T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METİL TURUNCUSU BOYASININ İLETKEN POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

İrem GAZDAĞLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Doç. Dr. Birol IŞIK

İkinci Danışman

Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN

Şubat, 2026

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METİL TURUNCUSU BOYASININ İLETKEN POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE SULU ÇÖZELTİLERDEN UZAKLAŞTIRILMASI

İrem GAZDAĞLI tarafından hazırlanan tez çalışması 09.02.2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Birol IŞIK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
İkinci Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Birol IŞIK, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Fatih ÇAKAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül Çiğdem ADIGÜZEL, Üye
Bursa Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Birol IŞIK sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Metil Turuncusu Boyasının İletken Polimer Esaslı Kompozitler Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Adı SOYADI

İrem GAZDAĞLI

İmza

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FBA-2024-6500” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Muammer ve Turgut dedelerime

TEŞEKKÜR

Lisans yıllarımdan itibaren beni yetiştiren, bilgi birikimiyle bana destek olan, mesleki anlamda bana pek çok şey öğreten ve şu an olduğum kişi olmamı sağlayan, her türlü sorunumda koşulsuz şartsız destek olan çok değerli danışmanım Doç. Dr. Birol IŞIK' a çok teşekkür ederim.

Tüm süreç boyunca beni hiç yalnız bırakmayan ve tüm deneysel süreci başından sonuna kadar yakından ilgiyle takip eden, çıkan her soruna mutlaka bir çözüm yolu bulan çok değerli eş danışmanım Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN' a çok teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, her zaman arkamda olup her türlü konuda bana destek olan sevgili annem Betül Gazdağlı, babam İbrahim Gazdağlı, ablam Aylin Gazdağlı Talay'a, on yılı aşkın süredir hayatımda olan değerli arkadaşlarım Pınar, Gülben ve Zeynep; Defne, Sona ve Emir' e sonsuz teşekkür ederim.

İrem GAZDAĞLI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**

KISALTMA LİSTESİ **xi**

ŞEKİL LİSTESİ **xii**

TABLO LİSTESİ **xv**

ÖZET **xvi**

ABSTRACT **xviii**

1 GİRİŞ **1**

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 4

2 TEKSTİL BOYALARI **5**

2.1 Tekstil Boyaları Hakkında Genel Bilgi 5

2.1.1 Tekstil Boyalarının Sınıflandırılması……..…..7

2.1.2 Metil Oranj Boyası…….....11

2.1.3 Tekstil Boyalarının Ekosisteme Etkisi…….....12

2.1.4 Tekstil Boyalarını Uzaklaştırma Yöntemleri…..…..14

3 ADSORPSİYON **22**

3.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi 22

3.2 Adsorpsiyon Türleri…….....…….28

3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon…….28

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon…….....28

3.2.3 İyonik Adsorpsiyon……...29

3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler…….....30

3.3.1 Sıcaklık…….....30

3.3.2 pH…….....…..30

3.3.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi…….....…30

3.3.4 Adsorban Partikül Boyutunun Etkisi…….....…31

3.3.5 Adsorban Miktarının Etkisi…….....31

3.4 Adsorbanlar…….....31

3.4.1 İletken Polimerler…….....…..34

3.4.2 Grafitik Karbon Nitrür…….....……37

3.5 Adsorpsiyon İzotermleri…….....…….39

3.5.1 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri…….....……39

3.5.2 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri…….....…..42

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği…….....47

3.6.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model…….....47

3.6.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model…….....…..47

3.6.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli…….....…….48

3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği…….....…….49

3.8 Hata Analizleri…….....….50

4 DENEYSEL KISIM **52**

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal ve Ekipmanlar.....52

4.2 Adsorbanların Hazırlanması…….....…..53

4.2.1 g-C_3N_4 Sentezi…….....……53

4.2.2 PPy Sentezi…….....…53

4.2.3 PPy/g-C_3N_4 Sentezi…….....53

4.3 Adsorpsiyon Deneyleri…….....54

5 SONUÇ 56

5.1 Adsorbanların Karaktrizasyonu.....56

5.1.1 XRD Analizi…….....56

5.1.2 FTIR-ATR…….....….57

5.1.3 SEM-EDS Analizi…….....……57

5.1.4 BET Analizi……...……59

5.2 Adsorpsiyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi……61

5.2.1 Adsorban Miktarı…….....….61

5.2.2 Çözelti pH Değeri…….....62

5.2.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonu……..….63

5.2.4 Temas Süresi…….....……64

5.2.5 Tekrar Kullanılabilirlik……..…64

5.2.6 Gerçek Atık Su Denemesi……..65

5.2.7 Tuz Etkisi……..……66

5.3 Adsorpsiyon İzotermleri…….....……67

5.4 Adsorpsiyon Kinetiği…….....……...84

5.5 Adsorpsiyon Termodinamiği…….....……..94

5.6 Adsorpsiyon Mekanizmasının Aydınlatılması……...…96

5.7 Bulguların Değerlendirilmesi……...…….97

KAYNAKÇA **99**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **116**

SİMGE LİSTESİ

m	Adsorban dozajı
M	Adsorbatın molekül ağırlığı
E	Adsorpsiyon enerjisi
B	Adsorpsiyon ısısıyla ilgili sabit
ε	Adsorpsiyon potansiyeli
K_g	Adsorpsiyon sürecine en uyumlu izoterm modelinin sabiti
n	Adsorpsiyon yoğunluk parametresi
V	Boya çözeltisinin hacmi
γ	Boyutsuz aktivite katsayısı
C_e	Dengedeki adsorbat konsantrasyonu
q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
R	Evrensel gaz sabiti
β	E'ye bağımlı sabit
K_F	Freundlich izoterm sabiti
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi
R	Gaz sabiti
q_t	Herhangi bir andaki adsorpsiyon kapasitesi
C	Kesim noktası
χ^2	Ki-kare
r^2	Kolerasyon katsayısı
K_L	Langmiur izoterm sabiti
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K_p	Partikül içi difüzyon hız sabiti
T	Sıcaklık
K_s	Sips izotermi denge sabiti
b_T	Sorpsiyon ısısıyla ilişkili Temkin izoterm sabiti

K_T	Temkin izoterm sabiti
K_e^0	Termodinamik denge sabiti
q_{D-R}	Teorik adsorpsiyon kapasitesi
k_1	Yalancı birinci derece hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti

KISALTMA LİSTESİ

ARE	Mutlak bağıl hata
BET	Brauner, Emmett, Teller
COVID-19	Koronavirüs hastalığı
DNA	Deoksiriboz nükleik asit
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDS	Enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR-ATR	Fourier transform infrared-azaltılmış toplam yansıma
g-C_3N_4	Grafitik karbon nitrür
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MO	Metil oranj boyası
MOF	Metal organik kafesler
pH_{pzc}	Sıfır yük noktası
PPy	Polipirol
RMSE	Kök ortalama kare hatası
SD	Standart sapma
SSE	Karesel hataların toplamı
XRD	X ışını difraksiyon spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir boya molekülünün oksokrom ve kromofor grupları……..….**6**
Şekil 2.2 Suda çözünebilen ve çözünemeyen boyalar.....…..….**10**
Şekil 2.3 Metil turuncusu boyası **11**
Şekil 2.4 Boya atık maddelerinin besim zinciri yoluyla insanlara geçişi **13**
Şekil 2.5 Tekstil boyalarını uzaklaştırma yöntemleri.....**14**
Şekil 2.6 Membran filtrasyonu prosesi……...**15**
Şekil 2.7 Koagülasyon prosesi…….……..**16**
Şekil 2.8 Flotasyon prosesi…….....**17**
Şekil 2.9 Fotokatalitik degredasyon prosesi……...**18**
Şekil 2.10 Ters osmoz prosesi……...….**19**
Şekil 2.11 İyon değişimi prosesi…….....**20**
Şekil 3.1 Scheele'nin kurduğu gaz adsorpsiyonu prosesi……...…...**23**
Şekil 3.2 Kresil mavisinin katı bir yüzeyde tutunması…….…..**23**
Şekil 3.3 Boya adsorpsiyonu prosesi…….…**24**
Şekil 3.4 Günlük hayatımızda adsorpsiyonun gerçekleştiği durumlar……..….**26**
Şekil 3.5 Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı……...**27**
Şekil 3.6 Adsorpsiyon ve desorpsiyon…….....**27**
Şekil 3.7 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon……...**29**
Şekil 3.8 Bir adsorbanda bulunması gereken özellikler…….……**32**
Şekil 3.9 Literatüre göre adsorpsiyonda en çok tercih edilen adsorbanlar…….....**33**
Şekil 3.10 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) elektrik iletim mekanizması……....**35**
Şekil 3.11 Polianilin molekülü……...……**36**
Şekil 3.12 Polipirol molekülü…….…...**37**
Şekil 3.13 g-C_3N_4 yapısı……...…….**38**
Şekil 3.14 BET izoterm sınıflandırmasına göre izoterm tipleri…….**43**
Şekil 3.15 Giles izoterm sınıflandırması……..……..**45**
Şekil 3.16 Partikül içi difüzyon modelinde kütle transfer şekilleri…….…...**48**
Şekil 4.1 Adsorbanların hazırlanması…….....**54**

Şekil 5.1 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD spekturumu.....**56**

Şekil 5.2 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spekturumu…….....……**57**

Şekil 5.3 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri…….....……**58**

Şekil 5.4 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası EDS görüntüleri…….....……**58**

Şekil 5.5 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği ve gözenek boyutu dağılımı görüntüleri……**59**

Şekil 5.6 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin optimum adsorban miktarı…….....….**61**

Şekil 5.7 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine optimum pH değeri…….....…..**62**

Şekil 5.8 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin pH_{pzc} değeri…….....…..**63**

Şekil 5.9 Başlangıç boya konsantrasyonunun PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine etkisi…….....……**63**

Şekil 5.10 Temas süresinin PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine etkisi…….....……**64**

Şekil 5.11 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine tekrar kullanılabilirliği…….....…**65**

Şekil 5.12 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonunda farklı su numunelerinin etkisi…….....…**66**

Şekil 5.13 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonunda tuz etkisi.....**67**

Şekil 5.14 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin MO adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm eğrisi…….....**68**

Şekil 5.15 298 K' de üretilen adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması…….....**69**

Şekil 5.16 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan Langmuir eğrisi…..…**70**

Şekil 5.17 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan Freundlich eğrisi……..**72**

Şekil 5.18 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan Temkin eğrisi…….....**74**

Şekil 5.19 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan Sips eğrisi…….....**76**

Şekil 5.20 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan D-R eğrisi…….....**78**

Şekil 5.21 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan yalancı birinci derece kinetik model eğrisi…….....**85**

Şekil 5.22 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan yalancı ikinci derece kinetik model eğrisi…….....…**87**

Şekil 5.23 PPy/ g-C_3N_4 kompozitinin doğrusal olmayan partikül içi difüzyon modeli eğrisi…….....**89**

Şekil 5.24 MO'nun PPy/ g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri…….....**95**

Şekil 5.25 MO'nun PPy/ g-C_3N_4 kompoziti üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon mekanizması**…….....97**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Boya giderim yöntemlerinin karşılaştırılması**…….....……21**

Tablo 5.1 PPy/g-C_3N_4/30 adsorbanının dokusal özellikleri**…….....59**

Tablo 5.2 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Langmuir izoterm parametreleri**..70**

Tablo 5.3 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Freundlich izoterm parametreleri**.72**

Tablo 5.4 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Temkin izoterm parametreleri**.....74**

Tablo 5.5 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Sips izoterm parametreleri**.....76**

Tablo 5.6 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan D-R izoterm parametreleri**.....78**

Tablo 5.7 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, D-R izotermlerine ait hata analizleri**.....80**

Tablo 5.8 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci derece kinetik model parametreleri**.....85**

Tablo 5.9 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı ikinci derece kinetik model parametreleri**.....87**

Tablo 5.10 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri**.....90**

Tablo 5.11 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon kinetik modellerine ait hata analizleri**.....91**

Tablo 5.12 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri**.....95**

ÖZET

Metil Turuncusu Boyasının İletken Polimer Esaslı Kompozitler Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması

İrem GAZDAĞLI

Kimya Bölümü / Fizikokimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Birol IŞIK

İkinci Danışman: Doç. Dr. Volkan UĞRAŞKAN

Bu tez çalışmasında polipirol/grafitik karbon nitrür (PPy/g-C_3N_4) kompoziti kullanılarak sulu çözeltilerden anyonik metil turuncusu boyasının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasına ait deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Öncelikle belli miktarda polipirol, polipirole göre ağırlıkça %10-20-30 olacak şekilde grafitik karbon nitrür ile katkılandırılarak sentezlendi. Sentez sonucunda yıkanıp kurutularak adsorban olarak kullanıma hazır hale getirildi. Ardından adsorpsiyon deneyleri 2-12 pH, 20-60 mg/L konsantrasyon, 0-180 dakika temas süresi, 0,01-0,20 g/50 mL adsorban miktarı aralığında ve 110 rpm karıştırma hızında yürütülerek adsorpsiyon süreci için optimum koşullar belirlendi. Ardından denge ve kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon denge çalışmalarından elde edilen ham veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips ve Temkin izoterm modellerine, adsorpsiyon kinetik çalışmalardan elde edilenler ise yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modellerine uygulandı. Adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklıklarda yürütülerek adsorpsiyon

termodinamiği incelendi. Çalışma sonunda deneysel veriler ve hata analizleri de değerlendirilerek adsorpsiyon prosesine en uyumlu izoterm modelinin Sips izotermi olduğu, kinetik modellerden ise yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı gözlemlendi. Ayrıca en yüksek adsorpsiyon kapasitesi %30 polipirol/grafitik karbon nitrür kompozitiyle Langmuir izoterminden 38,26 mg/g, Sips izoterminden ise 37,96 mg/g olarak hesaplandı. Termodinamik hesaplamalar sonucunda %30 oranındaki kompozit için entalpi değeri 16,86 kJ/mol olarak bulundu ve bu da sürecin endotermik olarak gerçekleştiğini gösterdi. Gibbs serbest enerji değeri ise 298 K' de -29,67 kJ/mol olarak bulundu ve bu da adsorpsiyonun istemli olarak gerçekleştiğini gösterdi. Tuz konsantrasyonunun adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisi NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ kullanılarak gerçekleştirildi. Musluk suyu, içme suyu ve damıtılmış su için giderim yüzdeleri sırasıyla %92,8, %95,0 ve %95,9 idi. Yeniden kullanılabilirlik çalışmalarından, adsorbanların 6 döngüye kadar etkili bir şekilde tekrar tekrar kullanılabileceği görüldü. Yapılan bu çalışma polipirol grafitik karbon nitrür kompozitinin metil turuncusu toksik boyasını ortamdan gidermek için etkili bir adsorban olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, grafitik karbon nitrür, metil turuncusu, polipirol.

ABSTRACT

Removal of Methyl Orange Dye From Aqueous Solutions By Adsorption Method Using Conductive Polymer-Based Composites

İrem GAZDAĞLI

Chemistry / Department of Physical Chemistry
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birol IŞIK
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Volkan UĞRAŞKAN

In this thesis study, experimental work was conducted on the removal of anionic methyl orange dye from aqueous solutions using a polypyrrole/graphitic carbon nitride composite (PPy/g-C_3N_4) via adsorption. First, a certain amount of polypyrrole was synthesized by blending it with graphitic carbon nitride at a weight ratio of 10-20-30% relative to polypyrrole. The synthesized material was washed and dried to prepare it for use as an adsorbent. Adsorption experiments were then conducted at pH values ranging from 2 to 12, concentrations from 20 to 60 mg/L, contact times from 0 to 180 minutes, adsorbent amounts ranging from 0.01 to 0.20 g/50 mL, and a stirring speed of 110 rpm to determine the optimal conditions for the adsorption process. Subsequently, equilibrium and kinetic studies were conducted. Raw data obtained from adsorption equilibrium studies were applied to Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Sips, and Temkin isotherm models, while data obtained from adsorption kinetic studies were applied to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion models. Adsorption experiments were conducted at different temperatures to investigate adsorption thermodynamics. At the end of the study, experimental data and error analyses were also evaluated, and it was observed that the Sips isotherm was the most compatible

with the adsorption process, while the pseudo-second-order kinetic model was the most compatible with the kinetic models. Additionally, the highest adsorption capacity was calculated as 38.26 mg/g from the Langmuir isotherm and 37.96 mg/g from the Sips isotherm for the 30% polypyrrole/graphitic carbon nitride composite. Thermodynamic calculations showed that the enthalpy value for the 30% composite was 16.86 kJ/mol, indicating that the process was endothermic. The Gibbs free energy value was found to be -29.67 kJ/mol at 298 K, indicating that adsorption occurred spontaneously. The effect of salt concentration on the adsorption process was investigated using NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, and $CaCl_2$. The removal percentages for tap water, drinking water, and distilled water were 92.8%, 95.0%, and 95.9%, respectively. From reusability studies, it was observed that the adsorbents could be effectively reused up to 6 cycles. This study demonstrated that the polypyrrole graphitic carbon nitride composite is an effective adsorbent for removing methyl orange toxic dye from the environment.

Keywords: Adsorption, graphitic carbon nitride, methyl orange, polypyrrole.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Su, en önemli ve en temel doğal kaynaklardan biridir ve canlı organizmaların günlük temel ihtiyaçları için vazgeçilmezdir. Özellikle yüzey suları tarım, sanayi, belediye hizmetleri gibi farklı amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzey suyu kalitesi konusu, insan sağlığı ve sucul eko-sistemlerin yanı sıra çevre üzerindeki etkileri nedeniyle çok hassas bir konudur [1]. Dünya Sağlık Örgütüne göre hastalıkların büyük bir kısmı suyla bulaşmaktadır. Hijyenik olmayan su nedeniyle insan sağlığı tehdit altına girebilmektedir. Su kirliliği, insan sağlığının yanı sıra su ekosistemine ve çevreye de oldukça zarar vermektedir. Evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı, su depolarından gelen sızıntı, denizlere boşaltım, radyoaktif atıklar ve atmosferik çökelme su kirliliğinin başlıca nedenlerindendir. Su kirliliğine neden olan faktörlerden biri de tekstil endüstrisi faaliyetleridir [2]. Tekstil endüstrileri çoğu ülkenin ekonomisine önemli bir katkı sağlamaktadır. Tekstil endüstrisindeki çok çeşitli ve çok sayıda ürün, bu endüstriyi gıda üretiminden sonra en büyük ikinci endüstri sektörü haline getirmektedir. Bu endüstride kullanımı büyük önem taşıyan malzemelerden biri boyalardır. Boyalar, bir substrata eklendiğinde, substratın doğasına bağlı olarak belirli koşullarda bir işlem yoluyla renk veren ve substratla birlikte değişebilen maddeler olarak tanımlanabilirler. Üzerlerine gelen ışığı yansıtmalarına göre renk verirler. Doğal ve sentetik olmak üzere pek çok boya çeşidi vardır [3]. Boyalar, bulunduğu ortama renk verdikleri için atık sularda fark edilen ilk kirleticidir. Suda çok az miktardaki sentetik boyalar bile su kütlelerinin estetik değerini, şeffaflığını ve gaz çözünürlüğünü etkiler. Suya giren güneş ışığını adsorbe ederek yansıtırlar, bu da suda yaşayan türlerin büyümesine engel olur ve fotosentezi engeller. Ayrıca,

konsantrasyonlarına ve maruz kalma sürelerine bağlı olarak organizmalar üzerinde akut ve kronik etkilere sahip olabilirler. Bu tür zararlı etkilerinden dolayı sulu ortamdan uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Boya içeren atık sulardan rengin giderilmesi gün geçtikçe önemli hale gelen bir konu haline gelmiştir. Boyaları ayrıştırmanın amacı sadece rengi gidermek değil, aynı zamanda toksisiteyi ortadan kaldırmak veya önemli ölçüde azaltmaktır [4]. Çevreye zararlı azo boyalardan birisi olan metil turuncusu, (MO) organik, heterosiklik, sülfonatlı ve suda çözünürlüğü yüksek anyonik bir boyadır. MO, boyama, deri, tekstil ve kağıt hamuru endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca birçok araştırma laboratuvarında pH indikatörü olarak kullanılır. MO boyası yeterli arıtma yapılmadan nehirlere, sulak alanlara ve tarım alanlarına deşarj edilirse, buralarda ciddi etkilere neden olabilir. MO boyasının insanlarda ve hayvanlarda yüksek toksisiteye, kanserojenik, mutajenik ve teratojenik etkilere neden olduğu bildirilmiştir. Ayrıca topraktaki tuzluluğu artırarak toprak verimliliğini, mahsul verimini ve biyoçeşitliliği azaltır [5], [6].

Atık sularla ilgili çevre ve sağlık endişeleri nedeniyle, boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında farklı ayırma teknikleri kullanılmıştır. Çeşitli boya giderme teknikleri kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılır. Fiziksel yöntemler arasında iyon değişimi ve filtrasyon/koagülasyon yöntemleri vb. yer alırken, kimyasal yöntemler arasında ozonlama, fenton reaktifi, fotokatalitik reaksiyonlar ve biyolojik yöntemler arasında aerobik bozunma, anaerobik bozunma, biyosorpsiyon gibi yöntemler bulunmaktadır. Ancak tüm bu yöntemlerin yüksek yatırım ve işletme maliyetleri, boya gideriminde verimsizlik ve kalan boya çamurunun uygun şekilde arıtılması gerekliliği gibi bazı dezavantajları vardır. Literatüre göre adsorpsiyon, basit işlem süreci, düşük maliyeti, toksik madde oluşturmaması ve toksik maddeleri gidermede verimli sonuçlar vermesi nedeniyle boyama atık sularını arıtmak için en yaygın kullanılan yöntemdir [7], [8], [9].

