı pH 2,6 değerinde, Rahoui ve ark. (2018), polidopamin kaplı mezogözenekli silika nanoparçacıklar için izoelektrik noktayı pH 2 - 3 aralığında belirlediklerini rapor etmiştir.

Karakterizasyon sonuçları, MG'nin adsorpsiyon uygulamasına da yansıyarak deneysel çalışmalarda fark yaratmıştır. Uygulama sonuçları literatür karşılaştırması ile birlikte Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen nanokompozitlerin MG adsorpsiyonunda kullanılmasının literatür ile karşılaştırılması

Adsorbent	**Adsorbent miktarı (mg)**	**MG çözelti hacmi (mL)**	**pH**	**q_m (mg g^{-1})**	**Referans**
Mn-katkılı Fe_3O_4-NP-AC	20	50	7	58,312	Asfaram ve ark. 2017
Selüloz nanofibril aerojeller	1	5	-	212,70	Jiang ve ark. 2017
Fe-Fe_2O_3@PDA NCs	5	20	7	61,22	Wang ve ark. 2018
Hindistan cevizi-AC	50	25	-	83,06	Qu ve ark. 2019
Grafenoksit/amin lignin aerojeller	20	50	8	94,57	Chen ve ark. 2020
FZMC	100	50	8	64,52	Ojediran ve ark. 2020
Fe_3O_4@PDA@SBA-15	5	100	9	71,92	Bu çalışma
SBA-15-Fe_3O_4-PDA	5	100	9	138,08	Bu çalışma

Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ile MG adsorpsiyonunda korelasyon katsayılarına bağlı olarak adsorpsiyonun Temkin izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonun

çok katmanlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Langmuir izotermi de yüksek korelasyon katsayısı ile malzemenin kompleks yapısının tek katmanlı adsorpsiyona müsaade eden bölgelerin olması yorumunu doğrulamaktadır. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 ile MG adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte Temkin izoterminin korelasyon katsayısı değerinin de yeterince yüksek olmasından adsorbente homojen tutunmanın yanısıra çok katmanlı tutunmanın da gerçekleştiği aktif bölgelere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki nanokompozit için Dubinin-Radushkevich izoterminin uygulanmasıyla adsorpsiyonun fiziksel gerçekleştiği ve bu sonucun da Freundlich izoterm parametreleri ile desteklendiği bulunmuştur (Wang ve Guo 2020, Wu 2006). Yapılan kinetik çalışmalar ve adsorpsiyon mekanizması araştırmaları, her iki nanokompozit ile MG adsorpsiyonunun kimyasal gerçekleştiği hakkında bilgi vermiştir. İzoterm, kinetik ve mekanizma belirleme çalışmaları sonucunda Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerinde MG adsorpsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Termodinamik olarak incelendiğinde, MG boyar maddenin adsorpsiyon sürecinin Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompozit üzerinde negatif ΔH^o (-30,28 kJ mol^{-1}) değeri ile ekzotermik olduğunu ortaya koyarken, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozit üzerinde pozitif ΔH^o (45,91 kJ mol^{-1}) değeri ile endotermik olduğunu gösterir. ΔH^o değerlerine göre, MG adsorpsiyonunun Fe_3O_4@PDA@SBA-15 üzerinde fiziksel, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 üzerinde hem fiziksel hem de kimyasal olarak gerçekleştiği değerlendirmesi yapılmıştır. Fe_3O_4@PDA@SBA-15 için negatif ΔS^o değeri, MG boyar maddenin adsorpsiyonu sırasında adsorbent-adsorbat arayüzünde düzensizliğin azaldığını göstermiştir. Öte yandan, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 için pozitif ΔS^o değeri, MG'nin adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı arayüzünde düzensizliğin arttığını göstermiştir, bu da nanokompozitin MG boyar maddesine afinitesini göstermektedir (Yu ve ark. 2015). Her iki nanokompozit için adsorpsiyon işleminin istemliliği ve kendiliğinden gerçekleştiği negatif ΔG^o değerleri ile doğrulanmıştır. Ayrıca, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 için reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ΔG^o mutlak değerinin azaldığı, adsorpsiyon işleminin düşük sıcaklıklarda daha uygun olduğu bulunmuştur. SBA-15-PDA-Fe_3O_4 için reaksiyon sıcaklığının artmasıyla ΔG^o mutlak değerinin arttığı ve adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha uygun olduğu bulunmuştur.

Fe_3O_4@PDA@SBA-15 nanokompoziti silanizayon reaksiyonu ile hidrofobik özellik kazanabilirken SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompoziti Schiff-bazıı katılması reaksiyonu ile hidrofobik özellik kazanabilmiştir. Bununla birlikte Fe_3O_4@PDA@SBA-15 süperhidrofilik özellik sergilerken SBA-15-PDA-Fe_3O_4 hidrofilik özellik göstermiştir. Bunun sebebi, SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitinde yüzeyin PDA ile kaplanması ile yüzey fonksiyon gruplarının farklanmasıdır. Malzemelerin hidrofobisiteleri su temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiş ve uygulama sonuçları ile desteklenmiştir. Nanokompozit malzemelerin ve modifiye edildikten sonraki hidrofobik nanokompozit malzemelerin su temas açılarının, N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut analizi sonuçlarının karşılaştırılması Ek 2'de verilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in VTES modifikasyonuyla su temas açısı değeri 83,20º değerine ulaşırken SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün ODA modifikasyonuyla su temas açısı değeri 99,29º değerine ulaştığı belirlenmiştir (EK 2 (1)). Genel olarak, su temas açısı 90º'den küçük olan katı yüzeyler hidrofilik, 90º'den büyük olanlar ise hidrofobik olarak adlandırılır (Özdeş 2020). Ayrıca, literatürde su temas açısı $\Theta > 65^{o}$ olan yüzeyler hidrofobik, $\Theta < 65^{o}$ olan yüzeyler hidrofilik tanımlamasıyla da karşımıza çıkmaktadır (Vogler 1998, Shao ve ark. 2019). Bu durum malzemedeki pürüzlülük ve kimyasal heterojenliklerin CA değerleri üzerinde kritik bir etkiye sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir (Giljean ve ark. 2011). Bu bilgi ışığında ve deneysel çalışmalar sırasında yapılan gözlemlerden Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES'in de hidrofobik özellikte olduğu söylenebilir. Ek olarak Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in su temas açısı 0º değerinde belirlenirken, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün su temas açısının 45,94º değerinde belirlenmesi sentez yönteminden kaynaklı yüzeydeki polidopamin kaplamanın yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterdiği söylenebilir. Genel olarak, polidopamin kaplamadan sonra substratların su temas açısı, substratların doğasına bağlı olarak 37 - 90º aralığında olmaktadır (Liu ve ark. 2014).

FT-IR sonuçları, Fe_3O_4@PDA@SBA-15'in silanizasyon reaksiyonuyla modifikasyonu gerçekleşirken, SBA-15-PDA-Fe_3O_4'ün ile Schiff-bazıı reaksiyonuyla modifikasyonunun gerçekleştiğini doğrulamaktadır (Ek 2 (2)). SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA'nın spektrumunda benzen halkasındaki C−H deformasyon titreşimlerine atfedilen 719 cm^{-1}'deki pik, 1651 cm^{-1}'de PDA ve ODA arasındaki Schiff-baz reaksiyonu ile meydana gelen C=N'nin gerilme titreşimine atfedilen pik ve C=O'ya atfedilen 1467 cm^{-}

^{1}'deki keskin pik, PDA ve ODA arasında meydana gelen Schiff-baz reaksiyonunu desteklemiştir. Ayrıca, 1374, 2851 ve 2919 cm^{-1}'de ODA moleküllerinde sırasıyla C−H'nin eğilme titreşimine, $-CH_2-$'deki C−H gerilme titreşimine ve $-CH_3-$'deki C−H gerilme titreşimine ait üç pik gözlendi (Wang ve ark. 2015, Liu ve ark. 2015, Kaang ve ark. 2018, Huang ve ark. 2020, Li ve ark. 2020, Yi ve ark. 2020).

VTES modifikasyonundan sonra, Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES nanokompoziti tip IV izotermini ve H1 histeresizini korumuştur. ODA modifikasyonundan sonra ise SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA, tip IV izotermini korurken birden fazla tepe noktalı gözenek boyut dağılımı gösteren yarık şekilli gözeneklerin olduğu H3 tipi histeresiz döngüsü sergilemektedir (Ek 2 (3)).

Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA ile yapılan yağ giderim sonuçları literatür karşılaştırması ile birlikte Çizelge 5.2'de verilmiştir. Sonuçlar, her iki hidrofobik nanokompozitin dikkate değer yağ giderim kapasitesi sergilemesiyle sentezlenen nanokompozitlerin başarısını göstermiştir.

Çizelge 5.2. Hidrofobik nanokompozitlerin yağ adsorpsiyonunda kullanımasının literatür ile karşılaştırılması

Adsorbent	Yağ	Q (g g^{-1})	Referans
Viniltrietoksisilan modifiye pürüzlü manyetik nanokompozit	Dizel yağı	3,78	Yu ve ark. 2015a
	Sıvı yağı	6,44	
	Gres yağı	7,15	
SBA-15-Fe_3O_4@PSF	Ham petrol	15,40	Pan ve ark. 2016
Manyetik kokopit toz	Dizel yağı	1,09	Yang ve ark. 2017
	Silikon yağı	1,24	
	Parafin yağı	1,43	
	Makina yağı	5,49	
	Kloroform	8,57	
MFS-PC-MIL-100 sünger	Heptan	10	Bauza ve ark. 2021
	Kloroform	18	
S-PU-PDA-Fe_3O_4-Ag sünger	Petrol eter	22,9	Gao ve ark. 2021
	Kloroform	52,0	
Fe_3O_4@PDA@SBA-15@VTES	Zeytin yağı	8,83	Bu çalışma
SBA-15-Fe_3O_4-PDA-ODA	Motor yağı	40,28	Bu çalışma

Post sentez yöntemiyle hazırlanan SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompoziti ile MG boyar madde ve motor yağı giderimi aynı süreçte gerçekleştirilebilmiştir. MG'nin sulu çözeltisinden % 99,20 MG giderimi sağlanırken, hekzan fazından 9,24 g/g kapasite ile yani nanokompozitin ağırlığının 9 katı kadar motor yağı giderimi sağlandığı

belirlenmiştir. Bu kapasite değeri, Yu ve ark. (2015a)'nın yaptığı çalışmada viniltrietoksisilan modifiye edilmiş pürüzlü manyetik nanokompozit ile dizel yağı giderim kapasitesinden ve Yang ve ark. (2017)'nın yaptığı çalışmada manyetik kokopit toz ile dizel yağı giderim kapasitesinden belirgin bir farkla yüksek yağ giderim kapasitesine sahip, hidrofilik fazda kirletici giderimi sağladıktan sonra hidrofobik fazda da dikkate değer bir kapasite ile kirletici giderimi sağlayabilen SBA-15-PDA-Fe_3O_4-ODA nanokompozit sentezlendiğini göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar manyetik ayrılabilir, farklı kimyasal özelliklere sahip maddelerle etkileşime girebilen, birden çok fonksiyonel gruba sahip nanokompozitlerin başarı ile sentezlendiğini ve adsorpsiyon çalışmalarında iyi performans sergilediğini göstermektedir. Sentezlenen nanokompozitlerin su arıtım endüstrisinde umut vaat eden malzemeler olduğu bu tez çalışması ile ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, Fe_3O_4@PDA@SBA-15 ve SBA-15-PDA-Fe_3O_4 nanokompozitleri yapı ve bileşenlerin özellikleri sayesinde, sağlık sektöründe ve enerji sektöründe yapılacak uygulamaları ile de umut veren malzemeler olduğu araştırmalar sonucu ön görülmektedir. Bu tez çalışması daha ileri çalışmalara zemin oluşturabilecek bilgiler sunmaktadır.

KAYNAKLAR

Abdi, J. Mahmoodi, N. M. Vossoughi, M. ve Alemzadeh, I. (2019). Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@SiO_2@$MnFe_2O_4$) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems. *Microporous Mesoporous Materials*, 273: 177-188.

Akbarzadeh, A. Samiei, M. ve Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine *Nanoscale Research* Letters, 7: 144.

Aliyan, H. Fazaeli, R. Jalilian, R. (2013). Fe_3O_4@mesoporous SBA-15: A magnetically recoverable catalyst for photodegradation of malachite green. *Applied Surface Science*, 276: 147-153.

AlOthman, Z. A. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5: 2874-2902.

Anonim. (2022a). Parçacık boyutu ve zeta potansiyel ölçüm laboratuvarı (PLZ). Erişim adresi: https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/PZL.pdf.

Anonim. (2022b). Alpha Carbon Chemistry: Enols and Enolates: Michael Addition Reaction Mechanism. Erişim adresi: https://www.chemistrysteps.com/michael-reaction-conjugate-addition-enolates/.

Arfken, G. B. Griffing, D. F. Kelly D. C. ve Priest J. (1984). Magnetism and the magnetic field: International Edition University Physics, Ed.: Arfken, G. B., Griffing, D. F. Kelly, D. C. ve Priest J., *Academic Press*, London, United Kingdom, 602-627.

Arifin, S. A. Jalaludin, S. ve Saleh, R. (2015). Photocatalytic decolorization of malachite green in the presence of Fe_3O_4/TiO_2/CuO nanocomposites. *Advanced Materials Research*, 1123: 264-269.

Asfaram, A. Ghaedi, M. Hajati, S. Goudarzi, A. ve Di, E.A. (2017). Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe_3O_4-nanoparticle-loaded activated carbon. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34: 1-12.

Bai, L. Duan, S. Jiang, W. Liu, M. Wang, S. Sang, M. Gong, X. Li, J. ve Xuan, S. (2017). High performance polydopamine-functionalized mesoporous silica nanospheres for U(VI) removal. *Applied Surface Science*, 426: 1121-1132.

Bauza, M. Palomino, G. T. ve Cabello, P. C. (2021). MIL-100(Fe)-derived carbon sponge as high-performance material for oil/ water separation. *Seperation and Purification Technology*, 257: 117951.

Behrens, S. ve Appel, I. (2016). Magnetic nanocomposites. *Current Opinion Biotechnology*, 39:89-96.

Berber, M. ve Arslan, M. (2020). Preparation and caharcterizationof some schiff base compounds. *Adıyaman University Journal of Science*, 10 (1): 179-188.