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan ve seçilen bileşikleri çözeltiden adsorbe eden malzeme adsorban olarak adlandırılır. Literatürde kirleticileri gidermek için mevcut kaynaklardan binlerce adsorban önerilmiştir. Kil mineralleri, biyokütle, tarımsal atıklardan elde edilen malzemeler ve yan ürünler bunlara örnek verilebilir. Aktif karbon, her ne kadar kullanımı yaygın bir adsorban olsa da yüksek maliyetli oluşu onu kullanıma elverişsiz hale getirmiştir. Bunların haricinde nanomalzemeler, aktif

bölgelere sahip olan yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorpsiyonda tercih edilen malzemelerdir [9], [10], [11]. Nanomalzemelerden birisi olan grafitik karbon nitrür, karbon nitrürlerin en karalı allotropu olan ve adsorban olarak kullanılabilen yarı iletken bir malzemedir. Bu nano yapıdaki iki boyutlu malzeme, toprakta bol miktarda bulunan karbon ve nitrojen elementlerinden oluşur; siyanamid, disiyandiamid, melamin, üre ve guanidin hidroklorür gibi nitrojen bakımından zengin çeşitli düşük maliyetli öncüllerin termal yoğunlaşması yoluyla kolayca üretilebilir. Bu nedenle ekonomik, çevre dostu aynı zamanda verimli bir adsorbandır. İnce kalınlıkta pek çok tabaka yapısından oluşması, malzemeye adsorpsiyon bölgeleri sağlayan yüksek yüzey alanı özelliği kazandırır [12], [13]. Kullanımı avantaj sağlayan diğer malzemelerden olan iletken polimerler, sıklıkla sentetik metaller olarak bilinirler, son derece geri dönüşümlü redoks davranışı gösteren, plastikler ve metallerin paylaştığı özellikleri sergileyen organik polimerlerdir. Az maliyetli olmaları, iyi çevresel kararlılıkları ve elektrik iletkenliklerinin yanı sıra yararlı mekanik, optik ve elektronik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir [14], [15]. Çeşitli iletken polimerler, omurgalarında kolayca ayarlanabilen/işlevselleştirilebilen farklı fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle üstün adsorbanlar olarak tanımlanmaktadırlar ve atık sulardan çeşitli toksik kirleticilerinin giderilmesinde mükemmel uygulanabilirlik göstermektedirler [16]. Polipirol iletken polimeri, yüksek stabilitesi, homopolimer ve kompozit oluşturma yeteneğinin yüksek olması gibi özellikleri nedeniyle artan ticari ilgiye sahip olan iletken polimerlerden birisidir. Polipirol, birbirine bağlı hiyeraşik zincir yapısı sayesinde güçlü adsorpsiyon performansı sergilemektedir. Ayrıca, kendine özgü iletkenliği, adsorpsiyon sırasında gelişmiş elektron transferini kolaylaştırarak yüklü kirleticilerle etkileşimi artırır. Bu malzeme, sudaki hem organik hem de inorganik kirleticileri etkili bir şekilde hedef alan kompozitler oluşturabilir. Oluşturulan bu kompozitlerle fonksiyonel grupların kullanılabilirliği artar, bu da genel boya giderim verimliliğinde iyileşmeler sağlayabilmektedir [17], [18].

1.2 Tezin Amacı

Tezin amacı, günümüz çağının önemli problemlerinden biri olan tekstil atık sularının neden olduğu su kirliliğine alternatif bir çözüm yolu bulmak ve bunu düşük maliyetli, kolay uygulanabilir bir şekilde yapmaktır. Bu amaçla tekstil atıklarından birisi olan MO boyasının farklı oranlarda grafitik karbon nitrür ile katkılandırılmış polipirol adsorbanı ile ortamdan adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılma performansı incelenecektir. Grafitik karbon nitrür ile katkılandırma sonrası hem maliyeti azaltmak, hem adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amaçlanmaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda en verimli adsorpsiyon koşullarının tespit edilip adsorpsiyonun doğası incelendikten sonra bu çalışma kapsamında literatüre de katkı sağlanması hedeflenmektedir.

2
TEKSTİL BOYALARI

2.1 Tekstil Boyaları Hakkında Genel Bilgi

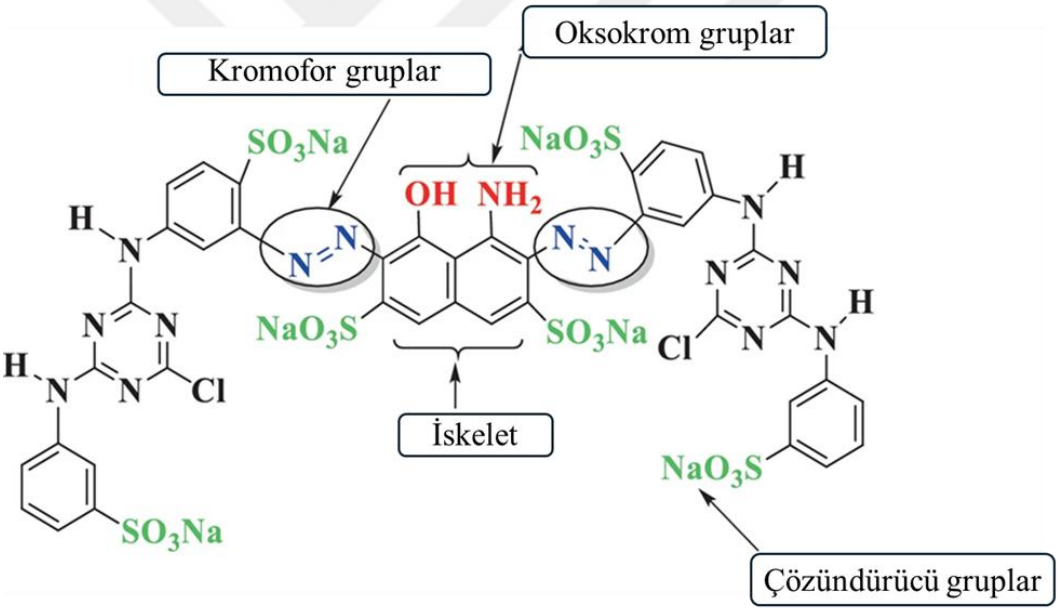
Boyaların kullanımı uzun zamandır insan uygarlığının vazgeçilmez bir yönü olmuştur. Doğal kaynakların ilk kullanımından karmaşık organik bileşiklerin modern sentezine kadar, boya çalışmaları, her biri renklendirme, malzeme bilimi ve insan yaratıcılığının anlaşılmasına katkıda bulunan çok çeşitli disiplinleri kapsar. Aynı zamanda toplumlar büyüdükçe, ticaret ve keşif yoluyla birbirine bağlandıkça, daha geniş bir renk yelpazesine olan talep, yeni boya kaynaklarının ve giderme tekniklerinin keşfedilmesine yol açmıştır [19]. Boyaların tarihindeki büyük değişim, 1856 yılında William Henry Perkin'in sıtmanın tedavisinde kullanılan kinin ilacını sentezlemeye çalışırken mauvein adlı boyayı keşfetmesi ile başladı.

Genel anlamda boyalar, ışığı emen ve görünür bölgeye renk veren karmaşık doymamış organik maddeler olarak nitelendirilirler. Boyalar, görünür spektrumda yani 380 ila 750 nm dalga boyundaki ışık radyasyonunu absorbe etme kapasiteleri ile karakterize edilir. Beyaz ışığın bir cisim üzerinde yansıma veya iletim ya da difüzyon yoluyla renkli ışığa dönüşmesi, belirli atom grupları tarafından enerjinin seçici olarak emilmesinden kaynaklanır. Boyanın rengi ise emilmeyen ve yansıtılan ışığın bir kısmından ileri gelmektedir. Kısacası bir boya, belirli ışıklı radyasyonları emebilen ve ardından tamamlayıcı renkleri yansıtabilen bir gövdedir. Konjuge çift bağlar, ışığın emilimine elverişli bir kimyasal yapı oluşturur. Bu nedenle, renklendiriciler yapı olarak genellikle aromatik aminler içerir [20].

Renk ve yapı ilişkilerinin anlaşılması, yeni boyaların tasarımında her zaman kritik öneme sahip olmuştur. Kromofor ve oksokrom olarak adlandırılan grupların aydınlatılması, renk bilimine yapılan en önemli katkılardan biridir. Kromoforlar genellikle elektron çeken gruplardan oluşurken oksokromlar elektron veren

gruplardır ve bunlar birbirlerine konjuge bir sistem ile bağlıdırlar. Bu grupların varlığı, birbirleriyle olan ilişkileri rengin kökenini açıklamak için basit bir yöntem olarak önerilmektedir.

Kromofor gruplara C=C, C≡C, C=O, C≡N, N=N, NO_2 gibi molekül grupları örnek verilebilir. π elektronlarına sahip C=C veya C≡C gibi kromoforlar π → π* geçişlerine uğrarken, hem π hem de bağ yapmayan elektronlara sahip olanlar (örneğin C=O, C≡N veya N=N) π → π*, n → π* ve n → σ* geçişlerine uğrarlar. Kromoforlar, bulunduğu bileşiklerde rengin ortaya çıkmasından sorumlu olan kimyasal gruplardır. Oksokrom gruplara ise NH_2, OH, SH, halojenler vb örnek verilebilir. Oksokromlar, rengin yoğunluğunu artıran, izole elektron çiftleri içeren ve aynı zamanda boyaların önemli parçaları olan fonksiyonel gruplardır. Bir boya molekülündeki oksokrom ve kromofor gruplar Şekil 2.1' de gösterilmiştir [21], [22], [23].



Şekil 2.1 Bir boya molekülünün oksokrom ve kromofor grupları

Günümüzde, ticari olarak 10.000'den fazla boya çeşidi mevcuttur. Dünya çapında yıllık boya üretimi 7×10^5 ton civarındadır; boyaların %10-15'i atık su olarak su kaynaklarına boşaltılmaktadır [24]. Boya kullanan endüstriler arasında tekstil endüstrisinin dünya çapında yılda yaklaşık 10.000 ton ile en yüksek miktarda boyar madde kullandığı söylenmektedir. Bunun yanı sıra, bu sektörün yılda yaklaşık 100 ton boya atığı ürettiği bilinmektedir ki bu, tek bir sektörden çıkan en yüksek boya atığı miktarıdır. Tekstil endüstrilerinin çeşitli proseslerinde yüksek miktarda boyar

madde kullanımı ve proseslerde yüksek derecede su ihtiyacı muazzam miktarlarda boya atık suyunun oluşmasına neden olmaktadır [25].

2.1.1 Tekstil Boyalarının Sınıflandırılması

Boyalar, genel itibariyle suda çözünebilen ve çözünemeyen boyalar olarak ikiye ayrılırlar. Suda çözünebilen boyalara asidik, bazik, reaktif ve direkt boyalar örnek olarak verilebilirken suda çözünemeyen boyalara vat, sülfür, dispers boyalar ve pigmentler örnek olarak verilebilir [26].

2.1.1.1 Asidik Boyalar

Asidik boyalar, yapılarında sülfonil (-SO_4H) veya karboniksil (-COOH) grupları bulunduran boyar maddeler olarak tanımlanabilir. Asidik boyalar, tipik olarak akrilik, yün, naylon ve naylon/pamuk karışımlarını boyamak için kullanılırlar. Asidik boyalar olarak adlandırılmalarının sebebi kumaşların azotlu liflerine organik veya inorganik asit çözeltileri içinde uygulanmasından kaynaklıdır. Boya ve elyaf arasındaki kimyasal reaksiyonlar elyaf üzerinde çözünmeyen bir renk molekülü oluşturur. Molekül ağırlıkları 200 ila 900 arasında değişir ve molekül ağırlığı ne kadar yüksekse, boya alımının homojenliği o kadar zayıftır [27], [28].

2.1.1.2 Bazik Boyalar

Bazik boyalar, renkli kısımları pozitif yüke sahip katyonlar olarak azot ve kükürt atomlarını içeren boya çeşididir. Bu nedenle katyonik boyalar olarak da isimlendirilebilirler. Bu boyalar aslında bazik grup olarak amino içeren boyaların oluşturduğu tuzlardır. Renk haslığı zayıf olan sınırlı selülozik ve protein kumaş sınıfına uygulanabilirler. Örneğin, kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylon ve polyesterlerde kullanılabilirler. Boyanın elyaf üzerine alınmasına yardımcı olmak için genellikle boya banyosuna asetik asit eklenir. İlk sentetik boya olan mauvein boyası bu boya sınıfına aittir [3], [27], [29].

2.1.1.3 Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar, geniş renk yelpazeleri, uygulama esneklikleri ve yün, ipek, pamuk gibi doğal elyaflar ile rejenere selülozik elyaflar üzerinde sağladıkları üstün haslık özellikleri sayesinde modern sentetik boyaların en başarılı türlerinden biridir. Reaktif boyalar, yapılarında bulunan reaktif gruplarla lifli substratlardaki nükleofilik bölgelerle kovalent bağlar oluşturma yeteneğine sahiptirler. Ayırt edici reaktif gruplar içeren birçok reaktif boya türü vardır. Reaktif boyalar genellikle iyi

bir yıkama haslığına sahiptir. Bu, boyama işlemi sırasında alkali pH koşulları altında boya molekülleri ile elyaf polimeri arasında oluşan son derece güçlü kovalent bağlar ile açıklanabilir [30], [31].

2.1.1.4 Direkt Boyalar

Direkt boyarmaddeler, genellikle sülfonik asitlerin sodyum tuzları şeklinde bulunan boya sınıfıdır. Renkli bölümleri oluşturan iyon ise anyon formunda bulunmaktadır. Bu boyalar, rayon, keten ve diğer selülozik liflerin aynı zamanda yün ve ipeğin boyanmasında da kullanılabilir. Liflerin moleküllerine gevşek bir şekilde bağlandıkları için, uygulandıktan sonra hızlı kuruma özelliği göstermezler ve genellikle 79,4 °C ile 93,3 °C arasındaki sıcaklıklarda kullanılırlar. Direkt boyalar, fiksatif özellikleri olmadığı için yalnızca soğuk su ile yıkanabilirler. Bazı direkt boya türleri su ve etanolde oldukça çözünürdür ve genellikle deri, kağıt ve biyolojik materyallerin boyanmasında uygulama alanı bulurlar. Bununla birlikte, diğer tüm boyalara kıyasla en ucuz fiyat avantajına sahip olmaları önemli bir diğer tercih sebebidir [26], [27], [32].

2.1.1.5 Sülfür Boyaları

Sülfür, bir diğer adıyla kükürt boyaları aromatik halkaların di ve polisülfit bağlarının oluşmasıyla meydana gelen bileşiklerdir [33]. Sülfür boyaları derin bir renk tonuna, mükemmel yıkama direncine sahip iken güneş ışığına karşı direnci düşük olan boyalardır. Bu boyalarla ilgili temel sorun, malzemeyi yumuşatmaları veya yapı bileşimini bozarak kırılmaya yatkın hale getirmeleridir. Sülfür boyası, alkali bir indirgeme sürecinde sodyum sülfitin indirgeyici ajan olarak kullanılmasıyla kumaşa uygulanır. Bu boyalar daha ekonomik olup, daha iyi ışık haslığı sunar [3].

2.1.1.6 Vat Boyaları

Vat boyaları tekstil boyama için yılda binlerce ton üretilmekte olup sodyum ditionit gibi inorganik bir tuz kullanılarak indirgenebilirler ve böylece suda çözünür hale gelirler. Tekstil ürünü indirgenmiş boya çözeltisine batırıldıktan sonra, vat boyası yeniden oksitlenerek nötr, çözünmeyen formuna döner ve böylece tekstil ürününe kalıcı bir renk verir. Bu işlem, çoğunlukla boyar madde yapısı içindeki konjuge ketonların varlığıyla sağlanan, kolayca erişilebilir indirgenmiş bir "löko" formunu gerektirir. Örneğin, antrakinon vat boyaları, indirgenme sırasında asidik hidroksil gruplarına dönüşerek alkali ortamda çözünür hale gelen karbonil gruplarına sahip

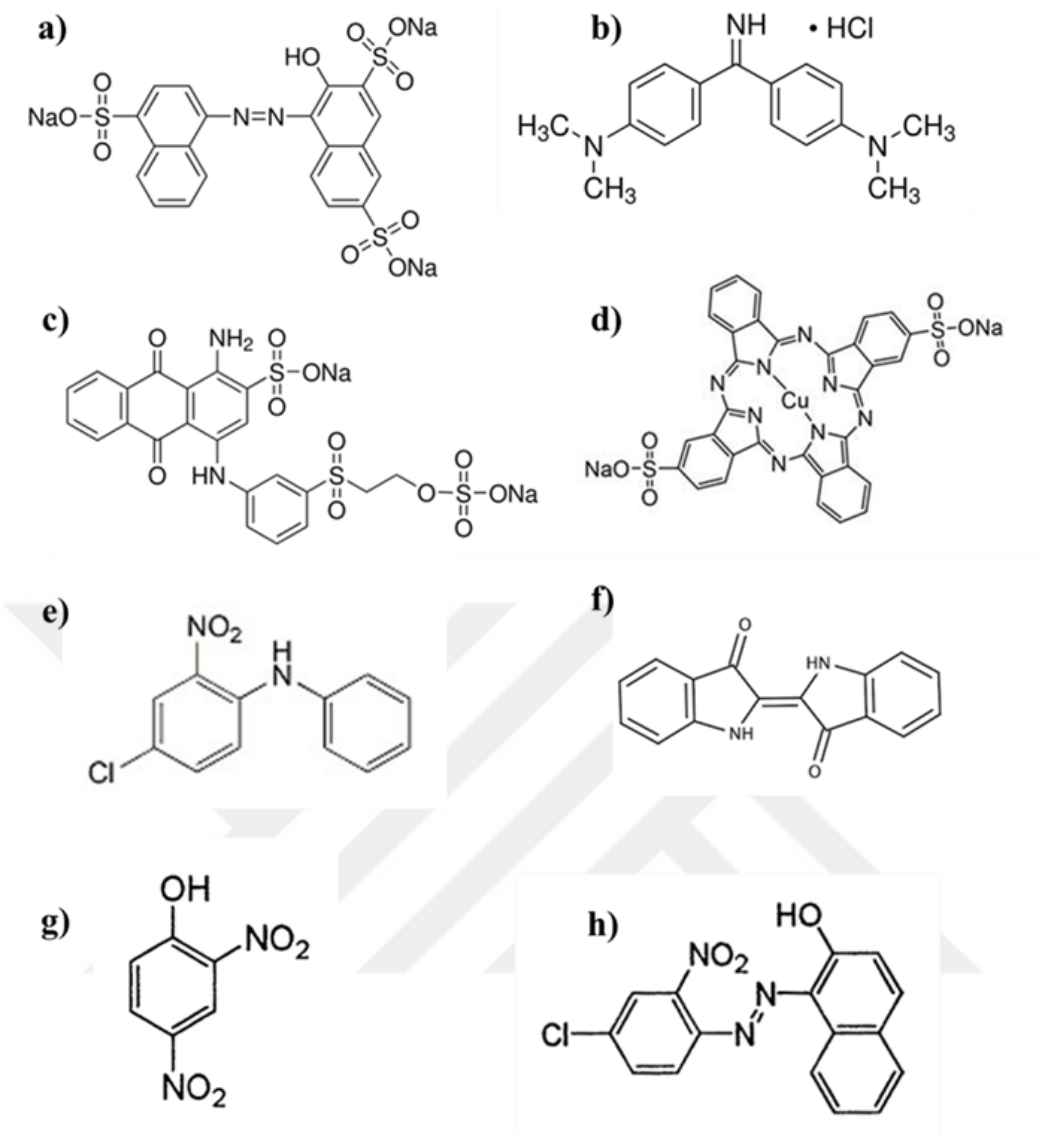
olurlar. Son zamanlarda bu boya türü organik elektronik uygulamalar için araştırılmıştır. Vat boyalarının çoğu, görünür ışık spektrumunun düşük enerji bölgesinde verimli ışık emilimi sağlayan geniş bir π-konjuge sisteme sahiptir. Bu özellik, onları organik güneş hücreleri için ışık toplayıcı yarı iletkenlerin üretimi açısından oldukça ilgi çekici yapı taşları haline getirir [34], [35].

2.1.1.7 Dispers Boyalar

Dispers boyalar, suda az çözünürlüğe sahip iyonik olmayan kimyasallardır ve bu nedenle polyester, naylon ve asetat gibi hidrofobik lifler için nispeten daha iyi bir kalıcılığa sahip olabilirler. 1953 yılında Boyacılar ve Renklendiriciler Derneği bu boyaları genellikle ince sulu süspansiyonlardan uygulanan bir sınıf suda çözünmeyen boyalar olarak tanımlamıştır ki bu boyaların tekstillerde etkili bir şekilde yayılması için boya parçacıklarının mümkün olduğunca ince olması, 400-600 aralığında düşük molekül ağırlıklı moleküller içermesi gerekmektedir. Boyama işlemi esnasında boya parçacıkları yüzey aktif madde tarafından ilgili yüzeye dispersiyon halinde tutulur. Ayrıca dispers boyaların yapısına katılan bazı fotostabilizatörlerin boyayı ışığa karşı dirençli hale getirdiği rapor edilmiştir [36], [37].