Buist, I. Potter, S. Nedwed, T. ve Mullin, J. (2011). Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold Regions Science and Technology*, 67: 3-23.

Burgei, W. Pechan, M. J. ve Jaeger, H. (2003). A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course. *American Journal of Physics*, 71 (8): 825-828.

Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G. (2007). Magnetic properties. Hayton, J., Santor, Ken., Melhorn, A. (Ed.). Materials science and engineering, içinde (s. 76-111). York, PA: Techbooks/GTS.

Camargo, P.H.C. Satyanarayana, K.G. ve Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12: 1-39.

Cao, Y. Zhang, X. Tao, L. Li, K. Xue, Z. Feng, L. ve Wei, Y. (2013). Mussel-inspired chemistry and michael addition reaction for efficient oil/water separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5: 4438-4442.

Chandler, D. (2002). Two faces of water. *Nature*, 417, 491.

Chen, S. H. ve Ting, A. S. Y. (2015). Biodecolorization and biodegradation potential of recalcitrant triphenylmethane dyes by Coriolopsis sp. isolated from compost. *Journal of Environmental Management*, 150: 274-280.

Chen, C. Sun, W. Lv, H. Li, H. Wang, Y. ve Wang, P. (2018). Spacer arm-facilitated tethering of laccase on magnetic polydopamine nanoparticles for efficient biocatalytic water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 350: 949‑959.

Chen, H. Liu, T. Meng, Y. Lu, J. ve Wang, H. (2020). Novel graphene oxide/aminated lignin aerogels for enhanced adsorption of malachite green in wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603:125281.

Cheng, F.Y. Su, C.H. Yang, Y.S. Yeh, C.S. Tsai, C.Y. Wu, C.L. … (2005). Characterization of aqueous dispersions of Fe_3O_4 nanoparticles and their biomedical applications. *Biomaterials* 26:729‑738.

Cheng, C. Li, S. Zhao, J. Li, X. Liu, Z. Ma, L. … (2013). Biomimetic assembly of polydopamine-layer on graphene: mechanisms, versatile 2D and 3D architectures and pollutant disposal. *Chemical Engineering Journal*, 228: 468-481.

Choudhary, M. Kumar, R. ve Neogi, S. (2020). Activated biochar derived from Opuntia ficus-indica for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu^{+2} and Ni^{+2} from water. *Journal of Hazardous Materials*, 292:122441.

Clogston, J. D. ve Patri, A. K. (2011). Zeta potential measurement. Walker, J. M. ve Clifton, N.J. (Ed.). Methods in molecular biology içinde (63-70). Totowa, New Jersey, United States: Humana Press.

Coey, J. M. D. ve Mhıocháin, T. R. N. (2005). Magnetism, History of. Bassani, F. Liedl, G. L. ve Wyder, P. (Ed.). Encyclopedia of Condensed Matter Physics içinde (s. 227-236)). Amsterdam: Elsevier.

Cossu, R. Ehrig, H.-J. ve Muntoni, A. (2018). Physical-chemical leachate treatment. Cossu, R. ve Stegmann, R. (Ed.). Solid waste landfilling-concepts, processes, technology içinde (s. 575-632). Amsterdam: Elsevier.

Cullity, B. D. ve Graham, C. D. (2009). Diamagnetism and paramagnetism. Abari, R. Chen ve diğerleri (Ed.). Introduction to magnetic materials içinde (s. 87-114). Piscataway: W., IEEE Pres.

Cullity, B. D. ve Graham, C. D. (2009). Ferromagnetism. Abari, R. Chen ve diğerleri (Ed.). Introduction to magnetic materials içinde (s. 115-149). Piscataway: W., IEEE Pres.

Cullity, B. D. ve Graham, C. D. (2009). Antiferromagnetism. Abari, R. Chen ve diğerleri. Introduction to magnetic materials içinde (s. 151-173). Piscataway: W., IEEE Pres.

Cullity, B. D. ve Graham, C. D. (2009). Domains and the magnetization process. Abari, R. Chen ve diğerleri. Introduction to magnetic materials içinde (s. 275-333). Piscataway: W., IEEE Pres.

Dan, Z. Guolina, Z. Chuanga, Z. Yuhea, W. ve Zhua, L. (2019). Preparation and characterization of wear-resistant superhydrophobic cotton fabrics. *Progress in Organic Coatings*, 134: 226-233.

Dashtian, K. ve Zare-Dorabei, R. (2017). Synthesis and characterization of functionalized mesoprous SBA-15 decorated with Fe_3O_4 nanoparticles for removal of Ce(III) ions from aqueous solution: ICP‑OES detection and central composite design optimization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494: 114-123.

Dong, T. Cao, S. ve Xua, G. (2017). Highly efficient and recyclable depth filtrating system usingstructured kapok filters for oil removal and recovery from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 859-867.

Dong, Q. Meng, Z. Ho, C. Guo, H. Yang, W. … (2018). A molecular approach to magnetic metallic nanostructures from metallopolymer precursors. *Chemical Society Reviews*, 47: 4934-4953.

Du, Y. Liu, S. Ji, Y. Zhang, Y. Xiao, N. ve Xiao, F. (2008). Ordered mesoporous silica materials (SBA-15) with good heat-resistant magnetism. *J. Magn. Magn. Mater.*, 320: 1932-1936.

Dutrow, B. L. ve Clark, C. M. (2022). X-ray powder diffraction, web sitesinden erişilen adres: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html.

Eltaweil, A. S. Mohamed, H. A. El-Monaem, E. M. A. ve El-Subruiti, G. M. (2020). Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: characterization, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms. *Advanced Powder Technology*, 31: 1253-1263.

Engel, T. ve Reid, P. (2017). İki atomlu moleküllerin titreşim ve dönme spektroskopisi. Basan S.(Ed.) Fiziksel Kimya içinde (s. 431-464). Ankara: Palme Yayıncılık.

Erdem, B. Avşar, S.B. Erdem, S. ve Tekin, N. (2019). Adsorption of light green and brilliant yellow anionic dyes using amino functionalized magnetic silica (Fe_3O_4@SiO_2@NH_2) nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40: 1227-1235.

Erdem, B. ve Bilgin, K. (2020). Magnetic mesoporous silica nanocomposite decorated with heteropoly tungstic acid as highly efficient and stable catalyst for biodiesel production. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 21(2): 335-349.

Echeverria, J.C. Moriones, P. Arzamendi, G. Garrido, J.J. Gil, M. J. Cornejo, A. ve Martínez-Merino, V. (2018). Kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) by ^{29}Si NMR spectroscopy and mathematical modeling. *Journal of Solgel Science and Technology*, 86:316–328.

Farhadian, M. ve Kazemzad, M. (2016). Photocatalytic degradation of malachite green by magnetic photocatalyst. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 46: 458-463.

Feng, X. Yua, Z. Long, R. Sun, Y. Wang, M. Li, C. ve Zeng, G. (2020). Polydopamine intimate contacted two-dimensional/two-dimensional ultra thin nylon basement membrane supported RGO/PDA/MXene composite material for oil-water separation and dye removal. *Separation and Purification Technology*, 247: 116945.