2.1.1.8 Pigmentler

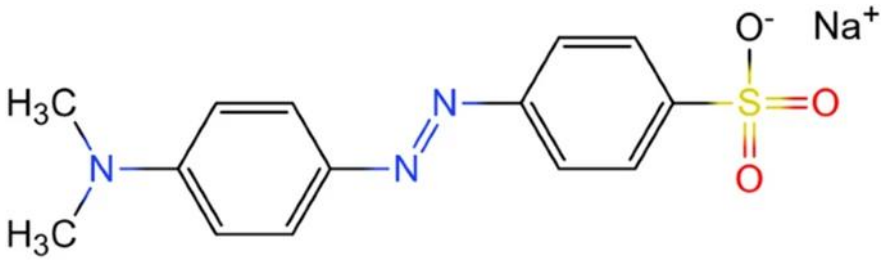
Pigment, çözünmeyen, fiziksel ve kimyasal olarak dağıldığı ortamdan etkilenmeyen renkli bir katı maddedir. Bu, pigmentlerin uygulama sırasında çözünmediği ve dolayısıyla kaplama olarak yüzeylerde biriktiği anlamına gelir. Bu özellik, pigmentlerin uygulandıkları yerden bağımsız olarak kristal yapılarını korumalarını sağlar. Pigmentler çok yönlü özelliklere sahiptirler. Örneğin toz formundaki pigmentler boyama işlevinin yanı sıra süspansiyon işlemi ve boyaya alt tabakalara yapışma kabiliyeti kazandırmak için de kullanılır. Bu da onu birçok farklı malzemenin üretimi için birincil yardımcı malzeme haline getirir. Bundan başka pigmentlerin bir çok dikkat çekici özelliği daha vardır. Üstün çözücü direnci, ışık ve havaya dayanıklılık, iyi renklendirme kabiliyeti, püskürtme kolaylığı ve kolay disperse olma, farklı ve benzersiz renk tonları oluşturabilme vs bunlardan bazılarıdır [38], [39]. Asidik, bazik, direkt, reaktif, sülfür, vat, dispers boyalara [26] ve pigmente [38] ait örnekler Şekil 2.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Suda çözünebilen boyalar; **a)** Asit kırmızı 27, **b)** Auramin O, **c)** Reaktif mavi 19, **d)** Direkt mavi 86, suda çözünemeyen boyalar; **e)** Dispers sarı, 26 **f)** Vat mavi 1, **g)** Löko süfür siyah 1, **h)** Azo pigment 6

2.1.2 Metil Turuncusu Boyası

MO boyasının ortaya çıkışı Alman organik kimyager Griess'in , sülfanilik asidin diazo bileşiğini dimetilanilin ile birleştirmesiyle ortaya çıkmıştır. Ancak Griess, azot ikameli azo bileşiklerinin o zaman için yenilikçi bir fikir sunmadığını düşündüğü için üzerinde çok fazla durmamış ve bu yeni bileşiği isimlendirme gereksinimi duymamıştır. Daha sonraları Lunge tarafından metil turuncusunun adının önerilmesinden ve bir indikatör olarak kullanılmasından bu yana MO sadece analitik kimyada bir asit-baz indikatörü olarak değil aynı zamanda kimya eğitiminde bir öğrenme materyali olarak da kullanılmaktadır [40]. Daha detaylı bahsedilecek olursa MO, dimetilaminoazobenzensülfonat olarak isimlendirilen yaygın ve tipik bir azo anyonik boya sınıfına aittir. Suda çözünebilen bu organik sentetik boya çok yüksek renklendirilebilirliğe sahiptir ve suda çözündüğünde parlak turuncu bir renk sunar. Molekül formülü $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ olup molar kütlesi 327,33 g/mol ve yoğunluğu 1,28 g/cm^3'tür. MO gibi azo boyalar moleküllerinde aromatik ve -N=N- grupları içerirler. MO' nun azo grubu, sülfür grubu ve aromatikliği ona yoğun bir renk verir aynı zamanda yüksek kimyasal stabilite, toksisite ve düşük biyolojik parçalanabilirlik özelliklerini kazandırır. Bu nedenle bunlar oldukça toksik, kanserojen ve teratojeniktir. MO boya molekülünün yapısı Şekil 2.3' te gösterilmiştir. MO, suda çözündüğünde yaklaşık 6,5 pH gösteren zayıf asit olarak işlev görebilir ve bu nedenle bir pH göstergesi olarak da çalışır, asidik ortamda kırmızı, bazik ortamda ise turuncu bir renk gösterir. [41], [42], [43].



Şekil 2.3 MO boya molekülü

Zararlı ve toksik olmasına rağmen MO, genellikle tekstil ve deri endüstrilerinde renklendirici olarak kullanılan önemli boyalardan biridir. Baskı, kağıt üretimi, ilaç, gıda işleme endüstrilerinde ve araştırma laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılır. Znad ve takım arkadaşları yaptıkları çalışmalarda MO' nun ayrıca diğer astım önleyici ilaçların varlığında fenoterolün analizinde kulometrik yöntemde ve ilaç

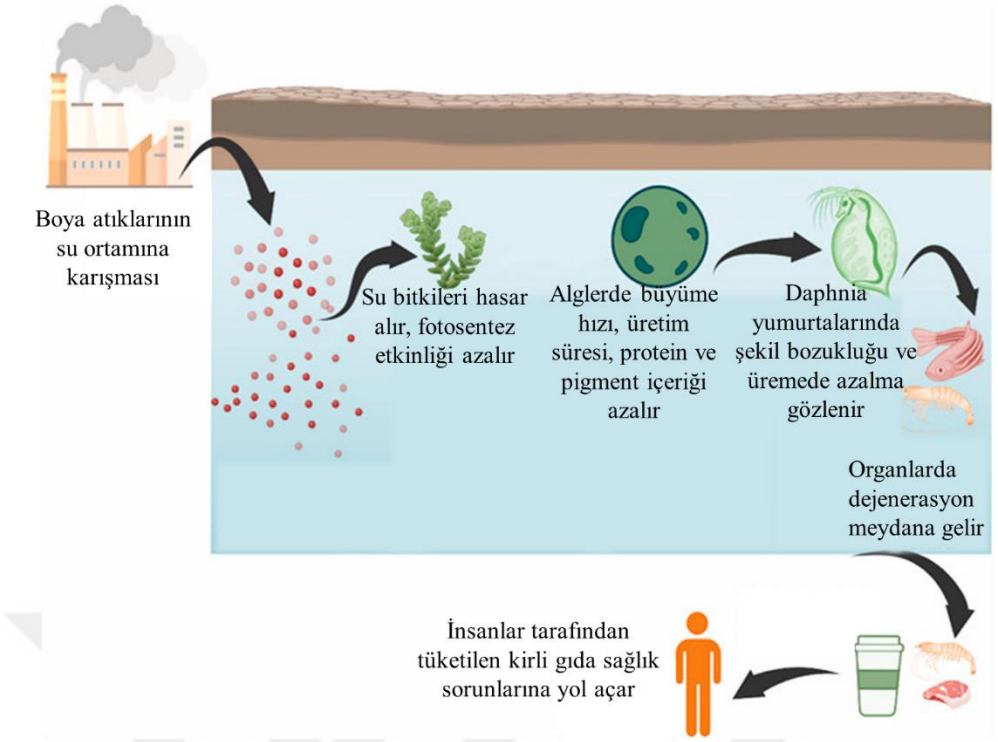
endüstrisinde siproheptadin için kinetik analiz yönteminde bir gösterge olarak kullanıldığını bildirmiştir [29].

Metil turuncusunun gıdalarda kullanımı da sağlık açısından risk oluşturmasına rağmen rengi, düşük maliyeti ve etkinliği nedeniyle bazı gelişmekte olan ülkelerde gıdalarda sahtecilik amacıyla halen kullanılmaktadır [44]. Ayrıca, MO boyalarının çok küçük bir miktarı bile tespit edilebilir ve balıklar ve diğer hayvanlar için toksik olabilen ve biyo-akümülasyona ve biyo-magnifikasyona yol açabilen metal iyonlarını bağlama eğilimi nedeniyle besin zincirini etkiler [45]. Tüm bu nedenlerden dolayı MO 'nun ortamdan etkili bir şekilde uzaklaştırılması bir gereklilik haline gelmiştir.

MO boyasının adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi için en çok kullanılan malzemelerin polimer kompozitler, nanopartiküller olduğu rapor edilmiştir [46].

2.1.3 Tekstil Boyalarının Ekosisteme Etkisi

Boyama ve baskı endüstrilerinden çıkan atık sular; sülfür, nitratlar, asitler, ağır metaller gibi toksik bileşikler ve işlem sırasında renklendirici olarak kullanılan diğer maddeleri içerebilir. Bu boyalar ve renklendirici maddeler suya salınır ve su kirliliğinin başlıca nedenini oluşturur. Yüksek termal dayanıklıkları ve fotostabiliteleri nedeniyle, boyalar çevrede daha uzun süre kalır ve insanlar ve diğer organizmalar üzerinde zararlı etkilere neden olur. [47]. Çok sayıda çalışma, tekstil boyası atıklarının farklı sucul omurgalı sınıfları, özellikle de kabuklular, yumuşakçalar ve böcekler üzerindeki ekotoksikolojik ve mutajenik etkilerini değerlendirmiştir. Yapılan bir çalışmada *Daphnia similis* isimli bir canlı, belirli bir saatte ve konsantrasyonda reaktif kırmızı 239 sulu çözeltisine maruz bırakılmış, birkaç gün sonra canlılarda hareketsizlik gözlenmeye başlanmıştır. 21 günlük maruziyetten sonra ise hayatta kalma, büyüme ve üreme oranlarının neredeyse %55 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca *Daphnia similis* gibi sucul ortamda yaşayan bazı canlı türleri, bünyelerine aldıkları toksik maddeleri dokularında biriktirirler ve bunlar besin zinciri yoluyla insanlara geçebilir [48], [49]. Bu durumun temsili bir görseli Şekil 2.4' te sunulmuştur [50].



Şekil 2.4 Boya atık maddelerinin besin zinciri yoluyla insanlara geçişi

Özellikle sanayi bölgelerinde bulunan tekstil atık suları, yeraltı suyuna da karışabilmektedir ve daha sonra bu su, bitkileri sulamak için kullanılabilmektedir. Bu tehlikeli kimyasallar topraktan bitki dokularına geçebilir ve orada birikebilir, bitkilere doğrudan zarar verebilirler. Tekstil atık suyu ile yapılan fitoremediasyon işleminin bitki gelişimini olumsuz etkilediği ve kontrol bitkilerine kıyasla boy, ağırlık, yaprak boyutu ve çiçek üretiminde azalmalar görüldüğü tespit edilmiştir. Tekstil atık suyu ile sulanan farklı mahsuller üzerinde yapılan araştırmalar, sorgum, buğday, yer fıstığı ve pirinçte büyüme ve verim azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca, tekstil atık suyundaki kirleticilerin toprak yapısını bozması da üretimde düşüşlere yol açmaktadır. Aynı zamanda atık suda aşırı boya birikimi su kütlelerini kirletir ve ışığın suya nüfuz etmesini engellemekte, bu da sucul floranın fotosentez yapma kabiliyetini engellemektedir [51].

Aerobik ortamlarda, özellikle geleneksel arıtma tesislerinde bu boyaların arınmaya karşı inatçı olma eğilimi, boyaların tortularda ve toprakta biyolojik olarak birikmesinden ve bunların kamuya açık su temin sistemlerine taşınmasından da sorumludur [52]. İnsanlar da bu kirlenmiş alanlarda yaptıkları kişisel faaliyetler ile (örneğin yüzme, duş alma) ve ev ortamında bu suları kullanarak bu tekstil boyalarına maruz kalabilirler [53]. Tekstil boyalarının genotoksisitesi, insan

sağlığını uzun vadede etkiler. Örneğin tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Azure-B boyası, deoksiriboz nükleik asidin (DNA) helikal yapısındaki baz çiftleri arasına girip hücrelerin lipid zarına yerleşebilmektedir. Bu da DNA'nın normal işleyiş sürecini olumsuz yönde etkilemektedir. Bunun yanı sıra, bu boyanın insan davranışında önemli rol oynayan sinir sistemi enzimi monoamin oksidaz A'yı geçici olarak inhibe ettiği ve sitotoksik etkiye neden olduğu bilinmektedir [52].

2.1.4 Tekstil Boyalarını Uzaklaştırma Yöntemleri

Tekstil boyalarını uzaklaştırmak için pek çok farklı yöntem kullanılmaktadır ve bunlar, Şekil 2.5' te gösterilmiştir.

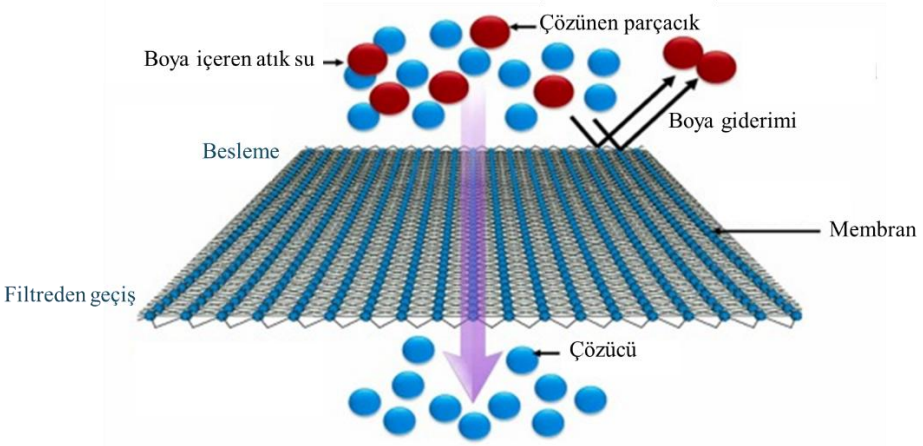


Şekil 2.5 Tekstil boyalarını uzaklaştırma yöntemleri

2.1.4.1 Membran Filtrasyonu

Membranlar, biyolojik arıtmada (aerobik ve anaerobik) ve fiziksel uygulamalarda uzun yıllardır katı-sıvı ayırma cihazı olarak kullanılmakta olan bir yapıdır. Membran filtrasyonu ise yarı geçirgen bir membran içeren ve gözenek boyutundan daha büyük molekülleri / partikülleri tutan seçici bir bariyer görevi görürken, daha küçük moleküllerin gözeneklerden geçmesine izin veren bir sistemdir. Membran filtrasyon işlemleri, membrandan geçişi sağlayan kuvvetin türüne göre ayırt edilebilir ve filtredeki gözeneklerin boyutuna göre adlandırılır [54], [55]. Membran filtrasyonları, gıda için biyokütle giderimi, şehir suyundaki bakterilerin giderilmesi, atık su arıtımı, sirkülasyon suyu filtrasyonu ve çamur konsantrasyonu gibi sıvı faz filtrasyonlarında ve egzoz gazlarından çıkan tozların ve dizel egzozundan çıkan karbon parçacıklarının giderimi gibi gaz filtrasyonunda uygulanır [56]. Membranın kullanım ve değiştirme kolaylığı, arıtma döngüsü sırasında kartuş özellikleri bu

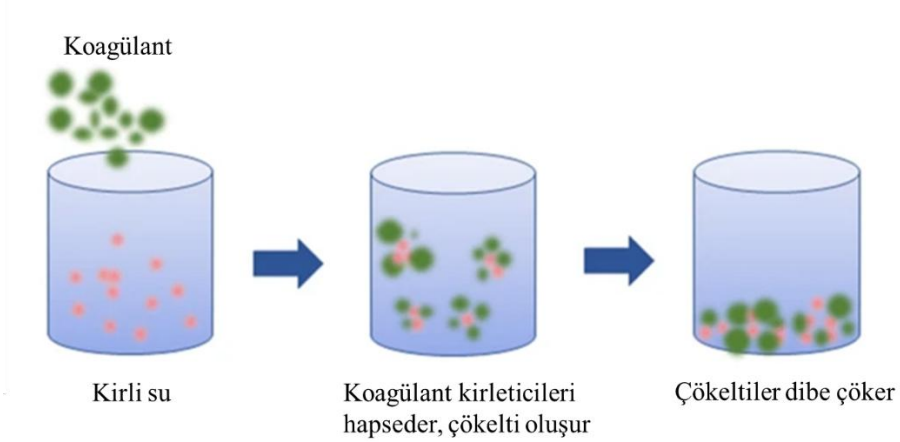
sistemi atık su arıtımı için ilgi çekici hale getirmektedir [57]. Membran filtrasyonu prosesi Şekil 2.6' da gösterilmiştir [58].



Şekil 2.6 Membran filtrasyonu prosesi

2.1.4.2 Koagülasyon

Koagülasyon, sudaki kirleticilerin ve askıda bulunan parçacıkların, zıt yüklü parçacıklarla çarpışarak birleşmesi ve çözünmeyen, kümelenmiş aglomere bir yapı oluşturması olayıdır. Bu sistemde negatif yüklü kolloidal parçacıklar vardır ve bu durum itici bir kuvvet oluşturur. Ortama eklenen ve koagülant adı verilen çöktürücü bir madde, parçacıkların yüzey yüklerini nötralize ederek itme kuvvetini ortadan kaldırır. Eklenen koagülant genellikle kolloidin zeta potansiyelinin sıfır noktasına yakın olmasına neden olan bir poli-elektrolittir. Bu nedenle, bu süreç yük nötralizasyon mekanizması olarak adlandırılır. Ayrıca, suya yüksek konsantrasyonda metal tuzları eklenerek amorf metal hidroksitlerin çökelmesi sağlanır ve yavaş yavaş büyük topaklar oluşur; bu işleme de süpürme koagülasyonu denir [59]. Tekstil atık sularından renk giderimi için koagülasyon ve en yaygın kimyasal-fiziksel su arıtma prosesleri arasındadır. Düşük sermaye maliyeti, işletme kolaylığı ve yüksek verimliliği nedeniyle uzun yıllardır ön arıtma veya ana arıtma olarak kullanılmaktadır [60]. Koagülasyon prosesi, Şekil 2.7' de gösterilmiştir [61].



Şekil 2.7 Koagülasyon prosesi

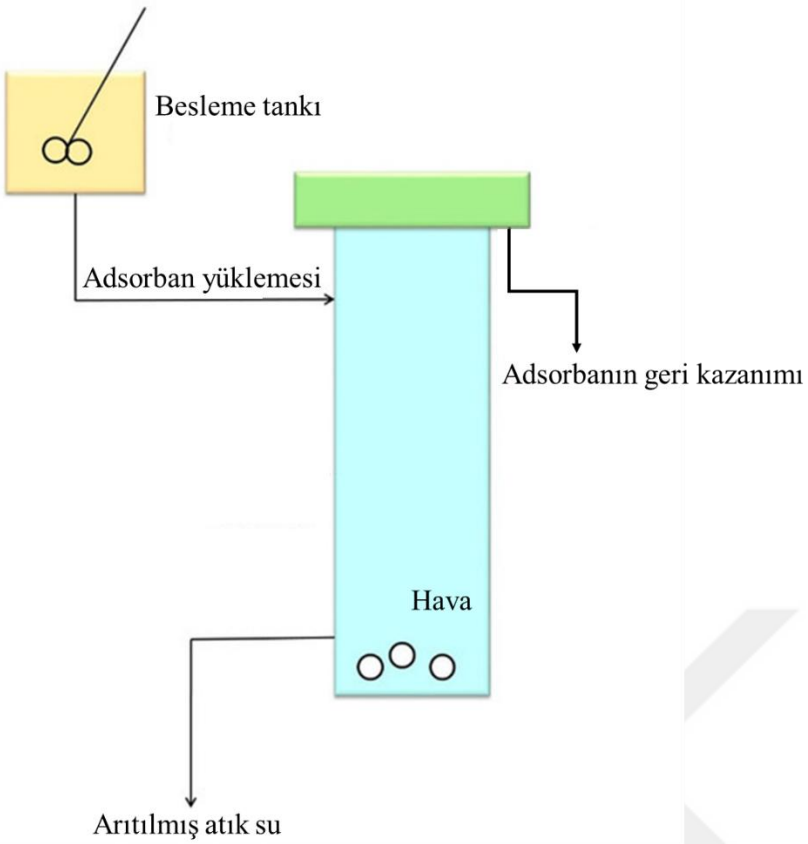
2.1.4.3 Flotasyon

Flotasyon, suyu iten hidrofobik partiküllerin yükselen hava kabarcıklarına bağlanarak süspansiyon yüzeyinde partikül bakımından zengin bir köpük oluşturması ve bu köpüğün hücrenin ağzından akması suretiyle gerçekleştirilen seçici bir ayırma işlemidir.

Flotasyon teknolojisinin kapsamı, geri dönüşüm için atık kağıtların mürekkepten arındırılması, su arıtma ve plastiklerin ayrıştırılması gibi diğer birçok alana genişletilmiştir [62].

Flotasyonun diğer avantajları arasında aynı zamanda kirletici olarak sayılan altın, paladyum, gümüş gibi değerli elementlerin seçici olarak geri kazanılması ve bu işlemde düşük çamur oluşumu yer almaktadır. Bu sebepten dolayı flotasyon yöntemi aslında cevher işlemede başlamıştır da denebilir. Uzun süredir katı/katı ayırma uygulamalarında, farklı mineralleri birbirinden seçici olarak ayırmak için kararlı köpükler kullanılarak kullanılmaktadır [63].