Ferreira, F. J. L. Silva, L. S. Silva, M. S. Osajima, J. A. Meneguin, A. B. Santagneli, S. H., Barud, H. S. … (2019). Understanding kinetics and thermodynamics of the interactions between amitriptyline or eosin yellow and aminosilane-modified cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 225:115246.

Fiol, N. ve Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, 7: 79-84.

Fissaha, H. T. Torrejos, R. E. C. Kim, H. Chung, W. ve Nisola, G. M. (2020). Thia-crown ether functionalized mesoporous silica (SBA-15) adsorbent for selective recovery of gold (Au^{3+}) ions from electronic waste leachate. *Microporous Mesoporous Materials*, 305: 110301.

Fu, J. Xin, Q. Wu, X. Chen, Z. Yan, Y. Liu, S. Wang, M. ve Xu, Q. (2016). Selective adsorption and separation of organic dyes from aqueous solution on polydopamine microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 461: 292-304.

Galsin, J. S. (2019). Magnetism. Galsin, J. S. (Ed.). Solid State Physics içinde (s. 383-405). Academic Press, Cambridge, Massachusetts, ABD.

Gao, J. Hou, L. Zhang, G. ve Gu, P. (2015). Facile functionalized of SBA-15 via a biomimetic coating and its application in efficient removal of uranium ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 286: 325-333.

Garcia, C. Zhang, Y. DiSalvo, F. ve Wiesner, U. (2003). Mesoporous aluminosilicate materials with superparamagnetic γ-Fe_2O_3 particles embedded in the walls. *Angewandte Chemie*, 42: 1526-1530.

Genel K. (2014). Kompozitler. Genel K. (Ed.). Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (8. Baskıdan çeviri) içinde (s. 627-667). Nobel Yayınevi, Ankara, Türkiye.

Giljean, S. Bigerelle, M. Anselme, K. ve Haidara, H. (2011). New insight on contact angle/roughness dependence on high surface energy materials. *Applied Surface Science*, 257:9631-9638.

Guo, J. W. Wang, C. F. Chen, S. H. Lai, C. Y. Lue, C. H. ve Chen, J. K. (2020). Highly efficient self cleaning of heavy polyelectrolyte coated electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membrane for separation of oil/water emulsions with intermittent pressure. *Seperaton and Purification Technology*, 234: 116106.

Hajialigol, S. ve Masoum, S. (2019). Optimization of biosorption potential of nano biomass derived from walnut shell for the removal of Malachite Green from liquids solution: experimental design approaches. *Journal of Molecular Liquids*, 286: 110904.

Hao, W. Xu, J. Li, R. Zhao, X. Qiu, L. ve Yang, W. (2019). Developing superhydrophobic rock wool for high-viscosity oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 368: 837-846.

Hayichelaeh, C. Reuvekamp, L. A. E. M. Dierkes, W., K. Blume, A., Noordermeer, J. W. M. ve Sahakaro, K. (2018). Enhancing the silanization reaction of the silica-silane system by different amines in model and practical silica-filled natural rubber compounds. *Polymers*, 10 (584): 1-16.

Heck, C. (1974). The magnetising process and the basis of the hysteresis loop. Heck, C. (Ed.) Magnetic Materials and their Applications içinde (s. 101-135), Butterworth-Heinemann, Oxford.

Hoffmann, F. Cornelius, M. Morell, J. ve Fröba, M. (2006). Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie*, 45: 3216-3251.

Hong, S. Na, Y.S. Choi, S. Song, I. T. Kim, W. Y. ve Lee, H. (2012). Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation. *Advanced Functional Materials*, 22: 4711-4717.

Hu, M. Ji, R.-P. Jiang, J.-S. (2010). Hydrothermal synthesis of magnetite crystals: from sheet to pseudo-octahedron. *Materials Research Bulletin*, 45 (12): 1811-1815.

Hu, W. He, G. Zhang, H. Wu, X. Li, J. Zhao, Z. Qiao, Y. Lu, Z. Liu, Y. ve Li, C. M. (2014). Polydopamine-functionalization of graphene oxide to enable dual signal amplification for sensitive surface Plasmon resonance imaging detection of biomarker. *ACS Analytical Chemistry*, 86: 4488-4493.

Hu, H. ve Xu, K. (2020). Physicochemical technologies for HRPs and risk control. Ren, H. ve Zhang, X. (Ed.). High-Risk Pollutants in Wastewater içinde (s. 169-207). Elsevier, Amsterdam.

Huang, Y. Yi, G. Ji, B. Gao, D. Bai, Y. Liu, Y. … (2020). In situ one-pot synthesis of polydopamine/octadecylamine co-deposited coating in capillary for open-tubular capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 1610: 460559.

Jiang, Z. Ge, J. Zhou, Y. Wang, Z. U. Chen, D. Yu, S. ve Jiang, H. (2016). Coating sponge with a hydrophobic porous coordination polymer containing a low-energy CF_3-decorated surface for continuous pumping recovery of an oil spill from water. *NPG Asia Materials*, 8, doi:10.1038/am.2016.22.

Jiang, F. Dinh, D. M. ve Hsieh, Y. (2017). Adsorption and desorption of cationic malachite green dye oncellulose nanofibril aerogels. *Carbohydrate Polymers*, 173: 286-294.

Jiao, Y. Han, D. Lu, Y. Rong, Y. Fang, L. Liu, Y. ve Han, R. (2017). Characterization of pine-sawdust pyrolytic char activated by phosphoric acid through microwave irradiation and adsorption property toward CDNB in batch mode. *Desanilation and Water Treatment*. 77:247-255.

Jin, H. X. Li, L. Chu, N. J. Liu, Y. P. Wang, L. Y. Lu, Q. … (2008). Magnetic properties of nanocomposite Fe-doped SBA-15 magnetic materials. *Materials Chemistry and Physics*, 112: 112-114.

Jun Y. Seo J. ve Cheon J. (2008). Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Accounts of Chemical Research*, 4: 179-189.

Kaang, B. K. Han, N. Jang, W. Koo, H. K. Lee, Y. B. ve Choi, W. S. (2018). Crossover magnetic amphiprotic catalysts for oil/water separation, the purification of aqueous and non-aqueous pollutants, and organic synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 331: 290-299.

Kajjumba, G. W. Emik, S. Öngen, A. Özcan, H. K. ve Aydın, S. (2019). Modelling of Adsorption kinetic processes-errors theory and application. Edebali, S. (Ed.). Advanced sorption process applications içinde Editör:, IntechOpen, London, DOI:10.5772/intechopen.80495.

Kanagathara, N. Marchewka, M. K. Drozd, M. Renganathan, N.G. Gunasekaran, S. ve Anbalagan, G. (2013). FT-IR, FT-Raman spectra and DFT calculations of melaminium perchlorate monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 112: 343-350.

Kannan, M. (2018). Scanning electron microscopy, principle, components and applications. Subramanian, K. S. ve diğerleri (Ed.). A textbook on

fundamentals and applications of nanotechnology içinde (s. 81-91). New Delphi: Daya.

Kannan, M. (2018). Transmision electron microscope, principle, components and applications: Subramanian, K. S. ve diğerleri (Ed.). A textbook on fundamentals and applications of nanotechnology içinde (s. 93-102). New Delphi: Daya.

Kanu, I. ve Anyanwu, E. (2005). Impact of hydrophobic pollutants' behavior on occupational and environmental health. *The Scientific World Journal*, 5: 211-220.

Karakelle, S. B. A. (2019). Fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanoparçacıkların sentezi ve boyar madde adsorpsiyonunda kullanılması (Yüksek Lisans tezi). YÖK veri tabanından erişildi (606200).

Kayacan, S. (2007). Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması (Yüksek Lisans tezi). YÖK veri tabanından erişildi (213801).

Khani, R. Roostaei, B. Bagherzade, G. ve Moudi, M. (2018). Green synthesis of copper nanoparticles by fruit extract of Ziziphus spina-christi (L.)Willd.: application for adsorption of triphenylmethane dye and antibacterial assay. *Journal of Molecular Liquids*, 255: 541-549.

Kolhatkar, A. G. Jamison, A. C. Litvinov, D. Willson, R. C. ve Lee, T. R. (2013). Tunning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 14: 15977-16009.

Kraai, J. A. Rorrer, G. L. ve Wang, A. X. (2019). Highly-porous diatom biosilica stationary phase for thin-layerchromatography. *Journal of Chromatography A*, 1591: 162-170.

Kurniawati, D. Bahrizal, Sari, T. K. Adella F. ve Salmariza S. (2020). Effect of contact time adsorption of rhodamine B, methyl orange and methylene blue colours on langsat shell with batch methods. *Journal of Physics: Conference Series*, 1788: 012008. DOI:10.1088/1742-6596/1788/1/012008

Lai, G. Zheng, M. Hu, W. ve Yu, A. (2017). One-pot loading high-content thionine on polydopamine-functionalized mesoporous silica nanosphere for ultrasensitive electrochemical immunoassay. *Biosensors and Bioelectronics*, 95: 15-20.

Laurent, S. Forge, D. Port, M. Roch, A. Robic, C. Elst, L. V. ve Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108: 2064-2110.

Law, K.-Y. (2014). Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5: 686-688.

Lee, H. Dellatore S. M. Miller, W. M. ve Messersmith, P. B. (2007). Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, *New Series*, 318: 426-430.

Lewis, D. L. Estes, E. D. ve Hodgson, D. J. (1975). The infrared spectra of coordinated perchlorates. *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 5: 67-74.

Li, S. Liu, Y. Zheng, Z. Liu, X. Huang, H. Han, Z. ve Ren, L. (2019). Biomimetic robust superhydrophobic stainless-steel surfaces with antimicrobial activity and molecular dynamics simulation. *Chemical Engineering Journal*, 372:852-861.

Li, S. Liu, Y. Tian, Z. Liu, X. Han, Z. ve Ren, L. (2020). Biomimetic superhydrophobic and antibacterial stainless-steel mesh via double-potentiostatic

electrodeposition and modification. *Surface and Coatings Technology*, 403: 126355.

Li, X. Cui, Y. Chen, Y. Yang, X. ve Yan, X. (2020). Facile synthesis of dual-functionalized microporous organic network for efficient removal of cationic dyes from water. *Microporous Mesoporous Materials*, 296: 110013.

Liu, Y. (2009). Is the free energy change of adsorption correctly calculated. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54: 1981-1985.

Liu, R. (2010). Hybrid porous materials for controlled release and catalysis (Doktora tezi). Erişim adresi: https://escholarship.org/uc/item/3tw595d5.

Liu, J. Qiao, S. Z. Hu, Q. H. ve Lu, G. Q. (2011). Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications. *Small*, 7: 425-443.

Liu, Y. Ai, K. ve Lu, L. (2014). Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chemical Reviews*, 114: 5057-5115.

Liu, Y. Liu, Z. Liu, Y. Hu, H. Li, Y. Yan, P. … (2015). One-Step Modifi cation of Fabrics with Bioinspired Polydopamine@Octadecylamine Nanocapsules for Robust and Healable Self-Cleaning Performance. *Small*, 4:426-431.

Liu, S. Fu, J. Wang, M. Yan, Y. Xin, Q. Cai, L. ve Xu, Q. (2016). Magnetically separable and recyclable Fe_3O_4–polydopamine hybrid hollow microsphere for highly efficient peroxidase mimetic catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469: 69-77.

Liu, J. Li, G. Yu, Y. ve Zhou, X. (2021). Hierarchically porous covalent organic framework for adsorption and removal of triphenylmethane dyes. *Microporous Mesoporous Materials*, 312: 110703.

Lo, Y. Yang, C. Chang, H. Hung, W. ve Chen, P. (2017). Bioinspired diatomite membrane with selective superwettability for oil/water separation. *Scientific Reports* 7: 1426. DOI:10.1038/s41598-017-01642-2

Lu, A. Li, W. Kiefer, A. Schmidt, W. Bill, E. Fink, G. ve Schüth, F. (2004). Fabrication of magnetically separable mesostructured silica with an open pore system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 126: 8616-8617.

Magdalane, C. M. Kaviyarasu, K. Vijaya, J. J. Jayakumar, C. Maaza, M. ve Jeyaraj, B. (2017). Photocatalytic degradation effect of malachite green and catalytic hydrogenation by UV–illuminated CeO_2/CdO multilayered nanoplatelet arrays: investigation of antifungal and antimicrobial activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 169: 110-123.

Marchewka, M. K. Drozd, M. ve Pietraszko, A. (2003). Structure, spectra and phase transition in p-nitroanilinium perchlorate crystal. *Materials Science and Engineering B*, 100: 225-233.

Mashkoor, F. ve Nasar, A. (2019). Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified Luffa aegyptica peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 274: 315-327.

Massart R. (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-17: 1247-1248.

Montazer, M. ve Harifin, T. (2018). Magnetic nanofinishes for textiles. Montazer, M. ve Harifin, T. (Ed.). Nanofinishing of textile materials içinde (s. 225-240). Sawston, Birleşik Krallık: Woodhead Publishing.

Nagamine, S. Mizuno, Y. Hikima, Y. Okada, K. Wang, L. ve Ohshima, M. (2020). Reinforcement of polypropylene by cellulose microfibers modified with polydopamine and octadecylamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 138: e49851.

Nicola, R. Costişor, O. Muntean, S. Nistor, M. Putz, A. Ianăşi, C. … (2020). Mesoporous magnetic nanocomposites: a promising adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Porous Materials*, 27: 413-428.

Nguyen, C. H. Fu, C. Chen, Z. Tran, T. T. V. Liu, S. ve Juang, R. (2021). Enhanced and selective adsorption of urea and creatinine on amine-functionalized mesoporous silica SBA-15 *via* hydrogen bonding. *Microporous Mesoporous Materials*, 331: 110733.

Ojediran, J. O. Dada, A. O. Aniyi, S. O. ve David, R. O. (2020). Functionalized Zea Mays Cob (FZMC) as low-cost agrowaste for effective adsorption of malachite green dyes data set. *Chemical Data Collections*, 30: 100563.

Okuş, F. (2018). Aktif karbon ile sulu çözeltilerden myclobutanil tarım ilacının adsorpsiyonu (Yüksek Lisans tezi). YÖK veri tabanından erişildi (507064).

Oroujeni, M. Kaboudin, B. Xia, W. Jönsson, P. ve Ossipov, D.A. (2018). Conjugation of cyclodextrin to magnetic Fe_3O_4 nanoparticles via polydopamine coating for drug delivery. *Progress Organic Coatings*, 114: 154–161.