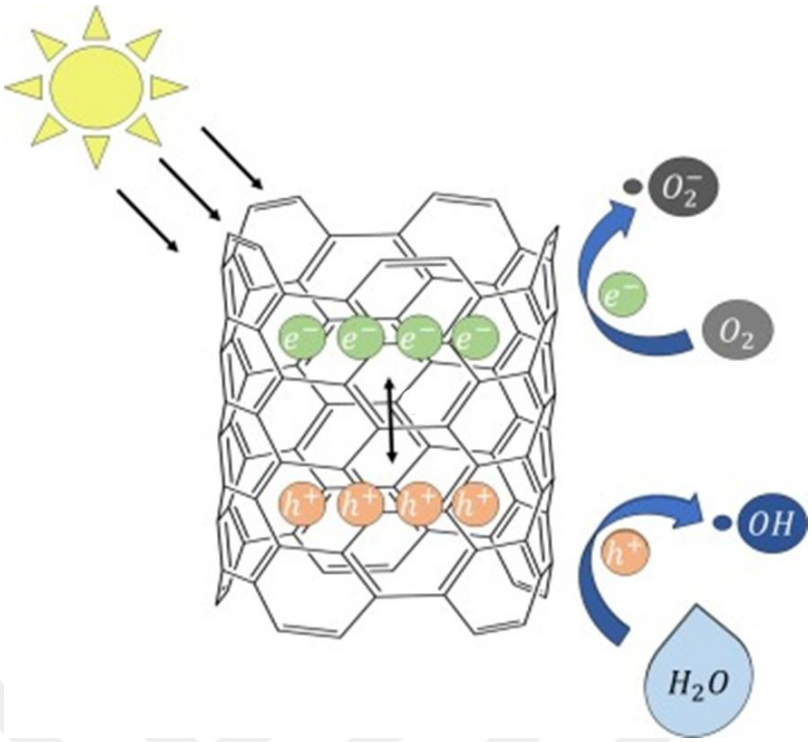
Flotasyonun bir çeşidi olan iyon flotasyonu, düşük enerji gereksinimi, basitliği, hızlı çalışması, küçük alan gereksinimi, çeşitli seviyelerdeki çeşitli hedef iyonlara uygunluğu, küçük çamur hacmi, düşük kalıntı konsantrasyonu ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle ilgi çekici hale gelmiştir [64]. Flotasyon prosesi Şekil 2.8'de gösterilmiştir [65].



Şekil 2.8 Flotasyon prosesi

2.1.4.4 Fotokatalitik Degredasyon

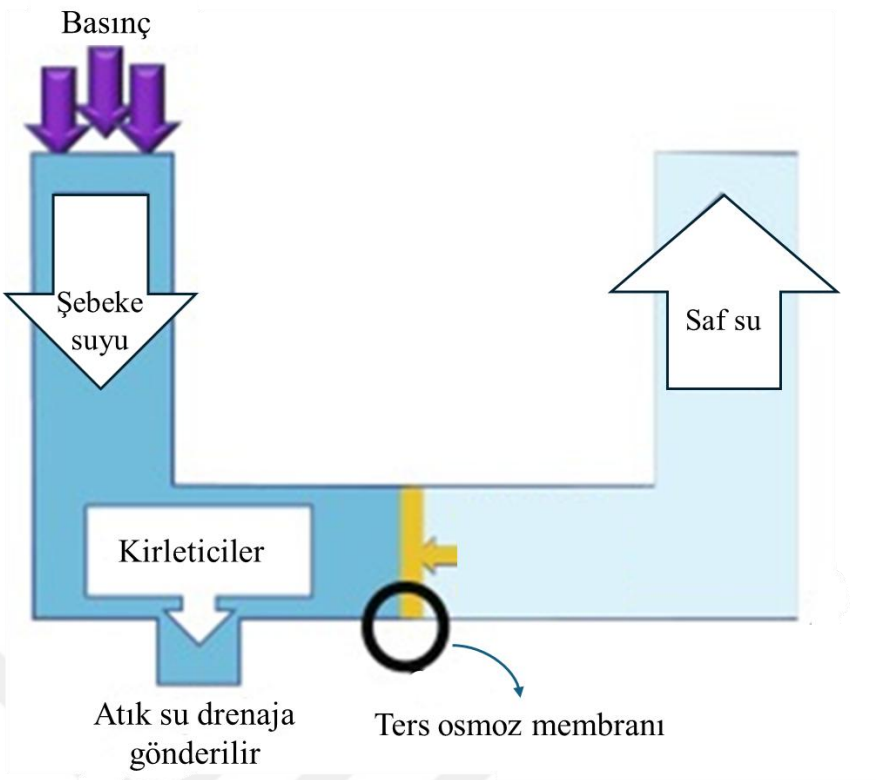
Fotokatalitik degredasyon veya fotokataliz, en temel tanımıyla ışık enerjisi kullanılarak kirleticilerin parçalanmasına dayanan bir arıtım yöntemidir. Bu süreç, fotokatalizör adı verilen maddeler yardımıyla işler. TiO_2 ve ZnO, fotokataliz sürecinde en yaygın kullanılan hacimli fotokatalizörlerdir. Işıkla uyarıldıklarında ortaya çıkan elektronlar ve delikler, (pozitif yüklü boşluklar) oksijen, su ve hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek güçlü oksidasyon yeteneğine sahip hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) ve süperoksit radikal anyonları ($\cdot O_2^-$) gibi reaktif oksijen türlerini oluşturur. Bu oluşan reaktif oksijen türleri de, atık sudaki kalıcı organik kirleticilerin bozunmasına katkıda bulunan başlıca türlerdir [66]. Bu yöntemin avantajları; tam mineralizasyon, atık bertaraf sorunu olmaması, düşük maliyet, yalnızca ılıman sıcaklık ve basınç koşullarının gerekli olmasıdır [67]. Karbon nanotüp malzemeler üzerine kirleticilerin fotokatalitik degredasyon prosesi Şekil 2.9' da gösterilmiştir [68].



Şekil 2.9 Fotokatalitik degredasyon prosesi

2.1.4.5 Ters Osmoz

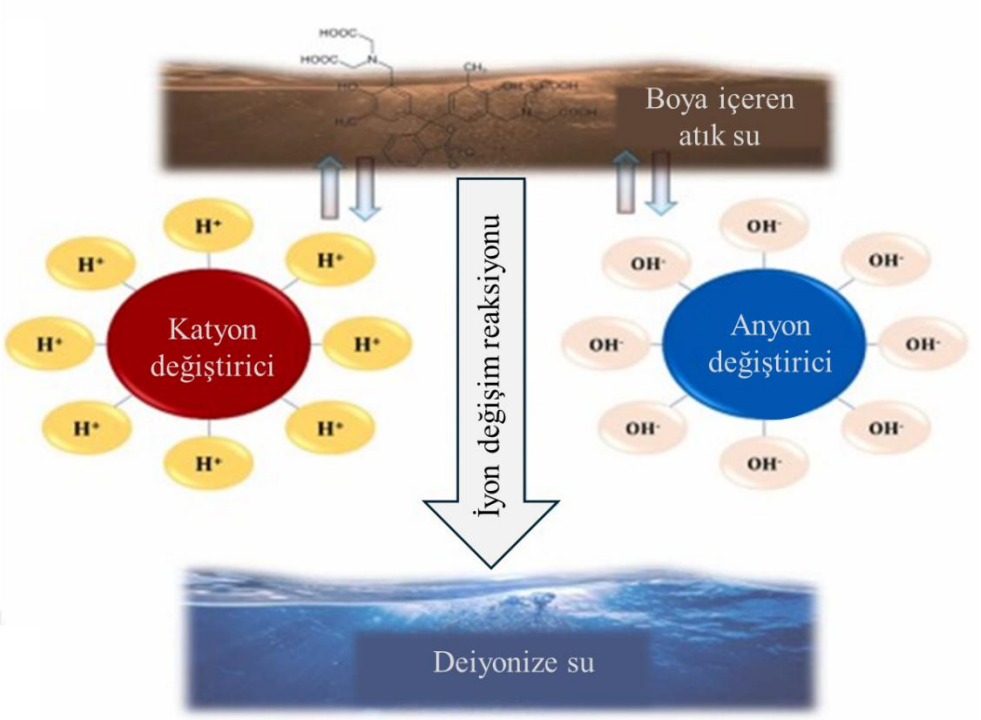
Osmoz, en basit ifadeyle, su moleküllerinin yarı geçirgen bir membran boyunca düşük çözünen madde konsantrasyonuna sahip bir çözeltiden (düşük ozmotik basınç) yüksek çözünen madde konsantrasyonuna sahip bir çözeltiye (yüksek ozmotik basınç) kendiliğinden hareket ettiği doğal bir süreç olarak tanımlanabilir. Ancak su moleküllerinin akışı, daha yüksek konsantrasyondaki çözeltiye (besleme çözeltisi) harici bir basınç uygulanarak durdurulabilir veya tersine çevrilebilir. Uygulanan basınç farkının membran boyunca ozmotik basınç farkından daha büyük olması durumunda, su molekülleri doğal ozmoz yönünün tersi bir yönde akmaya zorlanır. Böyle bir durumda, meydana gelen süreç ters ozmoz olarak adlandırılmaktadır [69]. Yani ters osmoz, yarı geçirgen bir membranın besleme suyunda bulunan çözünmüş bileşenleri reddettiği basınç tahrikli bir işlemdir. Bu ret, boyut dışlanması, yük dışlanması ve çözünen, çözücü ve membran arasındaki fiziksel-kimyasal etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu işlem, hem su arıtma hem de tuzdan arındırma uygulamalarında dünya çapında kabul görmektedir. Proses verimliliği operasyonel parametrelere ve membran ile besleme suyu özelliklerine bağlıdır [70]. Ters osmoz prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.10' da sunulmuştur [71].



Şekil 2.10 Ters osmoz prosesi

2.1.4.6 İyon Değişimi

İyon değişimi yöntemi, boya atık suyundaki iyonların, sabit bir katı yüzeye bağlı benzer iyonlarla yer değiştirdiği geri dönüşümlü bir kimyasal işlemdir. Tipik olarak, seyreltik konsantrasyonlardaki iyonlar benzer yükteki ve daha düşük değerlik durumundaki iyonların yerini alır; ancak, yüksek konsantrasyondaki iyonlar benzer yükteki diğer tüm iyonların yerini alır. Örneğin, su veya atık sudaki seyreltik konsantrasyonlardaki kalsiyum iyonları veya ferrik iyonları, iyon değiştirme ortamındaki hidrojen veya sodyum iyonlarının yerini alır. Killer doğal olarak oluşan iyon değişim malzemelerine örnektir. Doğal olarak oluşan bir kil için tipik bir katyon değişim kapasitesi, örneğin kilin metre küpü başına yaklaşık yarım kilo kalsiyumdur. Zeolitler, çok daha yüksek değişim kapasitesine sahip doğal olarak oluşan malzemelerdir. Geri dönüşümlü oluşu, iyi boya giderme başarısı, yüksek kalitede su üretmesi bu yöntemin avantajlarındandır [25], [72]. İyon değişim yöntemi Şekil 2.11' de gösterilmiştir [58].



Şekil 2.11 İyon değişim prosesi

Tüm bu boya giderim yöntemlerinin eldeki olanaklar ve giderilmek istenen kirlilik dahilinde avantajları ve dezavantajları vardır. Bunlar Tablo 2.1' de özetlenmiştir [58], [73], [74].

Tablo 2.1 Boya giderim yöntemlerinin karşılaştırılması

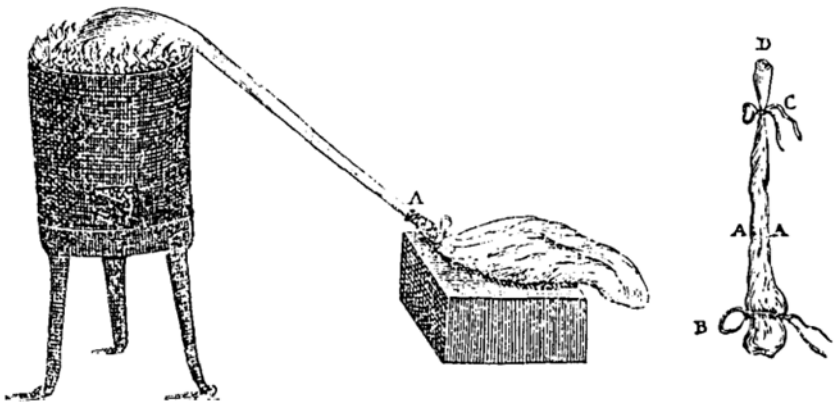
Boya Giderim Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Membran Filtrasyonu	Tüm boya tiplerinde etkilidir, yeniden kullanılabilir.	Kurulumu pahalıdır, konsantre çamur üretir.
Koagülasyon	Görece uygun maliyetlidir, geniş bir kirletici yelpazesinde etkilidir.	Ortamın pH değerine bağlıdır, yoğun çamur üretir.
Flotasyon	Çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulan uygun maliyetli bir tekniktir.	İnce partiküllerin flotasyonunda sınırlamalar vardır.
Fotokatalitik Degredasyon	Çamur üretimi olmaz.	Başka yan ürünler açığa çıkabilir.
Ters Osmoz	Su geri dönüşümü için oldukça uygun, çok çeşitli boyalar üzerinde etkilidir.	Yüksek miktarda basınç gerektirir ve pahalıdır.
İyon Değişimi	Geri dönüşümlüdür, adsorban malzeme kaybı olmaz.	Az sayıda boyada uygulanabilirdir.
Adsorpsiyon	Çok çeşitli boyaları gidermek için mükemmeldir. Adsorban malzeme geri dönüşümlüdür.	Kullanılan adsorban malzemeler pahalı olabilir (örneğin aktif karbon).

3
ADSORPSİYON

3.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi

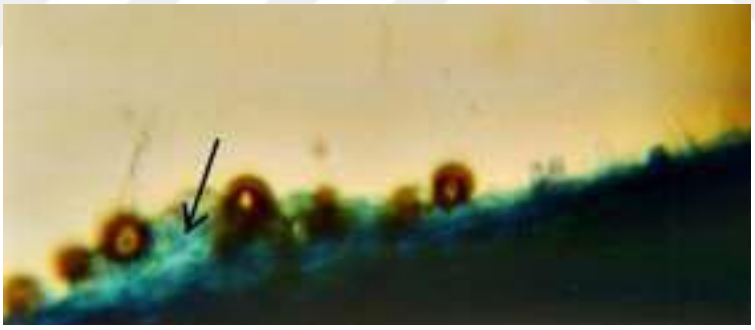
Adsorpsiyon kavramı, en genel tanımıyla hedef bir maddenin, bulunduğu sıvı/gaz ortamından uzaklaştırılmasını kapsayan bir yüzey olayı ve ayırma prosesidir. Adsorpsiyon bilimi çok uzun bir geçmişe sahiptir ve ilk pratik uygulamaları eski zamanlarda kaydedilmiş ve son 80 yılda kapsamlı bir şekilde geliştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyine dair ilk kayıt İncil'de bulunmuştur ve İncil'de hacimsel adsorpsiyon deneyinin detaylı bir açıklaması mevcuttur. 1773 yılında ise Scheele adsorpsiyonu sistematik olarak incelemeye başlamıştır. Yaptığı deneylerde yarısını kuru kömürle doldurduğu bir imbik kullanarak imbiğe bir hava torbası bağlamıştır. Isındıkça torbanın genişlediğini, ancak tabanı kızardığında genişlemenin durduğunu gözlemlemiştir. Soğuma sırasında havanın torbadan kömüre geri döndüğünü ve hava hacminin kömürün hacminden yaklaşık sekiz kat fazla olduğunu fark etmiştir. Scheele' nin kurduğu sistem sağdaki boş hava torbası olmak üzere Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Tüm bunlara dayanarak adsorpsiyona dair ilk matematiksel hesaplamaların gaz adsorpsiyonuna dayandığı söylenilebilir.

Günümüzde ise modern yüzey kimyasının geniş bir yelpazesini kapsayan çok gelişmiş yaklaşımları içermektedir. Adsorpsiyon olgusunu anlamak ve yeni adsorpsiyon malzemesi sınıfları geliştirmek, deneysel tekniklerle birlikte kullanıldığında son derece değerli olduğu kanıtlanmıştır [75], [76], [77].



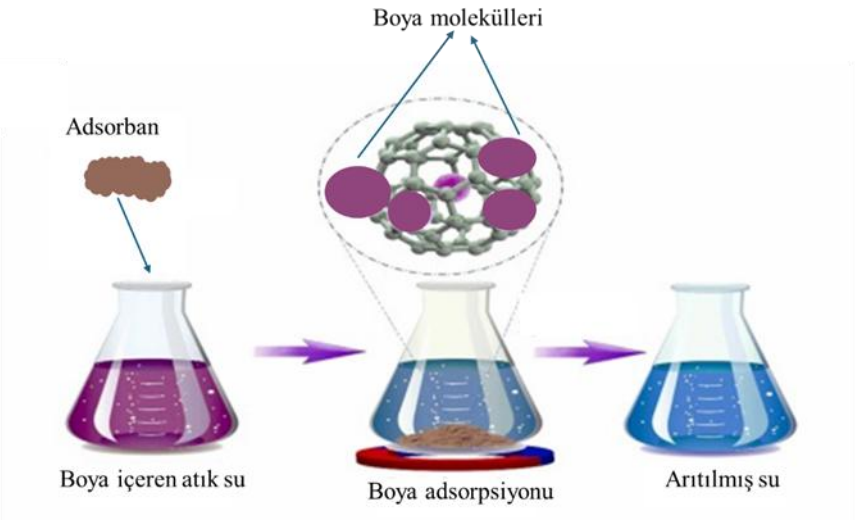
Şekil 3.1 Scheele' nin kurduğu gaz adsorpsiyonu sistemi

Daha detaylı açılanacak olursa adsorpsiyon, iki faz arasındaki arayüzde bir maddenin birikmesini ifade eder. Arayüzde biriken maddeye adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorban denir. Genişletilmiş parçacıkların, atomların veya iyonların, (adsorbat) başka bir maddenin yüzeyinde (adsorban) toplanması olayıdır [78], [79]. Örneğin kresil mavisi boyasının katı bir yüzeyde yani adsorbanda toplanması olayı Şekil 3.2' de gösterilmiştir [80].



Şekil 3.2 Kresil mavisinin katı bir yüzeyde tutunması

Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi bazı temel basamaklardan oluşur. İlk önce gaz ya da sıvı halde bulunan adsorbat, tutunacağı adsorbanın sınır yüzey tabakasına doğru kendiliğinden yayılmaya yani difüze olmaya başlar. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam çalkalanırsa bu süreç daha hızlı ilerler. Daha sonra adsorbanın sınır yüzeyini aşan adsorbatlar, tutunacağı adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemeye başlarlar ve porlarda hareket ederek ilgili adsorpsiyon bölgesinde çeşitli etkileşimler sonucu yüzeyde tutunurlar [81]. Bu tutunma işlemi Van der Waals kuvvetleriyle veya kimyasal bir reaksiyonun dahil olduğu etkileşimlerle gerçekleşebilir [82]. Boya adsorpsiyonu prosesi, Şekil 3.3' te gösterilmiştir [58].



Şekil 3.3 Boya adsorpsiyonu prosesi

Adsorpsiyon, basit işleyişi, hızlı adsorpsiyon kabiliyeti, oldukça düşük maliyeti ve adsorban sentezi için çeşitli kaynakların kullanılabilmesi nedeniyle, içme suyu ve atık su arıtımında çok çeşitli kirleticileri gidermek için yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir [83]. Adsorpsiyon yöntemi, saflaştırma ve ayırma proseslerinde de çok sık kullanılmaktadır. Örneğin;

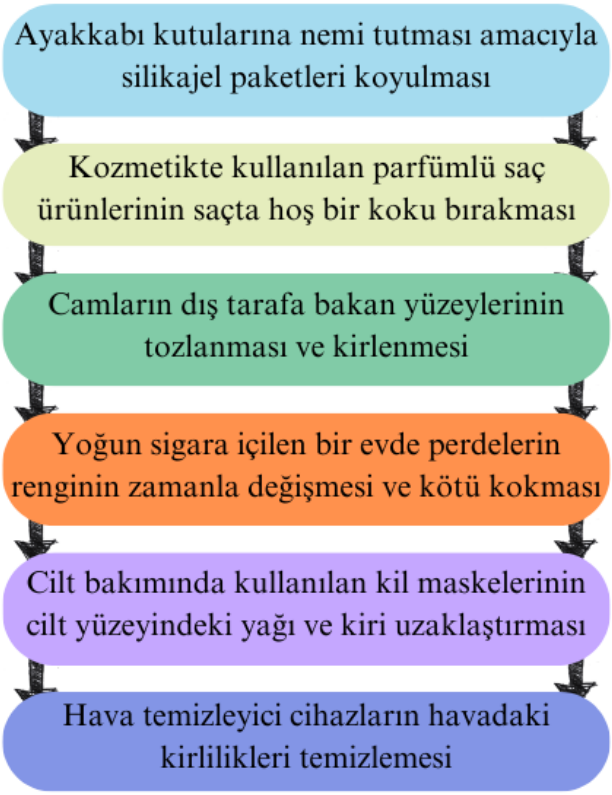
- Havada bulunan çeşitli gazların ayrıştırılması
- Petrol ürünlerinden renk, nem ve zamkın giderilmesi
- Çözünmüş organik bileşiklerin su kaynaklarından uzaklaştırılması
- Normal parafinlerin izoparafin ve aromatik bileşiklerden ayrılması
- Su kaynaklarından istenmeyen koku, tat ve rengin giderilmesi
- Evsel ve endüstriyel atık suyun gelişmiş arıtımı
- Kişisel korunma amacıyla toksik ajanların ve kötü kokuların giderilmesi
- Ham şeker şurubu ve bitkisel yağların renginin giderilmesi
- Seyreltik süspansiyonlardan proteinler, farmasötikler ve biyo-bileşiklerin geri kazanımı
- Parafin ve izoparafinlerin toplu olarak ayrılması

örnek verilebilir [84].

Bunların haricinde adsorpsiyon yöntemi, halk sağlığını iyileştirmek amacıyla virüslerin ortamdan giderilmesi ve tespiti için bile kullanılmaktadır. 2019 yılının bitişine doğru Çin'in Wuhan kentinde ortaya çıkan koronavirüs hastalığı (COVID-19) dünya çapında pek çok insanın ölümüne neden olan ve Dünya Sağlık Örgütünün pandemi olarak nitelendirdiği çok ciddi bir hastalıktır ve bu hastalığa sebep olan virüs üzerine bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiştir [85]. Örneğin, koronavirüs 229 E' yi sudan uzaklaştırmak amacıyla gümüş ve bakır katkılı zeolitler kullanılmış 1 saatin sonunda su çözeltisindeki koronavirüs varlığında ciddi bir azalma kaydedilmiştir [86].

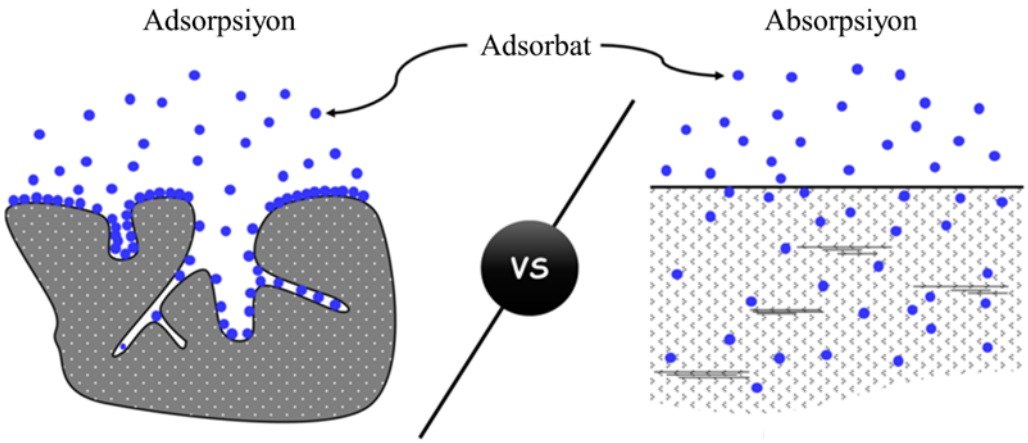
Günlük yaşantımızda da çevremizde farkında olmasak bile adsorpsiyonun gerçekleştiği durumlar vardır. Bir ayakkabı satın aldığımızda ayakkabı kutusunun içerisinde, bir ilaç şişesinde ya da elektronik ekipmanlarda kağıt bir paket içerisinde toz ya da granül yapıda bir maddeye rastlarız. Bu madde, ana aktif bileşen olarak silikajel içeren bir maddedir ve bulunduğu yere ortamdaki nemi tutması için eklenir. Silikajelin ortamda bulunan nemi tutması esasında adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Yapısında bulunan silanol grupları ortamdaki su moleküllerini hidrojen bağı yoluyla adsorbe edebilme özelliğine sahiptir. Doğada bol miktarda bulunan ve yüzyıllardır kozmetikte kullanım alanı bulan killer, cilt gözeneklerini temizlemek ve fazla yağı uzaklaştırmak için kullanılır. Kil mineralleri, bu işlevlerini adsorpsiyon ve absorpsiyon yoluyla gerçekleştirir. Yani kil mineralleri ve cilt yüzeyinde salgılanan organik maddeler arasında fiziksel bir adsorpsiyon gerçekleşir. Bunun haricinde, yine kozmetikte sıkça kullanım alanı bulan parfümlü saç ürünlerinin içerisinde bulunan koku veren ve pozitif yüzey yüküne sahip moleküllerin, negatif yüklü saç proteinleri üzerine tutunması elektrostatik bir adsorpsiyon işlemidir. Günlük hayatımızda, evimizdeki camların dışarı bakan kısmının kirlenmesi sıkça karşılaştığımız bir durumdur. Havadaki toz parçaları genellikle yüklüdür, aynı zamanda yüzey enerjileri yüksektir. Bu toz parçaları, elektrostatik kuvvetler, kılcal kuvvetler, van der Waals kuvvetleri vb. dahil olmak üzere çeşitli kuvvetler nedeniyle cam yüzeylerine kolayca yapışabilirler. Bu yapışma yani adsorpsiyon olayı sayesinde küçük katı partiküller yüzey enerjilerini azaltır ve görece daha dengeli bir duruma gelir. Yoğun olarak sigara içilen bir evde sigara dumanının giysilere veya diğer malzemelere tutunarak yani adsorbe olarak hoş olmayan bir koku ve sararmış bir görüntü bırakması adsorpsiyon olayıdır. İç

mekanlarda sıklıkla tercih edilen, hava kalitesini arttırmaya yardımcı hava temizleyici cihazların çalışma prensibi adsorpsiyona dayanır. Hava kalitesini bozan çeşitli uçucu gazların/partiküllerin hava temizleyicilerdeki filtrelerle etkileşiminde adsorpsiyon olayı vardır. Tüm bu durumlar Şekil 3.4' teki görselde özetlenmiştir [87], [88], [89], [90], [91], [92], [93], [94].



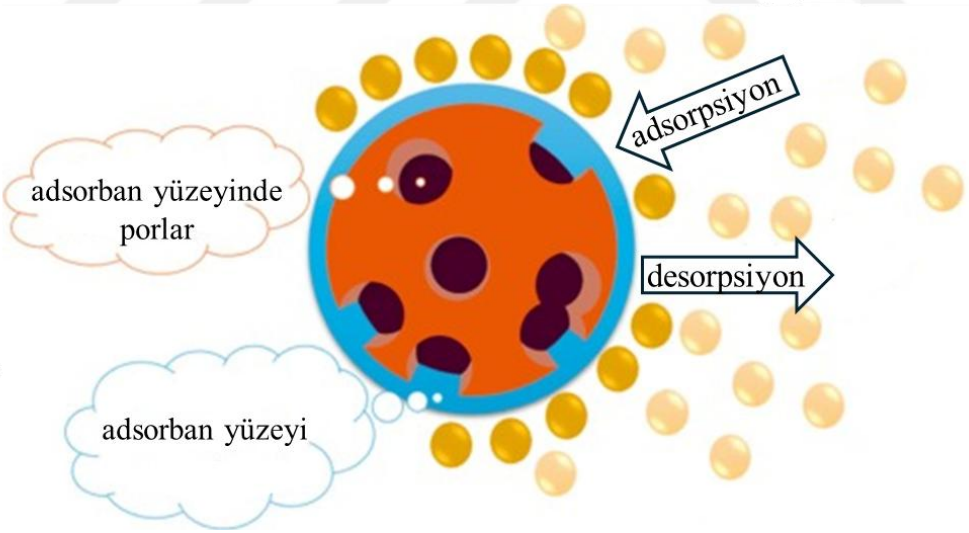
Şekil 3.4 Günlük hayatımızda adsorpsiyonun gerçekleştiği durumlar

Adsorpsiyon işlemi, isim olarak her ne kadar absorpsiyona benzese de ikisi birbirinden farklı süreci ifade etmektedir. Absorpsiyon olayında emilen moleküller sadece yüzeyde kalmaz yığın fazın içine de girerler. Daha basit bir ifadeyle adsorpsiyon yüzey bazlı bir teknik iken, absorpsiyon malzemelerin tüm hacmini kapsar. Örneğin, havadaki toz parçacıklarının ve zararlı gazların solunmasını önlemek için kömür bazlı gaz maskelerinin kullanılması adsorpsiyona, mürekkebe batırılmış pamuk ise absorpsiyona örnektir [10]. Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı Şekil 3.5' te gösterilmiştir [95].



Şekil 3.5 Adsorpsiyon ve absorpsiyon farkı

Adsorpsiyon işleminin tersi desorpsiyon olarak adlandırılır. Desorpsiyon sırasında adsorban üzerindeki aktif bölgeler serbest kalır. Bu da adsorpsiyonun yeniden gerçekleşmesine olanak sağlar. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun temsili gösterimi Şekil 3.6' da sunulmuştur [77].



Şekil 3.6 Adsorpsiyon ve desorpsiyon

3.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç gruba ayrılır.

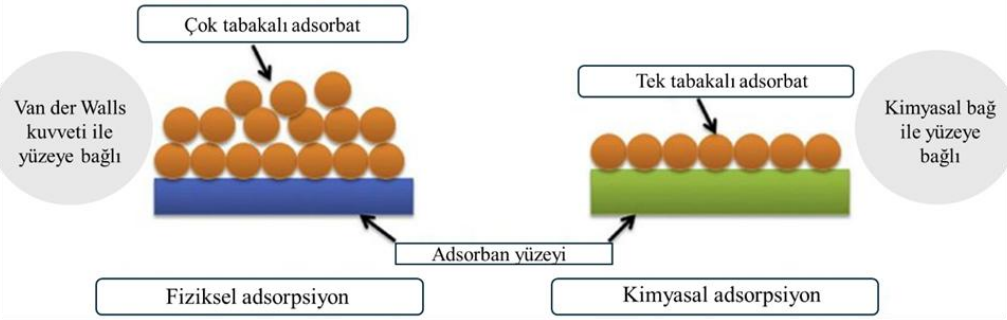
3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon, adsorbat ve adsorban arasındaki zayıf etkileşimlerin gerçekleştiği adsorpsiyon türüdür ve bu nedenle çoğu durumda geri dönüşümlüdür. Adsorpsiyonu kontrol eden temel fiziksel kuvvetler van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları, polarite, dipol-dipol ve π-π etkileşimi vb.'dir. Bu işlem, özellikle sorbent ucuzsa ve uygulanmadan önce ek bir ön işlem adımı gerektirmiyorsa, kirli suların arıtımı için cazip bir alternatif sunar [78]. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı düşük olup 10-40 kJ/mol aralığındadır ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Adsorbat-adsorban etkileşiminin özgüllüğü çok düşüktür ve fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşmektedir [96].

3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, elektronik olarak doymamış yüzeylerde meydana gelen bir adsorpsiyon çeşididir. Bu doymamışlık, adsorbe edilecek atom veya moleküllerin adsorbanla kimyasal bağ yapmasına sebebiyet verir. Adsorban yüzeyi ile adsorban malzeme arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonun ilk adımı olarak, bu tip adsorpsiyon, yüksek bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar ayrıca buna eşlik eden sıcaklıklar da yüksektir. Kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir yani geri döndürülemez [79]. Adsorpsiyon ısısı, 20-400 kJ/mol arasında değişir. Adsorptif maddenin kimyasal değişimi bir yüzey bileşiğinin oluşumu ile açıklanabilir. Belirli dereceye kadar sıcaklığın artması kimyasal adsorpsiyon sürecini olumlu etkiler. Adsorbat-adsorban etkileşiminin özgüllüğü yüksektir ve tek tabakalıdır [96].

Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi Şekil 3.7’ de sunulmaktadır [97].



Şekil 3.7 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, sıcaklık ve basınç koşulları uygun olduğu sürece tüm yüzeylerde meydana gelebilir. Ancak kemisorpsiyon, oldukça seçici bir süreçtir ve yalnızca belirli adsorban ve adsorpsiyon türleri arasında gerçekleşir. Ayrıca, kimyasal olarak aktif yüzeyin önceden adsorbe edilmiş moleküllerden arındırılmış olması gerekir. Bir yüzeyde hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon aynı anda oluşabilir; fiziksel olarak adsorbe edilen bir molekül tabakası, kimyasal olarak adsorbe edilmiş bir tabakanın üzerinde bulunabilir. Aynı yüzey, düşük sıcaklıkta fizisorpsiyon, daha yüksek sıcaklıkta ise kemisorpsiyon gösterebilir [98].

3.2.3 İyonik Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde adsorban ile adsorbat yüzeyi arasında bir elektriksel çekim meydana gelmektedir. İki bileşen arasındaki elektrik yükleri birbirinin tersidir ve birbirlerini çekerler. İyon değişimi buna örnek verilebilir. Çapı küçük ve yükü fazla olan iyonlar, adsorbe olma konusunda daha iyi performans gösterirler [99]. Spesifik olarak adsorbe edilen iyonlar kompakt tabakaya nüfuz eder ve kompakt veya gevşek bir monokatman oluşturur. Belirli olarak adsorbe edilen iyonların merkezlerinden geçen yüzeye genellikle iç Helmholtz düzlemi denir. Eğer birden fazla türde özel olarak adsorplanmış iyon mevcutsa, her iyonun kendi iç Helmholtz düzlemi olabilir [100].

3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.3.1 Sıcaklık

Çözeltinin sıcaklığı, temel olarak adsorpsiyon bölgelerini ve kimyasal aktivitesini, iyonların hareketliliğini ve katı/sıvı arayüzünü etkiler. Bu nedenle sıcaklık etkisiyle adsorpsiyon oranı artabilir ya da azalabilir. Sıcaklık, genellikle adsorbatın kinetik enerjisini ve yüzey aktivitesini arttırır. Ancak adsorbatın çeşidine bağlı olarak adsorbatın fiziksel yapısına zarar da verebilir. Adsorpsiyon süreci kemisorpsiyon ise yüksek sıcaklıklar olumlu bir etki bırakırken, süreç fiziksel ise fizosorpsiyon yüksek sıcaklıkların olumsuz bir etkisi olur. Sıcaklığın etkisiyle birlikte termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin doğasını belirlemek için, yani ekzotermik veya endotermik, kendiliğindenlik ve rastgelelik ve ayrıca sıcaklığın süreç için uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır [101], [102].

3.3.2 pH

Adsorpsiyon çalışmalarında pH önemli bir parametredir. Adsorpsiyon kapasitesini ve sürecini değiştirebilir. Adsorpsiyon ortamının pH değeri kullanılan adsorbanın yüzeyinde bulunan grupların yüküne, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesine ve de adsorbanın aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışma derecesine göre değişiklik göstermektedir. Çözelti ortamının pH'ı değiştiğinde adsorban yüzeyinde elektriksel çekimi değiştiren bir etki meydana gelmektedir. Örneğin asidik pH değerlerinde ortamda daha fazla pozitif yük yoğunluğu olduğu için pozitif yüklü adsorban ile negatif yüklü adsorbat iyonları arasında daha güçlü bir etkileşim meydana gelmektedir [103], [104]. Sıfır yük noktası (pH_{pzc}) ise pozitif yüzey bölgelerinin negatif olanlarınkine eşit olduğu, yani adsorban yüzey yükünün sıfır değerine sahip olduğu çözeltinin pH değeri olarak tanımlanır. $pH > pH_{pzc}$ ise yüzey yükü negatif, $pH < pH_{pzc}$ ise pozitiftir [105].

3.3.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, boya konsantrasyonu ve adsorban yüzeyinde bulunan bölgelerle yakından ilişkilidir. Genel olarak, boya giderim yüzdesi artan başlangıç boya konsantrasyonu ile azalır, bu da adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğuna yol açar. Öte yandan, boyanın başlangıç konsantrasyonunun artırılması, başlangıçtaki yüksek boya konsantrasyonunda kütle transferinin yüksek itici gücü nedeniyle adsorpsiyon kapasitesini artırır [106].

3.3.4 Adsorban Partikül Boyutunun Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesinin ve verimliliğinin daha yüksek olması için büyük bir yüzey alanı gerekmektedir. Adsorbanlarda partikül boyutlarının küçük olması, daha büyük bir spesifik yüzey alanı ile sonuçlanır. Çünkü, adsorbanın bağlanması için daha fazla aktif bölge oluşturulmuş olur. Mikro gözeneklerin gözenek boyutu dağılımı, adsorban perfermansını belirlemek için önemlidir. Ancak, parçacık boyutu çok da küçük olursa, adsorban türüne bağlı olarak, daha hafif parçacıklar yüzdüğü ve dolayısıyla ortamdaki adsorbatlarla temas edemediği için adsorpsiyon kapasitesi daha düşük olabilir. Ayrıca bu çok küçük partikülleri çözelti ortamından uzaklaştırmak zor olabilir [102], [107].

3.3.5 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarı, ilgili çalışma koşullarında adsorbanın belirli bir miktarı için adsorbanın kapasitesini belirleyen önemli bir parametredir. Genel olarak boya giderim yüzdesi adsorban dozajının artmasıyla artar, burada adsorban yüzeyindeki sorpsiyon bölgelerinin miktarı adsorban miktarının artmasıyla artacaktır. Adsorban miktarının etkisi, bir boyanın ekonomik açıdan kapasitesini tanımak için en küçük adsorban miktarı ile adsorbe edilme kabiliyeti hakkında bir fikir verir [78]. Adsorban miktarının artışı boya giderim yüzdesini arttırsa bile adsorpsiyon kapasitesini arttırmayabilir.

Daha yüksek adsorban miktarlarında, kirletici konsantrasyonu sınırlayıcı bir faktör haline gelir ve adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin çoğu denge durumunda doymamış veya adsorbe edilmemiş olarak kalır. Sonuç olarak, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi adsorban miktarı arttıkça azalır [108]. Bu durumu başka bir şekilde açıklamak gerekirse adsorban miktarı arttıkça adsorban partiküllerinin toplanması veya kümelenmesi meydana gelebilir, bu da mevcut yüzey alanını azaltır ve difüzyon yolu uzunluğunu artırır [102].

3.4 Adsorbanlar

Adsorbanların performansı, adsorban yüzeyinin kimyasal ve fiziksel özelliklerine ve ayrıca çözünen maddelerin özelliklerine bağlıdır. Adsorpsiyonda kullanılacak adsorban malzemede (Şekil 3.8’ de şematize edildiği gibi) bazı önemli özellikler bulunmalıdır. Bunlar; geniş yüzey alanı, minimum hacim, mekanik mukavemet,

yeniden kullanılabilirlik, toksik olmaması, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, termal ve kimyasal kararlılık, büyük gözeneklilik vb'dir. Seçilen adsorban malzeme, ekonomik olarak da uygun olmalıdır. Ancak, bir adsorbanın tüm bu özelliklere aynı anda sahip olması pek mümkün değildir.



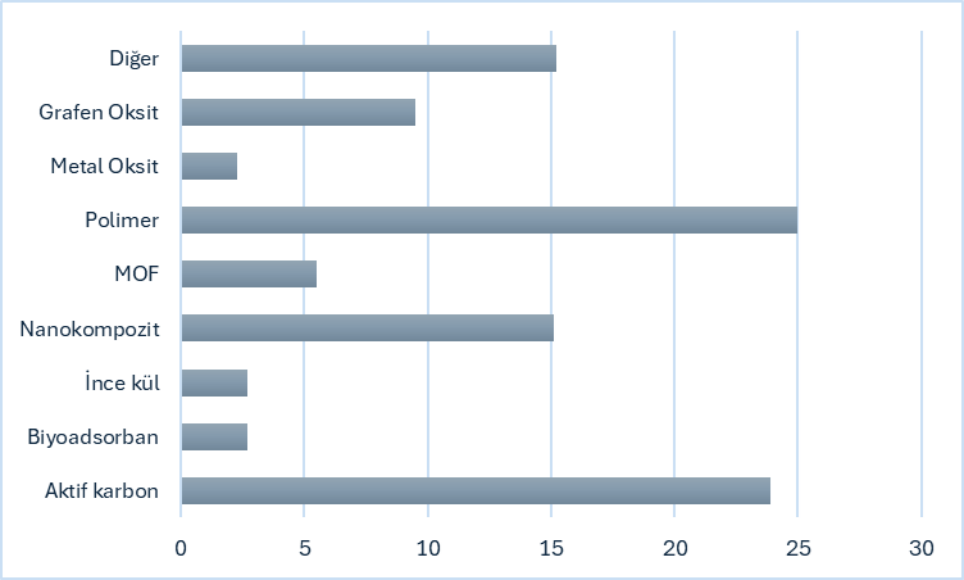
Şekil 3.8 Bir adsorbanda bulunması gereken özellikler

Adsorbanlar, yüzeyi ayırma işleminde etkili olabilecek gözenekler sunabilen mikrokristalin veya amorf yapıya sahip doğal veya sentetik maddele olabilirler ve gerekli uygulamaya uyacak şekilde pelet, çubuk, kalıp veya monolit olarak modellenebilirler.

Adsorbana uygulanan bazı yüzey modifikasyon teknikleri, maddelerin fiziksel, biyolojik ve kimyasal davranışlarını değiştirerek adsorpsiyon kapasitesinin artmasına yardımcı olur. Bu modifikasyonlar termal, kimyasal veya mekanik prosedürlerle gerçekleştirilir. Fiziksel modifikasyon işlemleri gözenekliliği, yoğunluğu ve çözünürlüğü artırırken, kimyasal işlemler ise (alkali, asit, tuz vb. işlemler) yüzey alanını artırmaya yardımcı olur [109], [110], [111].