Önal, Y. Akmil-Başar, C. ve Sarıcı-Özdemir, Ç. (2007). Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 194-203.

Özdeş, E. S. (2020). Soya yağı esaslı hidrofobik poliüretan dispersiyonlarının sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans tezi). YÖK veri tabanından erişildi (622928).

Pan, X. Zuo, G. Su, T. Cheng, S. Gu, Y. Qi, X. ve Dong, W. (2019). Polycarboxylic magnetic polydopamine sub-microspheres for effective adsorption of malachite green. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560: 106-113.

Qu, W. Yuan, T. Yin, G. Xu, S. Zhang, Q. ve Su, H. (2019). Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, 249: 45-53.

Rao, Z. Liu, S. Wu, R. Wang, G. Sun, Z. Bai, L. … (2019). Fabrication of dual network self-healing alginate/guar gum hydrogels based on polydopamine-type microcapsules from mesoporous silica nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129: 916-926.

Roche, H.-L. (2005). L-Dopa. American Chemical Society, web sitesinden erişilen adres: https://pubsapp.acs.org/cen/coverstory/83/8325/8325l-dopa.html.

Sadiq, A. C. Rahim, N. Y. ve Suah, F. B. M. (2020). Adsorption and desorption of malachite green by using chitosan-deep eutectic solvents beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164:3965-3973.

Saeed, M. Munir, M. Nafees, M. Shah, S. S. A. Ullah, H. ve Waseem, A. (2020). Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Microporous Mesoporous Materials*, 291: 109697.

Saha, P. ve Chowdhury, S. (2011). Inside into adsorption thermodynamics. Tadashi, M. (Ed.). Thermodynamics içinde (s. 349-364). London, United Kingdom: IntechOpen.

Seabra, A. B. Pelegrino, M. T. ve Haddad, P. S. (2017). Antimicrobial applications of auperparamagnetic iron oxide nanoparticles: perspectives and challenges. Ficai, A. Grumezescu, A. M. (Ed.). In micro and nano technologies, nanostructures for antimicrobial therapy içinde (s. 531-550). Amsterdam: Elsevier.

Scaffaro, R. Lopresti, F. Catania, V. Santisi, S. Cappello, S. Botta,L. ve Quatrini, P. (2017). Polycaprolactone-based scaffold for oil-selective sorption and improvement of bacteria activity for bioremediation of polluted water. *European Polymer Journal*, 91: 260-273.

Shao, H. Sun, H. Yang, B. Zhang, H. ve Hu, Y. (2019). Facile and green preparation of hemicellulose based film with elevated hydrophobicity via crosslinking with citric acid. *RSC Advances*, 9: 2395-2401.

Shao, M. Chang, C. Liu, Z. Chen, K. Zhou, Y. Zheng, G. … (2019). Polydopamine coated hollow mesoporous silica nanoparticles as pHsensitive nanocarriers for overcoming multidrug resistance. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 183:110427.

Shedbalkar, U. Dhanve, R. ve Jadhav, J. (2008). Biodegradation of triphenylmethane dye cotton blue by Penicilliumochrochloron MTCC 517. *Journal of Hazardous Materials*, 157:472-479.

Shen, Z. Wen, H. Zhou, H. Hao, L. Chena, H. ve Zhou, X. (2019). Coordination bonding-based polydopamine-modified mesoporous silica for sustained avermectin release. *Material Science and Engineering C*, 105:110073.

Sibeko, M. A. ve Luyt, A. S. (2014). Preparation and characterisation of vinylsilane crosslinked low-density polyethylene composites filled with nano clays. *Polymer Bulletin*, 71: 637-657.

Silva, M. C. C. Santos, M. S. F. Bezerra, R. D. S. Araújo-Júnior, E. A. Osajima, J. A. Santos, M. R. M. C. ... (2020). Kaolinite/cashew gum bionanocomposite for doxazosin incorporation and its release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161: 927-935.

Sing, K.S.W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54, 11: 2201-2218.

Srivastava, S. Sinha, R. ve Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, 66: 319–329.

Srivastava, V. Zare, E. N. Makvandi, P. Zheng, X. Iftekhar, S. Wu, A. … (2020). Cytotoxic aquatic pollutants and theirremoval by nanocomposite based sorbents. *Chemosphere*, 268: 127324.

Sudarni, D. H. A. Aigbe, U. O. Ukhurebor, K. E. Onyancha, R. B. Kusuma, H. S. Darmokoesoemo, H. … (2021). Malachite green removal by ativated potassium hydroxide clove leaf agrowaste Bbosorbent: characterization, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Adsorption Science Technology*, 2021: 1-15. DOI: 10.1155/2021/1145312

Sun, L. Hu, S. Sun, H. Guo, H. Zhu, H. Liu, M. ve Sun, H. (2015). Malachite green adsorption onto Fe_3O_4@SiO_2-NH_2: isotherms, kinetic and process optimization. *RSC Advances*, 5: 11837.

Sun, M. Zhu, A. Zhang, Q. ve Liu, Q. (2020). A facile strategy to synthesize monodisperse superparamagnetic OA-modified Fe_3O_4 nanoparticles with PEG assistant. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 369: 49-54.

Tamanna, T. (2016). Smart Thin Films for Tunable Loading and Controlled Release of Antibiotics from Nanoparticles (Doktora tezi). Erişim adresi: https://researchbank.swinburne.edu.au/

Tan, X. Kya, N. N. Teo, W. K. ve Li, K. (2006). Decolorization of dye-containing aqueous solutions by the polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) process using a hollow fiber membrane module. *Seperation and Purification Technology*, 52: 110-116.

Taufik, A. Kalim, I. and Saleh, R. (2015). Preparation, characterization and photocatalytic activity of multifunctional Fe_3O_4/ZnO/CuO hybrid nanoparticles. *Materials Science Forum*, 827: 37-42.

Thanikaivelan, P. Narayanan, N. T. Pradhan, B. K. ve Ajayan, P. M. (2012). Collagen based magnetic nanocomposites for oil removal applications. *Scientific Reports*, 2: 230, DOI:10.1038/srep00230.

Ünal, B. Ö. (2019). Jeotermal sulardan bor giderimi için yenilikçi hidrofobik membran distilasyonu membranların üretilmesi ve proses geliştirilmesi (Doktora tezi). YÖK veri tabanından erişildi (574470).

Veintemillas-Verdaguer, S. Bomat-Miguel, O. ve Morales, M.P. (2001). Effect of the process conditions on the structural and magnetic properties of ɣ-Fe_2O_3 nanoparticles produced by laser pyrolysis. *Scripta Materialia*, 47: 589-593.

Vogler, E. A. (1998). Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 74: 69-117.

Waite, J.H. ve Qin, X. (2001). Polyphosphoprotein from the adhesive pads of mytilus edulis. *Biochemistry*, 40: 2887-2893.

Wang, X. Chen, M. Li, L. Jin, D. Jin, H. ve Ge, H. (2010). Magnetic properties of SBA-15 mesoporous nanocomposites with $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Materials Letters*, 64: 708-710.

Wang, J. Zheng, S. Shao, Y. Liu, J. Xu, Z. ve Zhu, D.J. (2010). Amino-functionalized Fe_3O_4@SiO_2 core–shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 293-299.