Günümüzde, boya içeren atık suları arıtmak için biyobazlı adsorbanlar, karbon bazlı nano-adsorbanlar, geçiş metali bazlı oksitler, metal organik kafesler (MOF) ve polimer bazlı adsorbanlar gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Şekil 3.9, çeşitli

adsorbanlar kullanılarak boya giderimi üzerine mevcut literatürün yüzdesini göstermektedir; burada polimer bazlı malzemeler ve aktif karbon gibi adsorbanların boyaların giderimi için daha fazla çalışıldığı gözlemlenebilir [112].



Şekil 3.9 Literatüre göre adsorpsiyonda en çok tercih edilen adsorbanlar

Aktif karbon, adsorpsiyon uygulamalarında popüler bir seçimdir ve ticari olarak temin edilebilen iyi bir adsorbandır. Genellikle biyokütle, linyit veya kömür gibi doğal malzemelerden elde edilebilir. Ancak aktif karbon her ne kadar iyi bir adsorban olsa da yüksek maliyetlidir ve ekonomik kaygıları beraberinde getirir [113].

Adsorban olarak polimer malzeme kullanımı da Şekil 3.10'da görüldüğü üzere yaygındır. Kolay işlenebilir olmaları, rejenerasyon yeteneği, kullanım için boncuk, levha, membran gibi kullanım açısından kolaylık sağlayan formlara dönüşebilmeleri, kontrol edilebilir yüzey kimyaları ve geniş yüzey alanları sayesinde sıklıkla tercih edilirler [114].

Bunların dışında boya gideriminde önemli bir yeri olan ve kendisini oluşturan tekil malzemeden farklı olarak çok yönlü özellikler gösteren bir diğer seçenek kompozitler, yüzey alanı, fonksiyonelliği ve kimyasal erişilebilirliği nedeniyle tercih edilen malzeme haline gelmiştir. Kompozitler, korozyon direnci, yüksek özgül sertlik, ısı yalıtımı, düşük yoğunluk ve özgül mukavemet gibi gelişmiş özellikler gösterir. Farklı özelliklere sahip çeşitli malzemeleri karıştırmak, çeşitli

bilim alanlarında uygulanabilen birleşik özelliklere sahip yeni malzemeler oluşturur [115].

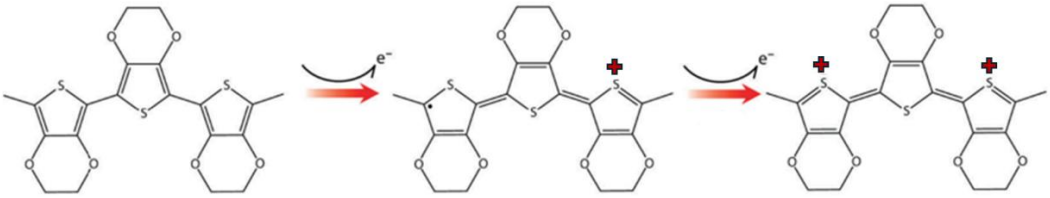
Polimer yapıda malzemelerin birleştirilmesiyle ortaya çıkan polimer kompozitler, sahip oldukları bir çok avantajlı özellik nedeniyle dünya çapında araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu tür malzemelerin adsorban olarak kullanımının en büyük avantajı, geniş bir kirletici yelpazesinde etkin performans göstermeleridir [116].

Polimer yapıda adsorban malzemelerin önemli bir bölümünü oluşturan iletken polimerler, adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirler. Ancak pratikte işleme, kullanım açısından bazı sınırlamalara sahip olabilirler. Bu nedenle iletken polimerleri organik veya inorganik malzemelerle birleştirerek polimer kompozitler elde edilmiş ve kullanılmıştır [117].

3.4.1 İletken Polimerler

İletken polimerler ya da daha kesin bir ifadeyle özünde iletken polimerler, elektriği ileten organik polimerlerdir. Kimyasal yapılarındaki üst üste binen pi-orbitalleri nedeniyle elektriği iletme yeteneğine sahip polimerlerin bir alt kümesi olup yapılarında π-konjuge polimerik zincirlere sahiptirler. İletken polimerlerin en büyük avantajı işlenebilirlikleri, ekonomik olmaları ve kolay sentezlenebilirlikleridir. İletken polimerler genellikle termoplastik değildir, yani ısıyla şekillendirilemez ve ısıyla yumuşatılamazlar. Ancak, yalıtkan polimerler gibi organik malzemelerdir. Poliasetilen adlı yüksek iletkenliğe sahip polimerin 1976 yılında keşfedilmesinden bu yana, iletken malzemeler benzersiz ve ayarlanabilir özellikleri nedeniyle polimer bilimi alanında büyük bir akademik ve endüstriyel ilgi görmüştür [118], [119], [120].

Şekil 3.10'da iletken bir polimer olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) polimeri ve elektriği iletme mekanizması gösterilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü üzere yapıda tek ve çift kovalent bağlara sahip π-konjuge bir sistem vardır. İletkenlik özelliğinin fiziksel kökeni de işte bu π bağlı elektronların, konjuge omurga yapıları üzerinde delokalizasyonuna dayanmaktadır [121].



Şekil 3.10 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) elektrik iletim mekanizması

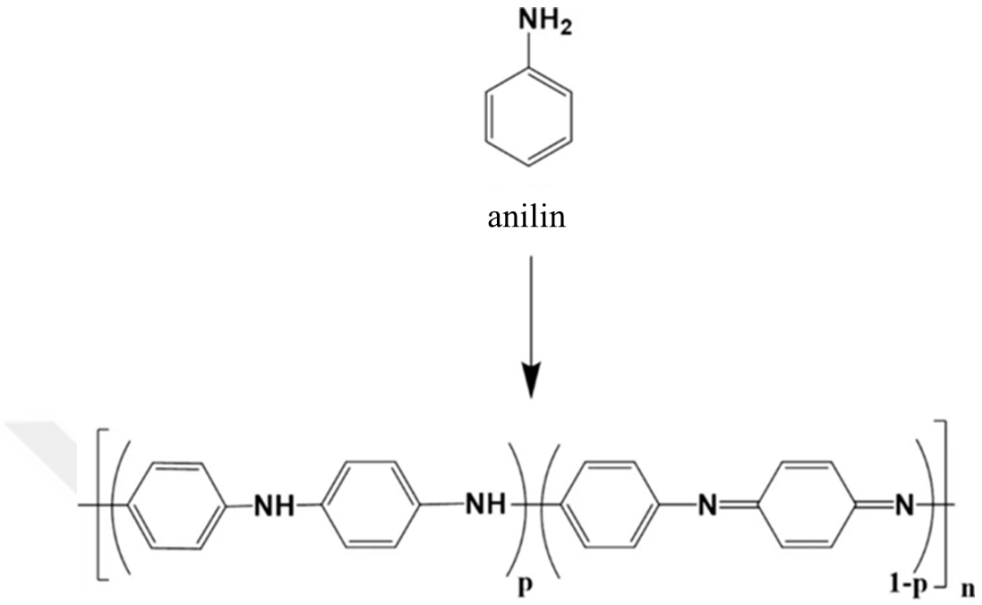
Ayrıca, bazı polimerlerin iletkenliği, elektronik polimerlerde yalıtkandan metale geçişi indüklemek için hem n-tipi (elektron veren) hem de p-tipi (elektron alan) dopantların kullanıldığı doping işlemi yoluyla yalıtkan durumlarından metalik bir duruma yükseltilebilmekte yani iletkenlikleri arttırılabilmektedir [122].

İletken polimerler mikroelektronik, piller, fotovoltaik cihazlar, ışık yayan diyotlar ve elektrokromik ekranlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak iletken polimerler, yaygın olarak kullanılan birçok metale göre daha az toksiktir ve çevreye daha az zarar verir [123]. Bunların dışında, adsorban malzemeler olarak iletken polimerler ve bunların nanokompozit türevlerinin çevresel uygulamalarda verimli olduğu gösterilmiştir. Polianilin, polipirol gibi iletken polimer kompozitlerin çoğu üstte bahsedildiği gibi yoğun π bağları içermeleri, elektronca zengin olmaları nedeniyle kirleticilerle hidrojen bağı, π-π etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimler yoluyla fiziksel adsorpsiyona olanak tanır. Polipirol ve polianilin iletken polimerleri ve bunların kompozitlerinin boya giderim çalışmalarında kullanıldığı rapor edilmiştir [112], [124].

3.4.1.1 Polianilin

Küçük bir molekül olan anilinin biyouyumlu konjuge polimeri olan ve iletken polimerlerin en değerli üyelerinden olan polianilin, 150 yıl önce keşfedilmiştir ancak son zamanlarda bilim camiası tarafından çeşitli uygulamalarda büyük ölçüde kullanılmaktadır. Polianilin, düşük maliyeti, iyi çevresel kararlılığı, yüksek redoks kararlılığı, sentez kolaylığı, yüksek performans kapasitesi, çevre dostu olması ve elektrostatik etkileşimler yoluyla anyonik muadillerine yetenek sağlayan çok sayıda amin ve imin azot içeren grupları nedeniyle umut verici bir adsorban olarak kabul edilebilmektedir. Yüksek elektrik iletkenliği de azot atomu içeren polimer zinciri ile tanınan tersinir doping ve de-doping yolları nedeniyle araştırılmıştır [125], [126], [127]. Polianilinin yapısı iki tip tekrarlanan birimden oluşur: biri “p”

indirgenmiş benzenoid diamin ve diğeri “1-p” oksitlenmiş kuininoid diamindir. Şekil 3.11’ de gösterilmiştir [128].



Şekil 3.11 Polianilin molekülü

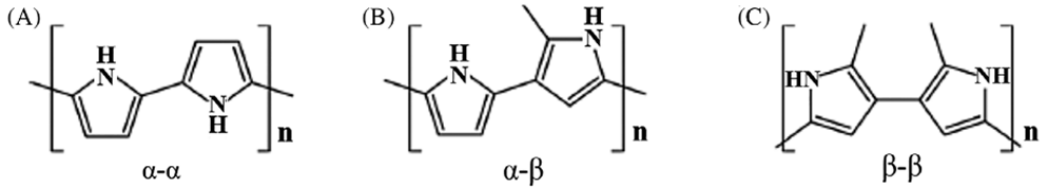
Bununla birlikte, polianilinin zayıf dağılım, zayıf mekanik özellikler, iletken deaktivasyon ve hatta metal korozyonunu hızlandırma gibi bazı dezavantajları vardır [129].

3.4.1.2 Polipirol

Polipirol, heterosiklik organik konjuge bir polimer olup monomer yapısında beş üyeli bir halkaya sahiptir. Beş üyeli konjuge karbon halkasında bir atom azot atomu ile yer değiştirmiştir. Amorf özellikte bir polimerdir. Polipirol sıklıkla kimyasal/elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir. Polipirol polimeri sensörlerde, pillerde, süper kapasitörlerde, kaplamalarda ve ilaç dağıtımında başarıyla kullanılmıştır [130].

Polipirol, demir (III) klorür, amonyum persülfat veya diğer oksitleyici ajanların varlığında pirol monomerinin organik çözücülerde ve sulu ortamda oksidatif polimerizasyonuna dayalı olarak sentezlenebilir. Polipirol zincirlerindeki monomer birimleri esas olarak α-α pozisyonlarında bağlanır; bununla birlikte, minimum

miktarda monomer ise α-β ve β-β pozisyonlarında bağlanır. Bu durum sırasıyla A;B;C olarak Şekil 3.12' de gösterilmiştir [131].



Şekil 3.12 Polipirol molekül şekli

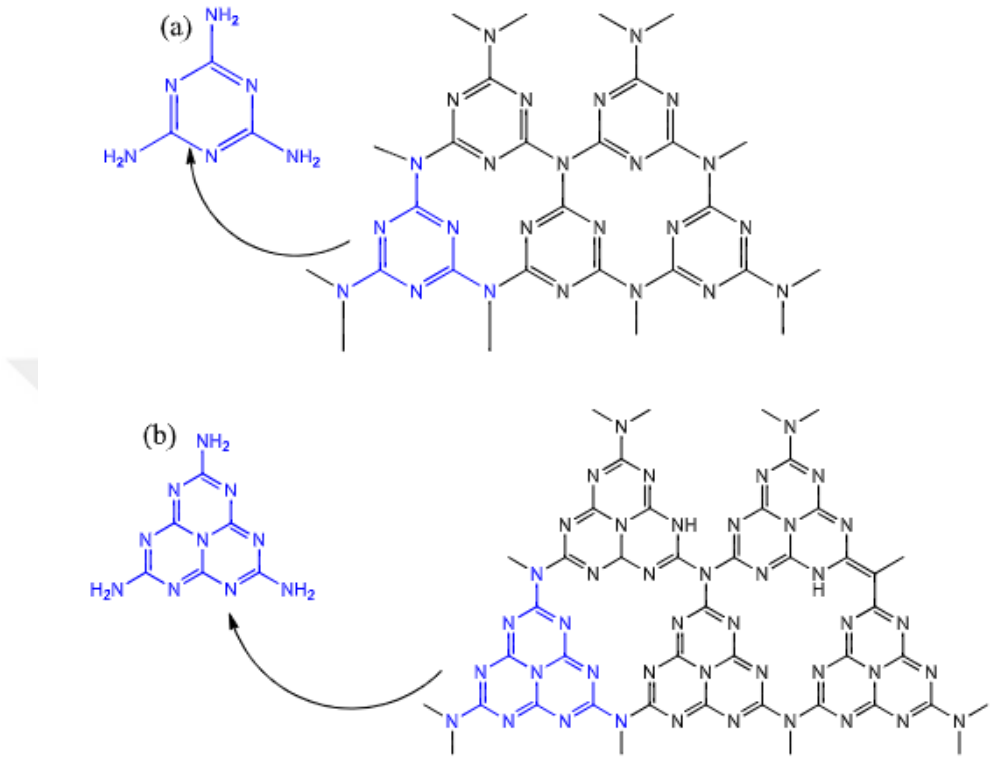
Polipirol, polimer zincirlerindeki azot atomlarının varlığı nedeniyle adsorpsiyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı zıt yüklü iyonlar, polimerik zincirlere entegre edilerek genel nötr yükü üzerinde tutar. PPy 'nin bu benzersiz özellikleri, onu iyi bir adsorban olarak belirler. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının ve boya atıklarının giderilmesi de dahil olmak üzere atık su arıtımında tercih edilen bir adsorbandır.

Günümüzde PPy' yi farklı malzemeler kullanarak hibrit kompozitler haline getirmek, geniş kapsamlı uygulamaları nedeniyle ilgi gören bir konu haline gelmiştir. PPy, uygulama alanını genişletmek için hem kimyasal hem de biyolojik yapıdaki farklı malzemelerle birleştirilmiştir. PPy' nin boya giderim performansını arttırmak için omurga yapısına amino ($-NH_2$), hidroksil (-OH) ve sülfonik gruplar gibi fonksiyonel grupların eklenmesi gereklidir [18], [132].

3.4.2 Grafitik Karbon Nitrür

Karbon nitrürler, esas olarak karbon ve nitrojenden oluşan bir polimerik malzeme sınıfıdır. Karbon atomlarının azot atomlarıyla yer değiştirmesi yoluyla karbon malzemelerden elde edilebilirler ve çeşitli uygulamalar için tercih edilen malzemelerdir. Karbon nitrürlerin tarihi aslında çok eskiye uzanmaktadır. Polimerik bir türevi Berzelius tarafından yapılmış sonrasında 1834 yılında Liebig tarafından "melon" olarak adlandırılmıştır. En eski sentetik polimerlerden biri olarak kabul edilmektedir. g-C_3N_4 olarak ifade edilen grafitik karbon nitrür, ortam atmosferinde karbon nitrürlerin en kararlı allotropudur [133], [134]. g-C_3N_4 aynı zamanda metal içermeyen, çevreye zarar vermeyen yarı iletken özelliğinde bir malzemedir. İkincil veya üçüncül amino grupları aracılığıyla bağlanmış s-triazin (poli-s-triazin tipi) veya s heptazin (poli-s-heptazin tipi) birimlerinden oluşur. Yapısı Şekil 3.13 'te gösterilmiştir. Şekil 3.13a s-triazin, 3.13b ise tri-s-triazin

tabanlı yapıları göstermektedir.Yapı, π-konjuge delokalize bir sistem oluşturan sp^2 hibridize karbon ve nitrojen içermektedir. Azottan gelen ortaklanmamış elektron çifti, yalnız çift valans bandının ve dolayısıyla bant yapısının oluşumundan sorumludur [135], [136].



Şekil 3.13 g-C_3N_4 **a)** s-triazin **b)** tri-s-triazin

g-C_3N_4 sentezi için kullanılabilecek öncüller siyanamid veya disiyanamid, triazin veya heptazin türevleri gibi önceden bağlanmış C-N çekirdek yapıları içeren azot bakımından zengin, reaktif ancak oksijen eksikliği olan veya oksijensiz bileşiklerdir. Sentezi başlatan öncül maddelerden bazıları (örneğin siyanamid, disiyanamid) hem insanlar hem de çevre için toksiktir, bazıları kararsızdır ve birkaçının önemli ölçüde ve büyük ölçekte sentezlenmesi ya maliyetlidir ya da zordur. Bu nedenle, ılımlı reaksiyon koşullarına sahip düşük maliyetli reaktifler bulmak ilgi konusu olmuştur [137]. Grafitik karbon nitrür sentezinde kullanılan ve bu tez çalışmasında da sentez için tercih edilen üre, kimya endüstrisinde yaygın ve düşük maliyetli bir hammaddedir. Üre aynı zamanda termal işlem altında aktif bir moleküler öncüdür ve büyük ölçekte biüre ve melamin üretmek için kullanılır. Ürenin 350º C 'de açık bir reaksiyon kabında pirolizinin siyanürik asit, ammelid ve melamin karışımları elde ettiği gösterilmiştir. Ayrıca farklı reaksiyon adımları

sırasında üretilen amonyak da reaksiyon dizisinde yer alır ve böylece proses kendi kendini destekler hale gelir [137], [138].

g-C_3N_4, mükemmel kimyasal ve termal kararlılığı ve toksik olmaması nedeniyle enerji dönüşümü, biyomedikal uygulamalar ve hidrojen üretimi gibi alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Yapısında konjuge π bağları bulunması, azot atomları üzerindeki serbest elektron çiftlerinin varlığı onu çevre uygulamalarında kullanılabilecek bir malzeme haline getirir. g-C_3N_4, aromatik bileşikler gibi kirleticilerin giderilmesinde bir adsorban olarak çalışmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesi açısından yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle, g C_3N_4 malzemelerinin adsorpsiyon performansının daha da artırılması hedeflenmektedir [136], [139].

3.5 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon sürecini aydınlatmak için çeşitli matematiksel parametrelerden destek alınarak sistematik bir hesaplama yapılır. Bu hesaplamalardan başlıcası adsorpsiyon izotermleridir. Bu, sıcaklık parametresi sabit iken adsorplanan madde derişimi ile denge derişimi/basıncı arasındaki bağlantıyı ifade etmektedir. Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon sürecini açıklamak için birincil bilgi kaynağıdır. Yüzey ve kütle fazları arasında termodinamik denge olduğu varsayılırsa, bir arada bulunan fazlarda belirli bir bileşenin kimyasal potansiyellerinin eşitliğini kullanarak, çeşitli adsorpsiyon izotermleri türetebilmektedir [140], [141].

3.5.1 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

3.5.1.1 Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir adsorpsiyon izotermi, birçok sistem için adsorpsiyon sürecini doğru bir şekilde temsil etme kabiliyeti nedeniyle, belirli bir sıcaklıkta gaz kısmi basıncının veya çözelti konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir adsorban yüzeyine adsorbe edilen adsorbat miktarını ölçmek için en yaygın kullanılan ve ilk önerilen adsorpsiyon modellerinden biridir. Bu izoterm modelinde adsorbat ve adsorban ideal sayılır, homojen yüzeyler için kullanılır ayrıca adsorpsiyon sürecinin geri dönüştürülebilir olduğunu varsayar. Langmuir izotermi, doğrusal olmayan Eşitlik (3.1) ile ifade edilebilir;

$$q_e = \frac{q_m \, K_L \, C_e}{1 + K_L \, C_e} \tag{3.1}$$

Burada $q_{m,L}$ Langmuir izoterminin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L Langmuir izoterm sabiti veya afinite sabitidir (L/mg). Tüm izoterm modellerinde q_e ve C_e sırasıyla adsorbanın denge adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbatın denge konsantrasyonu olarak tanımlanır [142], [143].

Denklemin doğrusal formu ise Eşitlik (3.2)' de gösterilmiştir [144].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \tag{3.2}$$

3.5.1.2 Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich modeli, doğrusal olmayan adsorpsiyon olayını temsil etmek için kullanılır. Adsorpsiyonda en yaygın kullanılan izotermlerden biridir. Yayınlanan pek çok makalede Freundlich izotermi, fiziksel bir anlam taşımayan deneysel bir denklem olarak kabul görmüştür. Heterogam yüzeylerdeki çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmek için uygulama alanı bulmuştur. Freundlich modelinin doğrusal olmayan Eşitlik (3.3) ve doğrusal Eşitlik (3.4) formları aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir;

$$q_e = K_F \, {C_e}^{1/n} \tag{3.3}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{3.4}$$

Burada K_F (L/mg) adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen bir Freundlich sabiti, 1/n sürecin adsorpsiyon yoğunluğunu sembolize eden bir sabittir. n = 1 olduğunda Freundlich modeli doğrusal modele indirgenecektir. K_F ve 1/n değerleri, ln C_e'ye karşı ln q_e'nin doğrusal grafiğinden hesaplanır. Adsorban/adsorbat sisteminin uygunluğu, n değerinin 1 ile 10 arasında olması durumunda, üs olan n'nin büyüklüğü ile gösterilir. Adsorpsiyon derecesi, K_F değeri ile ilişkilidir. Daha yüksek K_F değerine sahip bileşikler, düşük K_F değerine sahip olanlara göre adsorbana karşı daha yüksek afiniteye sahiptir [145], [146], [147].