Wang, H. Gao, X. Duan, G. Yang, X. ve Liu, X. (2015). Facile preparation of anatase–brookite–rutile mixed-phase N-doped TiO_2 with high visible-light photocatalytic activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3: 603-608.

Wang, E. Wang, H. Liu, Z. Yuan, R. ve Zhu, Y. (2015). One-step fabrication of a nickel foam-based superhydrophobic and superoleophilic box for continuous oil–water separation. *Journal of Materials Science*, 50: 4707-4716.

Wang, S. Peng, X. Zhong, L. Tan, J. Jing, S. Cao, X. … (2015). An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup. *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 8772.

Wang, K. Fu, J. Wang, S. Gao, M. Zhu, J. Wang, Z. ve Xu, Q. (2018). Polydopamine-coated magnetic nanochains as efficient dye adsorbent with good recyclability and magnetic separability. *Journal of Colloid Interface Science*, 516: 263-273.

Wang, Y. Yan, J. Wang, J. Zhang, X. Wei, L. Du, Y. Yu, B. ve Ye, S. (2020). Superhydrophobic metal organic framework doped polycarbonate porous monolith for efficient selective removal oil from water. *Chemosphere*, 260: 127583.

Wang, J. ve Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258: 127279.

Whitney, H. M. Poetes, R. Steiner, U. Chittka, L. ve Glover, B. J. (2011). Determining the contribution of epidermal cell shape to petal wettability using ısogenic antirrhinum lines. *PLoS ONE*, 6: e17576.

Wijaya, C. J. Ismadji, S. Aparamarta, H. W. ve Gunawan, S. (2020). Hydrophobic modification of cellulose nanocrystals from bamboo shoots using rarasaponins. *ACS Omega*, 5: 20967-20975.

Worden, R.H. (2005). Geochemical analysis (including X-ray). Analytical methods, Elsevier, 54-76.

Wu, C.H. (2006). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144: 93-100.

Wu, F.-C. Tseng, R.-L. ve Juang, R.-S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150: 366-373.

Xie, A. Dai, J. Chen, X. He J. Chang, Z. Yan, Y. ve Li, C. (2016). Hierarchical porous carbon materials derived from a waste paper towel with ultrafast and ultrahigh performance for adsorption of tetracycline. *RSC Advances*, 6: 72985.

Yang, F. Dong, Y. ve Guo, Z. (2014). Facile fabrication of core shell Fe_3O_4@polydopamine microspheres with unique features of magnetic control behavior and special wettability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 463: 101-109.

Yang, L. Wang, Z. Yang, L. Li, X. Zhang, Y. ve Lu, C. (2017). Coco peat powder as a source of magnetic sorbent for selective oil–water separation. *Industrial Crops and Products*, 101: 1-10.

Yavuz, E. Tokalıoğlu, Ş. ve Patat, Ş. (2018). Core–shell Fe_3O_4 polydopamine nanoparticles as sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction of copper from food samples. *Food Chemistry*, 263: 232-239.

Ye, Q. Zhou, F. ve Liu, W. (2011). Bioinspired catecholic chemistry for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 40: 4244-4258.

Ye, J. Jin, L. Zhao, X. Qian, X. ve Dong, M. (2019). Superior adsorption performance of metal-organic-frameworks derived magnetic cobalt-embedded carbon microrods for triphenylmethane dyes. *Journal of Colloid Interface Science*, 536: 483-492.

Yi, G. He, J. Ji, B. Gao, D. Zhang, K. Wang, L. … (2020). Solvothermal-assisted in situ rapid growth of octadecylamine functionalized polydopamine-based permanent coating as stationary phase for open-tubular capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 1628: 461436.

You, Z. Xu, H. Sun, Y. Zhang, S. ve Zhang, L. (2018). Effective treatment of emulsified oil wastewater by the coagulation–flotation process. *RSC Advances*, 8: 40639.

Yu, L. Hao, G. Liang, Q. Zhou, S. ve Zhang, N.W. (2015a). Facile preparation and characterization of modified magnetic silica nanocomposite particles for oil absorption. *Appl. Surf. Sci.*, 357: 2297-2305.

Yu, L. Hao, G. Liang, Q. ve Jiang, W. (2015b). Fabrication of magnetic porous silica submicroparticles for oil removal from water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54: 9440-9449.

Zandipak, R. Sobnan Ardakani, S. ve Shirzadi, A. (2020). Synthesis and application of nanocomposite Fe_3O_4@SiO_2@CTAB-SiO_2 as a novel adsorbent for removal cyclophosphamide from water samples. *Seperation Science and Technology*, 55: 456-470.

Zhang, S. Zhang, Y. Bi, G. Liu, J. Wang, Z. Xu, Q. ... (2014). Mussel-inspired polydopamine biopolymer decorated with magnetic nanoparticles for multiple pollutants removal. *Journal of Hazardous Materials*, 270: 27-34.

Zhao, D. Feng, J. Huo, Q. Melosh, N. Fredrickson, G. H. Chmelka, B. F. ve Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279: 548-552.

Zheng, X. Zhang, J. Wang, J. Qi, X. Rosenholm, J. M. ve Cai, K. (2015). Polydopamine Coatings in Confined Nanopore Space: Toward Improved Retention and Release of Hydrophilic Cargo. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119: 24512-24521.

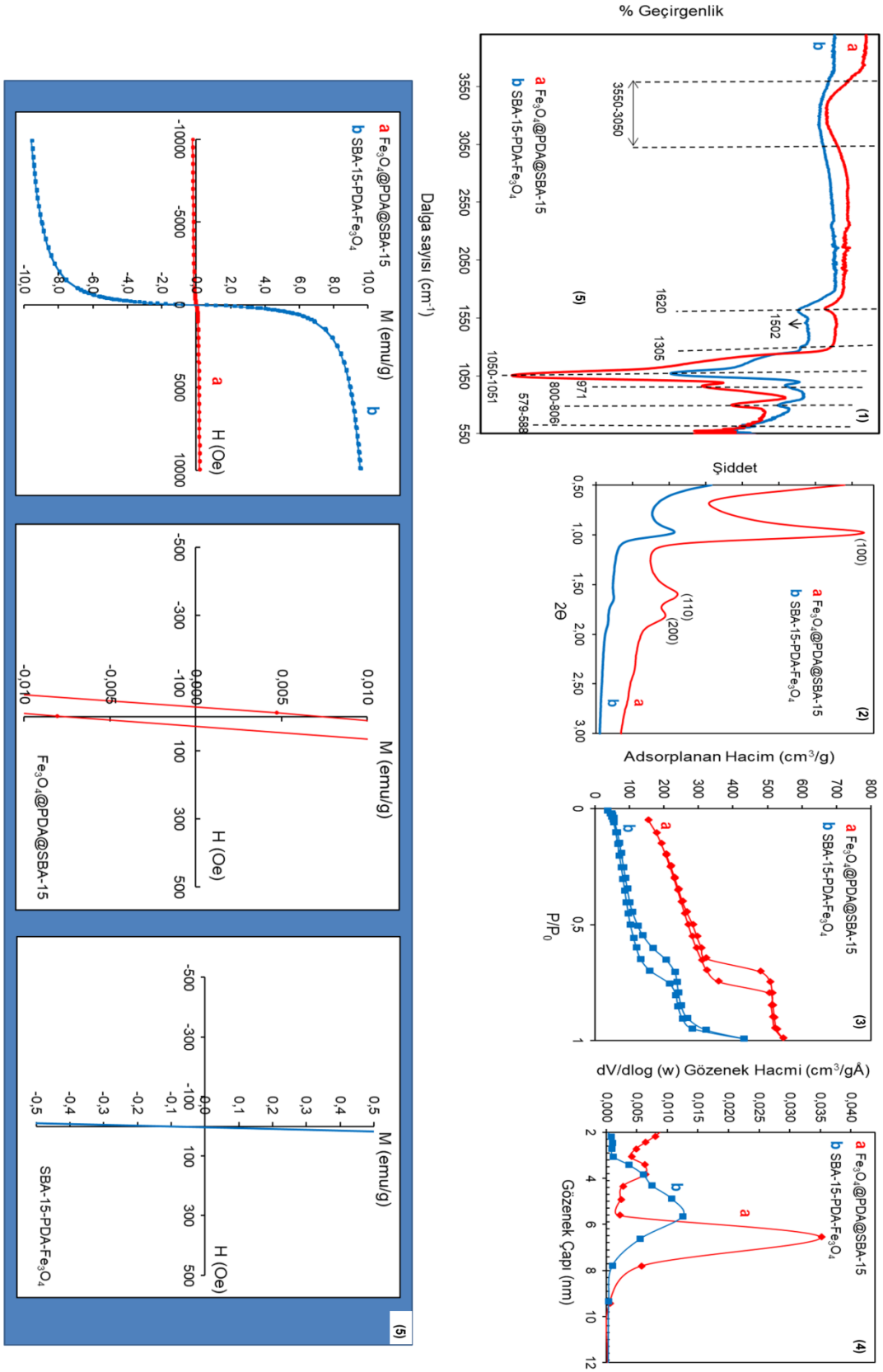
Zhu, H. Y. Jiang, R. Xiao, R. ve Zheng, G. M. (2010). Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized c-Fe_2O_3 and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresour*ce *Technology*, 101: 5063-5069.