3.5.1.3 D-R İzoterm Modeli

D-R izotermi, ilgili adsorbanın karakteristik gözenekliliğini, adsorpsiyonun enerjisini tahmin etmek için kullanılan bir izoterm modelidir [148].

Bu izoterm, adsorpsiyon potansiyeli teorisine dayanmaktadır ve adsorpsiyon sürecinin gözenek duvarlarındaki katman-çift katman adsorpsiyonunun aksine

mikro gözenek hacminin dolmasıyla ilişkili olduğu varsayılmaktadır. D-R izoterm modeli, homojen bir yüzeyi veya sabit adsorpsiyon potansiyelini dikkate almadığı için Langmuir izoterminden daha üstündür ve doğrusal olmayan formu Eşitlik (3.5) kullanılarak şu şekilde ifade edilebilir;

$$q_e = q_{D-R} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (3.5)$$

Burada q_{D-R} (mg/g) teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesidir; β (mol^2 kJ^{-2}) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir; ve ε (kJ mol^{-1}) adsorpsiyon potansiyelidir [149].

Denklemin lineer formu aşağıda Eşitlik (3.6)' da verilmiştir;

$$lnq_e = lnq_{D-R} - \beta \varepsilon^2 \quad (3.6)$$

Burada q_{D-R}, D-R sabiti olarak ifade edilebilir. β sabiti, yığın çözeltiden katı yüzeyine aktarıldığında sorbat molekülü başına sorpsiyonun ortalama serbest enerjisi E'yi verir ve Eşitlik (3.7) ile ifade edilebilir;

$$E = 1/ (2\beta)^{1/2} \quad (3.7)$$

D-R izoterminden hesaplanan bu ortalama adsorpsiyon enerjisi, kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hakkında fikir verir. Enerji değeri 8 kJ mol^{-1} 'den küçükse fizosorpsiyon , 8 ila 16 kJ mol^{-1} arasındaki bir değerde ise iyonik adsorpsiyon süreçlerinin baskın olduğu söylenebilir [150].

3.5.1.4 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izoterm modeli, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimleri açıkça dikkate alan bir faktör içeren, süreci çok katmanlı olarak ifade eden bir izoterm modelidir. Bu izoterm modelinde çok yüksek ve çok düşük konsantrasyon miktarları ihmal edilir. Ayrıca, diferansiyel olarak adsorpsiyon ısısının artan kapsama alanının sonucunda tüm moleküller için katmanda doğrusal olarak azalabileceğini öngörür. Gaz fazı adsorpsiyonu uygulamalarında daha sık kullanılmaktadır. Aşağıdaki Eşitlik (3.8) ile ifade edilebilir;

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad (3.8)$$

Bu denklemde, b_T ve K_T Temkin izoterminin sabitleridir. b_T, sorpsiyon ısısı ile ilişkilidir [142].

Denklemin lineer formu Eşitlik (3.9) ile ifade edilebilir;

$$q_e = BlnK_T + BlnC_e \quad (3.9)$$

Burada B, adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabittir ve $B = \frac{RT}{b_t}$ ile ifade edilebilir. R, J/mol K cinsinden gaz sabiti (8,314), T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade eder [151].

Bu model bağlanma enerjilerinin (bazı maksimum bağlanma enerjisine kadar) düzgün bir dağılımı ile karakterize edilir. Karmaşık adsorpsiyon süreçlerini açıklamada genellikle uygun görülmeyen bir modeldir [152].

3.5.1.5 Sips İzoterm Modeli

1948'de önerilen Sips izoterm denklemi, çeşitli su kirleticilerinin mühendislik ürünü ve doğal adsorbanlar tarafından adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılmakta olan bir izoterm türüdür. Sips denklemi düşük basınçta Freundlich denklemine indirgenir ve Langmuir denklemi gibi, basınç yeterince yüksek olduğunda sonlu bir doygunluk sınırına sahiptir. Sıvı fazında adsorpsiyonda ise düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermine indirgenirken; yüksek konsantrasyonlarda Langmuir izoterminin karakteristiği olan tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini öngörür. Bu nedenle Langmuir-Freundlich izotermi olarak da adlandırılabilmektedir. Bu izoterm türünün genellikle sıvı fazında adsorpsiyon verilerine oldukça uygun olduğu bulunmuştur. Bu denkleme ait lineer olmayan Eşitlik (3.10) ve lineer Eşitlik (3.11) aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_s {C_e}^m}{1 + K_s {C_e}^m} \quad (3.10)$$

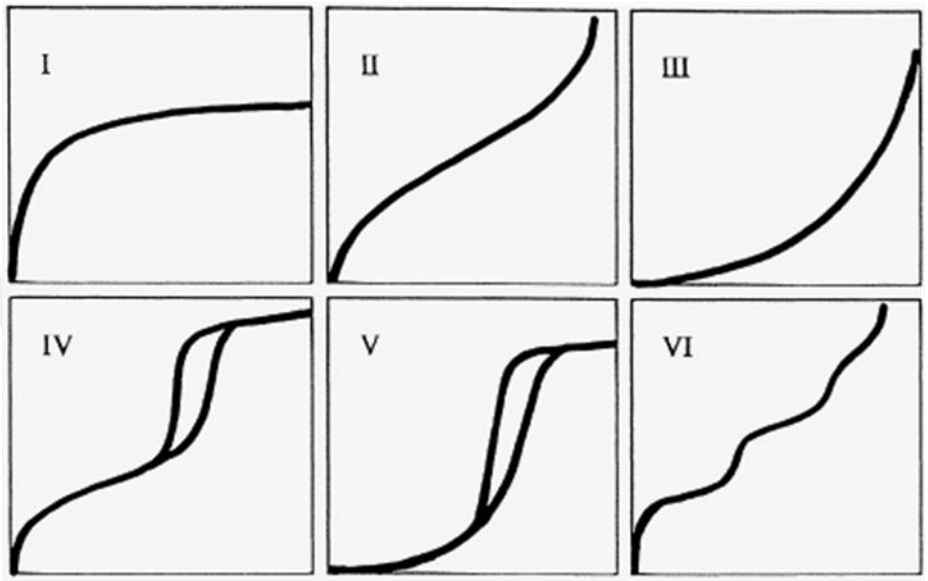
$$\ln\left(\frac{q_m K_s}{q_e}\right) = -n\ln(C_e) + \ln(K_s) \quad (3.11)$$

Burada q_e adsorbe faz konsantrasyonu, C_e sıvı faz konsantrasyonu, q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi, K_s bir denge sabiti ve m bir uyum parametresidir. Genel bir kural olarak, denklem parametreleri esas olarak pH, sıcaklık ve konsantrasyon değişimi gibi çalışma koşulları tarafından yönetilmektedir [152], [153].

3.5.2 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırılması adsorpsiyon olaylarının teorik olarak modellenmesi için önem taşımaktadır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'a göre Tip-I, Tip-II, Tip-III, Tip-IV, Tip-V ve Tip-VI olmak üzere

6 tane izoterm tipi bulunmaktadır. Bunlar Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izoterm sınıflandırılması olarak adlandırılırlar ve esas olarak gazların katılara adsorpsiyonunu tanımlarlar. BET sınıflandırması doymuş buhar basıncına ulaşılana veya bağıl basınç 1 olana kadar yani tam izoterm kullanılarak yapılmıştır. İlgili grafikler Şekil 3.14 ' te gösterilmiştir. Bu grafiklerde X ekseni göreceli basını, Y ekseni ise adsorbe edilen madde miktarını göstermektedir [154], [155].



Şekil 3.14 BET izoterm sınıflandırmasına göre izoterm tipleri

- **Tip-I**

Tip I izotermine, adsorpsiyon en fazla birkaç moleküler katmanla sınırlı olduğunda yani kemisorpsiyonda karşılaşılır. Fiziksel adsorpsiyonda ise tip-I izoterme gözenek boyutu birkaç adsorbat moleküler çapını aşmayan mikro gözenekli tozlarda karşılaşılır. Gaz adsorpsiyonu açısından incelendiğinde bir gaz molekülü, bu küçük boyutlardaki gözeneklerin içerisinde bulunduğunda, gözenek duvarlarından gelen örtüşen potansiyelle karşılaşır ve bu durum da düşük bağıl basınçlarda adsorbe edilen gaz miktarını artırmaktadır [156].

- **Tip-II**

Tip-II izotermi, çoklu adsorpsiyon durumlarında gözlenmektedir. Tip-II eğrisinde iç bükey negatiftir ve düşük konsantrasyonlarda adsorbe edilen molekül sayısının daha küçük olduğu söylenebilir. Yüksek konsantrasyonlarda, adsorbe edilen miktar farklıdır; yani, bir yoğunlaşma olgusu vardır. Bu nedenle çok katmanlı bir modeldir [157].

- **Tip-III**

Tip III izotermler esas olarak adsorpsiyon ısısının, adsorplanan sıvılaştırma ısısından daha düşük olmasıyla karakterize edilir. Böylece adsorpsiyon ilerledikçe, adsorbanın adsorplanan tabaka ile etkileşimi, adsorban yüzey ile etkileşiminden daha büyük olduğundan, ek adsorpsiyon kolaylaşmaktadır [156].

- **Tip-IV**

Tip IV izotermler mezogözenekli malzemeler için tipik bir izoterm çeşididir. Tip IV izotermin en karakteristik özelliği, gözenek yoğunlaşmasının meydana gelmesiyle ilişkili olan histerezis döngüsüdür. Tip IV 'ün başlangıç kısmı, tek - çok tabakalı adsorpsiyona atfedilebilir. Yüksek P/Po aralığında sınırlayıcı alım, izotermde bir plato ile sonuçlanır ve bu durum da gözeneklerin tamamen dolduğunu gösterir [158].

- **Tip-V**

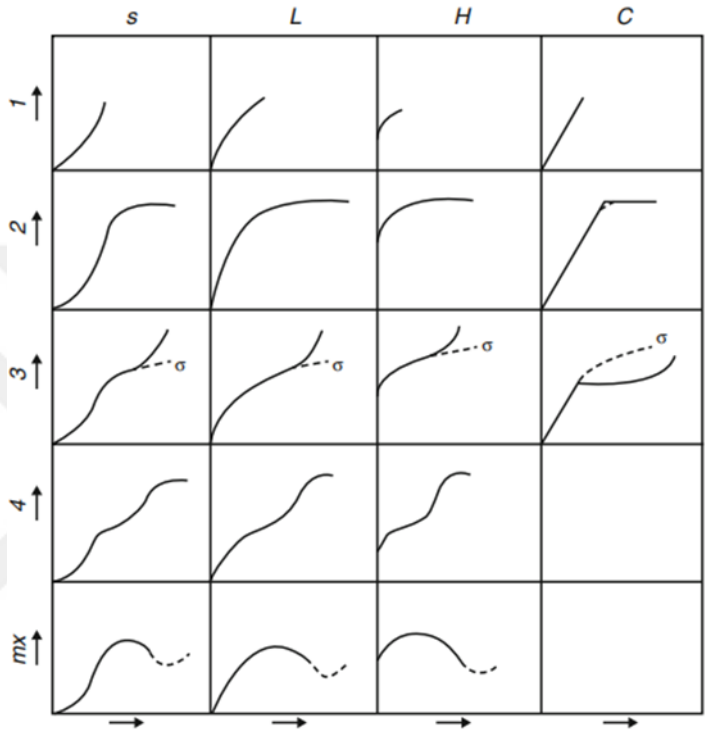
Tip V izotermi karakteristik S-eğrisiyle bilinmekte olup ayrıca histerezis döngüsü gösterir. Bu izoterm tipi, farklı zeolit türleri üzerine su adsorpsiyonu için gözlenmektedir. İzoterm eğrisi, polar olmayan veya zayıf polar gözenek yüzeyine adsorpsiyona atfedilen ilk düşük alım ve ardından, yoğuşmuş su ile mikro gözeneklerin doldurulmasına izin veren adsorbanın hidrofilik doğası nedeniyle adsorpsiyonda ani bir artış ile ayırt edilebilir. Daha sonra, bir eşik adsorpsiyon elde edildikten sonra alım artışı azalır.

- **Tip-VI**

Tip II'ye benzer şekilde, tip VI gözeneksiz tekdüze bir yüzey üzerinde çok katmanlı adsorpsiyon sergiler. Ancak bu tipte absorpsiyon aşama aşama gerçekleşir. Basamak yüksekliği, her adsorbe edilmiş katman için tek katman kapasitesini temsil eder ve iki veya üç adsorbe edilmiş katman için neredeyse sabit kalır. Adımların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır ve her bir adım, adsorpsiyon yüzeyinde bulunan ve ona karşılık gelen bir adsorpsiyon enerjisi ile ilişkilidir [159].

BET izoterm sınıflandırılmasının dışında çözünenlerin katı maddelere olan adsorpsiyonunu açıklamak amacıyla Giles ve çalışma arkadaşları, bir izoterm sınıflandırma sistemi tanımlamışlardır. Bunlar S,L,H ve C tipi olmak üzere dört ana gruba ayrılmıştır. Dört ana sınıftan üçü (S, L, H), çözünen maddelerin ve çözücünün

desorpsiyon aktivasyon enerjilerinin göreceli büyüklüklerindeki farklılıklarla, doğrusal C izotermi ise alt tabaka mikro gözeneklerinin çözücü ile veya çözücü olmadan çözünen madde tarafından penetrasyonu ile açıklanmaktadır [160]. Bahsedilen izoterm şekilleri X ekseninde mg veya mol/L cinsinden denge konsantrasyonu, Y ekseninde ise mg veya mol/g cinsinden adsorpsiyon kapasitesi olacak şekilde aşağıdaki Şekil 3.15' te gösterilmiştir [161].



Şekil 3.15 Giles izoterm sınıflandırılması

- **S Tipi İzoterm**

Bu tipte eğri önce eğimli, ardından dikey bir yönelime sahiptir. Başlangıçta, adsorbat konsantrasyonu arttığında, çözünen moleküller arasındaki rekabet nedeniyle adsorbatın işgal edebileceği uygun bir yer bulma şansı vardır. Bu sebeple, adsorpsiyon kapasitesi "sınırlıdır" ve bir platoya ulaşır. Ancak S tipi izotermlerde bu davranış zıt yönlüdür ve bu da eğrinin eğiminin artmasına neden olur. Bu durum, çözünen moleküllerin daha yüksek konsantrasyonlarda dikey yönelim eğiliminde olmasından kaynaklanır ve daha sonra adsorpsiyon için daha fazla yer bulunur [161].

- **L Tipi İzoterm**

L eğrileri normal veya Langmuir izotermleri en yaygın olarak sulu çözeltide çözünen madde adsorpsiyonunda bulunur. Denge eğrisinin ilk şekli, çözünen madde konsantrasyonu ne kadar yüksekse, adsorpsiyon bölgesi boşluğu sayısı sınırlı olana kadar adsorpsiyon kapasitesinin o kadar yüksek olacağı ve mevcut bölgeler için çözünen madde molekülleri arasında rekabet oluşacağı temel önermesini takip eder. Kısacası, L tipi izotermde adsorbatın adsorbata yüksek derecede afinitesi ön plandadır. Bu durum da sürecin kemisorpsiyona bağlı olabileceğini düşündürmektedir. Bu tür izotermler, adsorbat çözelti etkileşimi adsorbat adsorban etkileşiminden daha zayıf olduğunda ortaya çıkmaktadır [161], [162].

- **H Tipi İzoterm**

H tipi izoterm, çözünenin seyreltik çözeltilerde tamamen adsorbe olacak kadar yüksek afiniteye sahip olduğu veya en azından çözeltide ölçülebilir bir miktar kalmadığı L eğrisinin özel bir durumu olarak ifade edilebilir. Bu nedenle de izotermin başlangıç kısmı dikeydir. Adsorbe edilen türler genellikle iyonik miseller ya da polimerik moleküller gibi büyük birimlerdir. Ama, bazen yüzey için çok daha düşük afiniteye sahip diğerleriyle değişiklik gösteren görünüşte tek iyonlar olabilmektedirler.

- **C Tipi İzoterm**

C tipi adsorpsiyon izotermi, yatay bir platoya ani bir değişimin meydana geldiği mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar çözünen maddenin çözelti ve substrat arasında sabit bir şekilde bölünmesi ile ortaya çıkan bir izoterm tipidir. Temel olarak, doğrusallık adsorpsiyon için alan sayısının değişmediğini gösterir. Yani, daha fazla çözünen madde adsorbe edildikçe daha fazla alan yaratılmalıdır. Böyle bir durum, çözünen maddenin substrat molekülleri için çözücünün kendisinden daha yüksek bir çekime sahip olduğu durumlarda ortaya çıkabilmektedir. Bu durumda çözünen madde substratlar arası bağları, çözücüden daha kolay kırabilir ve moleküler boyutları uygunsa, çözücü tarafından zaten nüfuz edilmemiş bölgelerde substratın yapısına nüfuz edebilir [163].

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat moleküllerin adsorban üzerine adsorbe olma hızını ve adsorbatın ara yüzeyde kalma zamanını, daha basit bir ifadeyle adsorpsiyon sürecinin zamana karşı gelişimini tanımladığı için adsorpsiyonun etkinliğini aydınlatmada önem taşımaktadır. Ayrıca süreç, farklı aşamalarda gerçekleştiği ve her aşamanın hızı farklı olabileceği için, hız sınırlayıcı adımı tespit etmek adsorbanın performansını olumlu yönde etkileyebilir. Bu da kinetik modellemeler yoluyla mümkün olmaktadır. Yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri, sıvı-katı etkileşimlerinde adsorpsiyon oranını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [164], [165], [166].

3.6.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model katı-sıvı sistemlerine uygulanan en popüler modellerden birisidir. Bu konsepte göre, hız sınırlayıcı bir adım sırasında, adsorban üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri rastgele çarpışır. Yalancı birinci dereceden reaksiyon aslında ikinci dereceden bir reaksiyon olmasına rağmen, reaktanlardan birinin yüksek konsantrasyona sahip olması nedeniyle birinci dereceden bir reaksiyonmuş gibi davranış gösterir.

Yalancı birinci derece kinetik modele ait doğrusal olmayan Eşitlik (3.12) ve doğrusal Eşitlik (3.13) aşağıda gösterilmiştir.

$$q_t = q_e(1\text{-}e^{-k_1.t}) \tag{3.12}$$

$$\ln (q_e - q_t) = lnq_e - k_1.t \tag{3.13}$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla dengede ve herhangi bir t (dakika) anında adsorban kütlesi başına adsorbat alım miktarlarıdır ve k_1 (dakika^{-1}) yalancı birinci derece denkleminin hız sabitidir [166], [167].

3.6.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

Günümüzde, Ho ve McKay tarafından popüler hale getirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi, adsorpsiyon kinetiği için muhtemelen en yaygın kullanılan modeldir. Yalancı ikinci derece kinetik modeli ilk olarak kurşunun turba üzerine adsorpsiyonunu modellemek için uygulanmıştır. Yayınlanan makalelerin çoğunda deneysel verileri tahmin etmek, adsorpsiyon hız sabitlerini hesaplamak için bu kinetik model kullanılmıştır. Basit matematiksel bir forma sahip olması onu tercih

edilen bir kinetik model haline getirmektedir. İlgili doğrusal olmayan Eşitlik (3.14) ve doğrusal Eşitlik (3.15) aşağıdaki gibidir. k_2, yalancı ikinci derece hız sabitidir [168], [169].

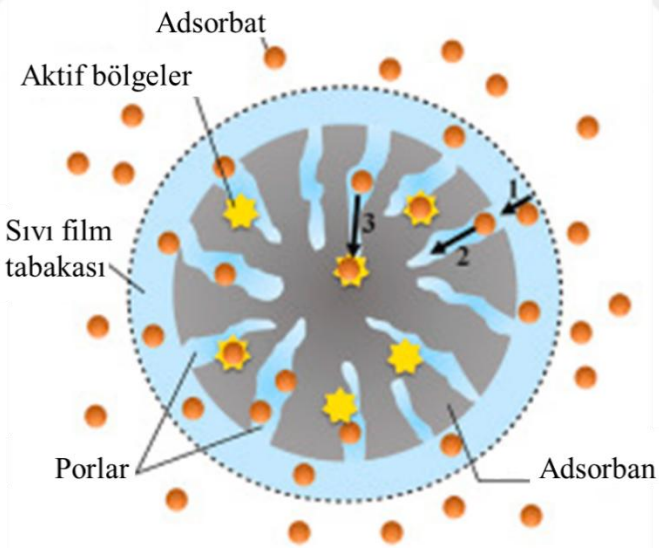
$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{3.14}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3.15}$$

3.6.3 Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli, difüzyon kontrollü süreçleri tanımlamak için sıvı/katı adsorpsiyon kinetiği ile ilgili literatürde kullanılan en popüler modeldir [170]. Bu modelin kütle transferinin yorumlanması Şekil 3.16' da gösterildiği gibi üç şekilde olmaktadır;

1. Adsorbatın adsorban etrafındaki sıvı film tabakası içine transferi
2. Adsorbatın adsorban gözenekleri içine transferi
3. Aktif bölgeler üzerinde adsorpsiyon [171].