EKLER

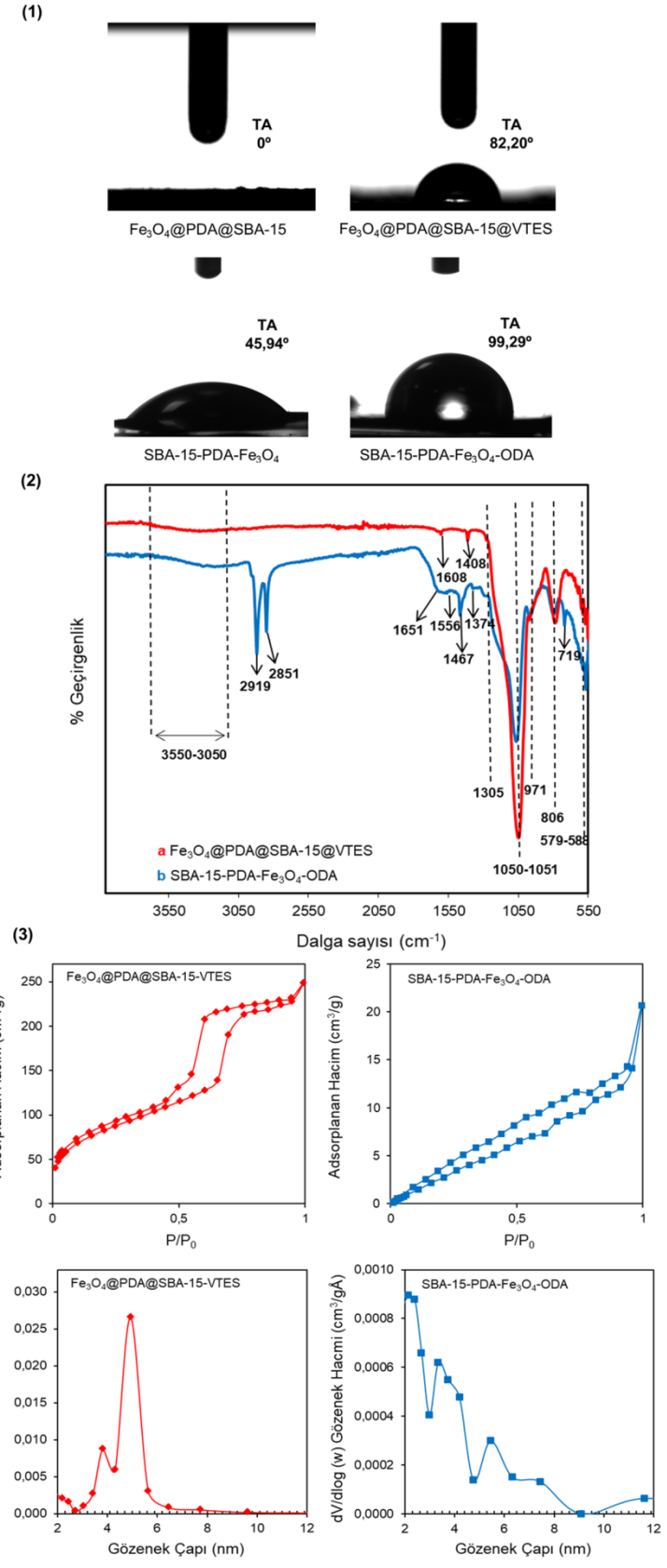
EK 1 Nanokompozitlerin karakterizasyon sonuçlarının karşılaştırılması (1) FT-IR, (2) XRD, (3) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, (4) Gözenek boyut analizi, (5) VSM

EK 2 Nanokompozitlerin hidrofobik modifikasyonundan sonra (1) su temas açıları, (2) FT-IR, (3) N_2-adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut analizi sonuçlarının karşılaştırılması

EK 1


% Geçirgenlik
a
b
3550-3050
1620
1502
1305
971
800-806
579-588
1050-1051
(1)
a Fe3O4@PDA@SBA-15
b SBA-15-PDA-Fe3O4
(5)
Dalga sayısı (cm-1)
Şiddet
(100)
(110)
(200)
2Θ
(2)
Adsorplanan Hacim (cm3/g)
P/P0
(3)
dV/dlog (w) Gözenek Hacmi (cm3/gÅ)
Gözenek Çapı (nm)
(4)
M (emu/g)
H (Oe)
(5)
Fe3O4@PDA@SBA-15
SBA-15-PDA-Fe3O4

EK 2


(1)
TA
0°
TA
82,20°
Fe3O4@PDA@SBA-15
Fe3O4@PDA@SBA-15@VTES
TA
45,94°
TA
99,29°
SBA-15-PDA-Fe3O4
SBA-15-PDA-Fe3O4-ODA
(2)
% Geçirgenlik
3550-3050
2919
2851
1651
1608
1556
1467
1305
971
806
1050-1051
719
a Fe3O4@PDA@SBA-15@VTES
b SBA-15-PDA-Fe3O4-ODA
Dalga sayısı (cm-1)
(3)
Fe3O4@PDA@SBA-15-VTES
SBA-15-PDA-Fe3O4-ODA
Adsorplanan Hacim (cm3/g)
P/P0
dV/dlog (w) Gözenek Hacmi (cm3/gÅ)
Gözenek Çapı (nm)