Şekil 3.16 Partikül içi difüzyon modelinde kütle transfer şekilleri

Denklemin doğrusal olmayan formu aşağıdaki gibidir (Eşitlik (3.16)).

$$q_t = K_d \times t^{1/2} + C \tag{3.16}$$

Burada K_d (mg/g dk $^{-1/2}$) partikül içi difüzyon hız sabiti, C ise kesim noktasıdır. Denklemde görüldüğü üzere q_t temas süresi t' nin karekökü ile neredeyse orantılı olarak değişir [172]. Denklemin doğrusal formu ise Eşitlik (3.17) ile,

$$q_t = (k_d)^{1/2} + C \tag{3.17}$$

şeklinde ifade edilebilir [171].

3.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon, sıcaklığa bağlı bir süreç olduğu için adsorpsiyon termodinamik parametreleri kolaylıkla değerlendirilebilir. Bu termodinamik değerlendirmeler, sürecin kendiliğinden olup olmadığını, uygulanabilirliğini, sürecin nasıl işlediğini ve enerji aralığını belirlemek açısından önemlidir. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen deneysel veriler, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılır [173], [174].

Termodinamik hesaplamalarda kullanılacak olan denge sabiti K_e^0, aşağıda Eşitlik (3.18)' e göre hesaplanabilir.

$$K_e^0 = \frac{(1000.K_g.M_{adsorbat})[adsorbat]^{\circ}}{\gamma} \tag{3.18}$$

Burada $[adsorbat]^{\circ}$ adsorbatın standart konsantrasyonu, K_g adsorpsiyon sürecine en uyumlu olan izoterm modelinden hesaplanan sabit (örneğin Langmuir izoterm modeli denge sabiti K_L gibi), $M_{adsorbat}$ adsorbatın molekül ağırlığıdır. γ ise boyutsuz aktivite katsayısıdır [175].

Termodinamik yasalarına göre, Gibbs serbest enerjisindeki standart değişim (ΔG^0) doğrudan Eşitlik (3.19) ile şu şekilde hesaplanabilir;

$$\Delta G^0 = -RTlnK_e^0 \tag{3.19}$$

Eşitlik (3.19)' da K_e^0 yalnız bırakıldığında Eşitlik (3.20) ile ifade edilebilir.

$$K_e^0 = exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \tag{3.20}$$

ΔH^0 ve ΔS^0, sıcaklıktan bağımsız olduğunda ΔG^0 parametresi ile ΔH^0 ve ΔS^0 arasındaki ilişki Eşitlik (3.21)' deki gibi ifade edilir;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (3.21)$$

Eşitlik (3.21), Eşitlik (3.20)' de yerine koyulduğunda Eşitlik (3.22) elde edilir.

$$K_e^0 = exp\left(\frac{-\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (3.22)$$

Eşitlik (3.22)'de her iki tarafın ln fonksiyonu alınarak doğrusal hale getirildiğinde Eşitlik (3.23) elde edilir.

$$lnK_e^0 = \left(\frac{-\Delta H^0}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.23)$$

Eşitlik (3.23)' te, lnK_e^0, 1/T ' ye karşı grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğiminden ΔH^0, kesim noktasından ise ΔS^0 kolaylıkla hesaplanabilir [148], [176].

Hesaplanan ΔH^0 değeri pozitifse endotermik, negatifse ekzotermik reaksiyondur. ΔS^0 değeri pozitif ise düzensizlik artışı vardır, negatif ise düzensizlik azalıyor demektir. ΔG^o Gibbs serbest enerjisi pozitif ise reaksiyon istemsiz, negatif ise istemlidir yani kendiliğinden gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak uygulanabilir veya uygulanamaz olduğu standart serbest enerji değişiminden tahmin edilebilir. Eğer ΔG^o<0 ise adsorpsiyon her zaman uygulanabilir. ΔG^o>0 ise bu durum adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinin uygun olmadığı anlamına gelmektedir. Hesaplanan bu parametreler aynı zamanda adsorban ve adsorbat arasındaki bağların gücünü tahmin etmemizi sağlar [177], [178].

3.8 Hata Analizleri

Doğrusal regresyon, deney sonuçlarının analizinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Kolerasyon değeri olan r^2, deneysel ve teorik veriler arasındaki hataları mimimize etmeye yardımcı bir parametredir. Ancak kolerasyon katsayıları modellerin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etme açısından yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle çeşitli hata fonksiyonları kullanılarak hata analizi yapılmalıdır. Bu bağlamda, Microsoft Excel yazılımı kullanılarak deneysel ve hesaplanan q_e değerleri arasında karesel hataların toplamı (SSE) Eşitlik (3.24), mutlak bağıl hata (ARE) Eşitlik (3.25), kök ortalama kare hatası (RMSE) Eşitlik (3.26), standart sapma (SD) Eşitlik (3.27), ve ki-kare (χ^2) Eşitlik (3.28) ile hata fonksiyonları hesaplanabilmektedir. Hata fonksiyonları için denklemler aşağıda listelenmiştir [179], [180], [181], [182].

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} \left(q_{e,den} - q_{e,hes}\right)^2 \tag{3.24}$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{q_{e,den} - q_{e,hes}}{q_{e,den}} \right| \tag{3.25}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^{n} \left(q_{e,den} - q_{e,hes}\right)^2} \tag{3.26}$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(q_{e,hes} - q_{e,den}\right)^2} \tag{3.27}$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(q_{e,den} - q_{e,hes}\right)^2}{q_{e,hes}} \tag{3.28}$$

4
DENEYSEL KISIM

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal ve Ekipmanlar

Bu çalışmada, g-C_3N_4 sentezlemek için üre (NH_2CONH_2, molekül ağırlığı: 60.06 g/mol, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. PPy sentezlemek için pirol (C_4H_5N, molekül ağırlığı: 67.09 g/mol, saflık: %98, Sigma Aldrich), demir (III) klorür ($FeCl_3$, molekül ağırlığı: 162.20 g/mol, saflık: %97, Sigma Aldrich), metanol (CH_3OH, molekül ağırlığı: 32.04 g/mol, saflık: ≥99.85%, Sigma Aldrich), sodyum klorür (NaCl, molekül ağırlığı: 58,44 g/mol, saflık: ≥99%, J.T. Baker), kalsiyum klorür ($CaCl_2$, molekül ağırlığı: 110,98 g/mol, saflık: ≥97%, Sigma Aldrich), sodyum nitrat ($NaNO_3$, molekül ağırlığı: 84,99 g/mol, saflık: ≥99%, Sigma Aldrich), sodyum sülfat (Na_2SO_4, molekül ağırlığı: 142,04 g/mol, saflık: ≥99%, Merck) kullanılmıştır. Fourier transform infrared-azaltılmış toplam yansıma (FTIR-ATR) spektroskopisi (Nicolet IS10 Thermo FTIR) kullanılmıştır. MO boya gideriminden önce ve sonra kompozit adsorbanın morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskobu-enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi (FESEM-EDS, Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac) analizi kullanılarak incelenmiştir.

MO boya gideriminden önce ve sonra kompozit adsorbanın kristal yapısı X-ışını kırınımı (XRD, Malvern PANalytical X'Pert PRO) kullanılarak araştırılmıştır. Kompozit adsorbanın spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı (BET, Micromeritics Flex Version 6.02) kullanılarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ını ayarlamak için Ohaus starter 3100 pH metre kullanılmıştır.

4.2 Adsorbanların Hazırlanması

4.2.1 g-C_3N_4 Sentezi

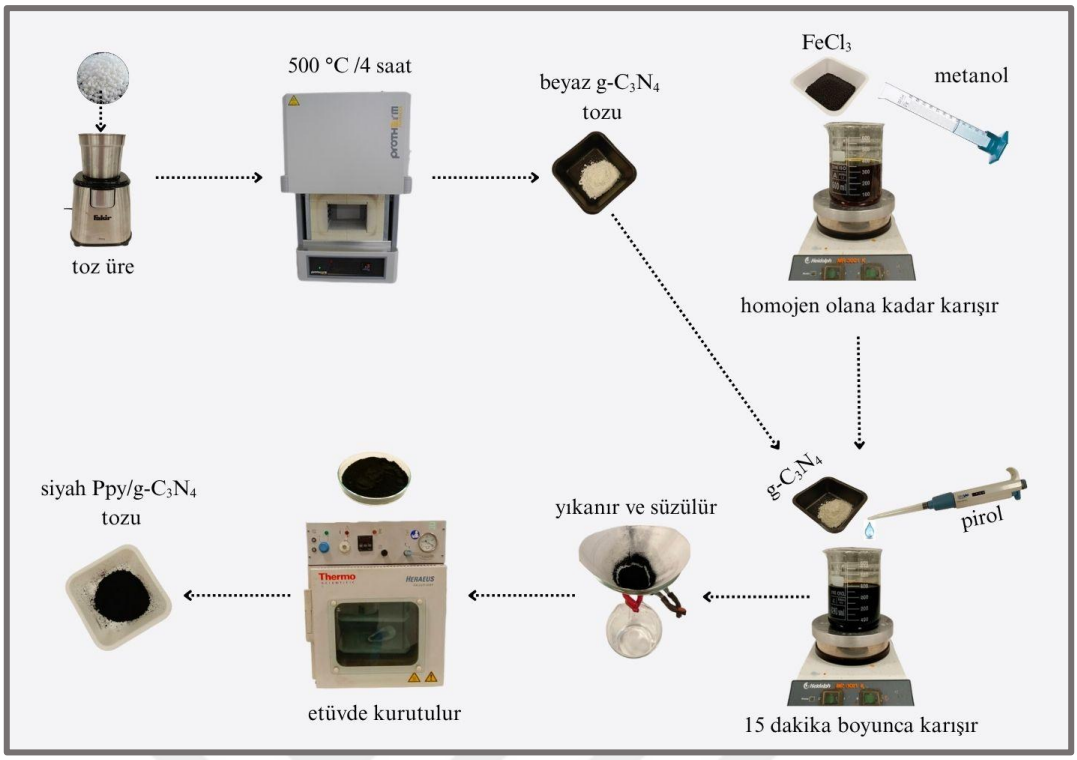
g-C_3N_4, üre kullanılarak termal polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir [133], [183]. Üre bir öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiş ve yakma kaplarına (kroze) alınmıştır. Kül fırınının ısıtma hızı dakikada 10 °C olacak şekilde ayarlanmıştır ve 500 °C değerine ulaştığında 4 saat boyunca tutulmuştur. Bu işlem sonucunda beyaz renkli bir toz elde edilmiştir.

4.2.2 PPy Sentezi

Ppy sentezinde ise oksidan olarak $FeCl_3$ kullanılmış, metanolde çözülmüş ve pirol monomeri eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca sentezlenmiş ve ardından pH değeri nötr olana kadar damıtılmış su ile yıkanmıştır. Daha sonra bir gece boyunca vakumlu fırında kurutulmuştur [184], [185].

4.2.3 PPy/ g-C_3N_4 Sentezi

Kompozitlerin sentezi için, belirli bir miktar $FeCl_3$ metanol içinde homojen hale gelene kadar karıştırılmış ve ardından pirol monomeri ve önceden sentezlenmiş g-C_3N_4 eklenmiştir. Karışım 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından reaksiyona girmeyen $FeCl_3$ kalıntıları giderilene kadar damıtılmış su ile yıkanmıştır. Reaksiyon ortamına ağırlıkça %10, 20 ve 30 oranlarında g-C_3N_4 eklenerek kompozitler hazırlanmıştır. Kompozitler sırasıyla PPy/g-C_3N_4/10, PPy/g-C_3N_4/20 ve PPy/g-C_3N_4/30 olarak adlandırılmıştır. Adsorbanların hazırlanması Şekil 4.1' de gösterilmiştir [186].



Şekil 4.1 Adsorbanların hazırlanması

4.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorban olarak hazırlanan PPy/g-C_3N_4 kompozitleri, çözelti ortamından MO boyasını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Etkin adsorpsiyon performansını belirlemek için temas süresi (0-180 dk), çözelti pH'ı (2-12), başlangıç boya konsantrasyonu (20-60 mg/L) ve adsorban miktarının (0,01-0,20 g/50 mL) etkileri araştırılmış ve optimize edilmiştir. MO boyasının stok çözeltisi, 1 g toz boyanın 1000 mL distile suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Çalışma konsantrasyonları daha sonra bu stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH'ı 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Temas denge süresine ulaşıldığında, numune çözeltileri 9000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Süzüntü çözeltisindeki boya konsantrasyonu 465 nm dalga boyunda bir UV-vis spektrofotometre (Peak Analyzes C-7200) kullanılarak ölçülmüştür. MO için Eşitlik (4.1)' de gösterilen denge adsorpsiyon kapasitesi ve Eşitlik (4.2)' de gösterilen adsorpsiyon boya giderim yüzdesi aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır [187], [188], [189].

$$q_e\ (mg/g) = (C_o - C_e) \times \frac{V}{m} \qquad (4.1)$$

$$\% \, Boya \, Giderim = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (4.2)$$

V, MO boya çözeltisinin hacmini (0,05 L) ve m kompozit adsorbanların dozajını (g) temsil etmektedir.

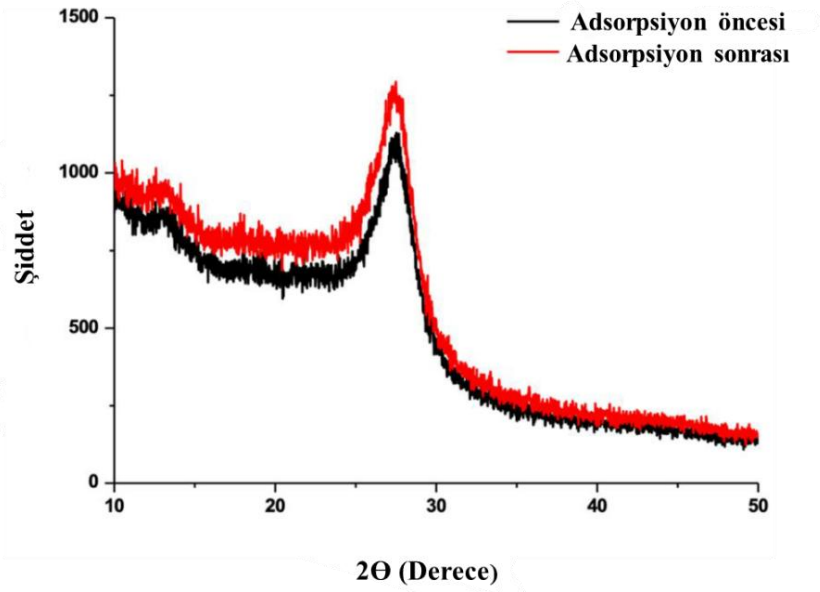
Adsorpsiyon denge çalışmaları, 20-60 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda 90 dk temas süresi ve 0,075 g/50 mL adsorban dozajında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, 20-60 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 0,075 g/50 mL adsorban dozajı kullanılarak 0-120 dakika aralığında gerçekleştirilmiştir. pH_{pzc} değeri ise asit-baz titrasyonu kullanılarak belirlenmiştir. Çeşitli şişelerde 50 mL 0.1 M $NaNO_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. pH, 0,01 M NaOH veya 0,1 M HCl kullanılarak 2 ila 12 arasında değiştirildi. Her bir şişeye 0,2 g kompozit adsorban eklenmiş, ardından kapatılmış ve 48 saat boyunca çalkalanmıştır. Kompozit adsorban numuneleri içermeyen kontrol deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Tuz etkisi çalışması için NaCl, $NaNO_3$ ve Na_2SO_4 tuzlarıyla 5'er farklı kontanstrasyonda (0,01, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 M) 20 ppm boya çözeltileri hazırlanmış ve optimum adsorban miktarı olan 0,075g/50 mL adsorban eklenerek adsorpsiyon verimine tuzun etkisi incelenmiştir. Adsorbanın performansının farklı su ortamlarında nasıl değiştiğini test edebilmek amacıyla çeşme, içme ve saf su kullanılarak üç ayrı boya çözeltisi hazırlanmış ve yine optimum adsorban miktarı kullanılarak adsorpsiyon yapılmıştır. Adsorbanın yeniden kullanılabirliğini anlamak amacıyla ise adsorpsiyon işleminden sonra adsorban ortamdan alınmış ve 0,05 M 50 mL baz çözeltisi içinde bekletilmiştir. Daha sonra 0.05 M 50 mL asit çözeltisiyle daha sonra saf suyla yıkanıp tekrar adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur ve bu işlem her bir döngü için 5 kez tekrarlanmıştır.

5
SONUÇ

5.1 Adsorbanların Karakterizasyonu

5.1.1 XRD Analizi

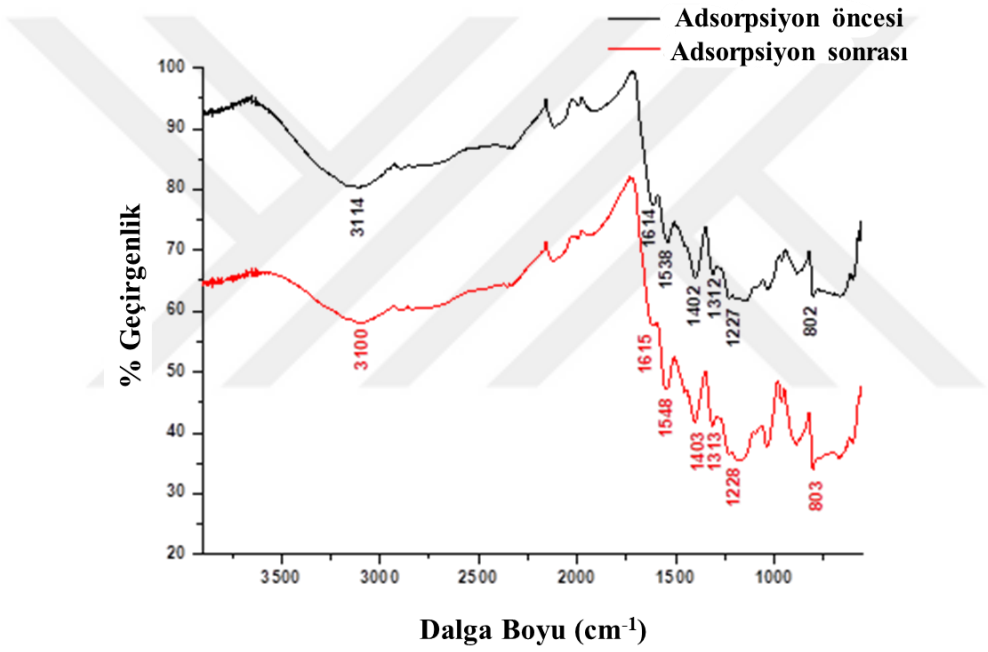
Adsorpsiyon öncesi ve sonrası PPy/ g-C_3N_4/30 numunelerin XRD spektrumları Şekil 5.1' de gösterilmiştir. Analizler, g-C_3N_4'ün kompozit yapının kristalliği üzerinde baskın olduğunu gösterirken, konjuge aromatik sistemlerin düzlemler arası istiflenmesinin ve g-C_3N_4'ün düzlem içi yapısal paketlenmesinin pikleri 2Θ = 13.1° ve 27.5° idi [190]. XRD desenlerinin adsorpsiyondan önce ve sonrasında büyük ölçüde aynı kaldığı gözlemlenmiştir. Bu da kompozitlerin adsorpsiyon işlemi sırasında kararlı kaldığını göstermektedir [191], [192].



Şekil 5.1 PPy/ g-C_3N_4/30 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD spektrumu

5.1.2 FTIR-ATR

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası numunelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 5.2' de gösterilmiştir. XRD analizlerine benzer şekilde, kompozit yapıda g-C_3N_4'ün baskınlığına karşılık gelen g-C_3N_4'e benzer bir spektrum elde edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi spektrumda N-H gerilmeleri (3160 cm^{-1}), aromatik C-N gerilmeleri (1621, 1538 ve 1397 cm^{-1}) ve C-N (-C)-C veya C-NH-C ve triazin moleküllerinin düzlem dışı bükülmelerinin (1313, 1230 ve 804 cm^{-1}) pikleri elde edilmiştir [191], [193]. Adsorpsiyon sonrasında da adsorpsiyon öncesine benzer bir spektrum elde edilmiştir. Ek olarak, bazı pik değerlerindeki kaymalar boya ve adsorban molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlanmıştır.

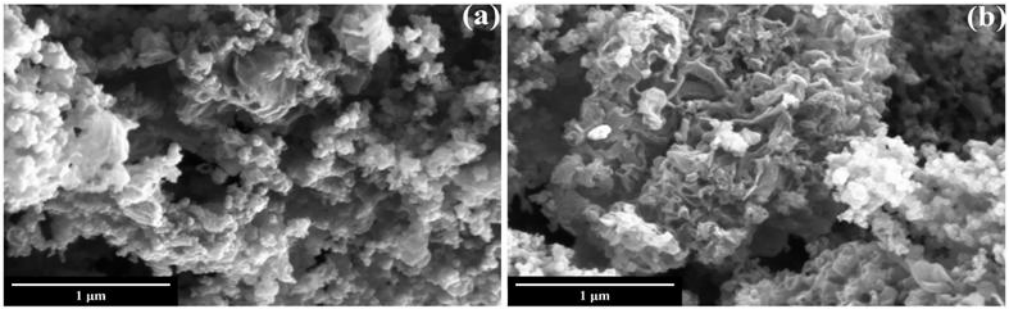


Şekil 5.2 PPy/ g-C_3N_4/30 kompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR-ATR spektrumu

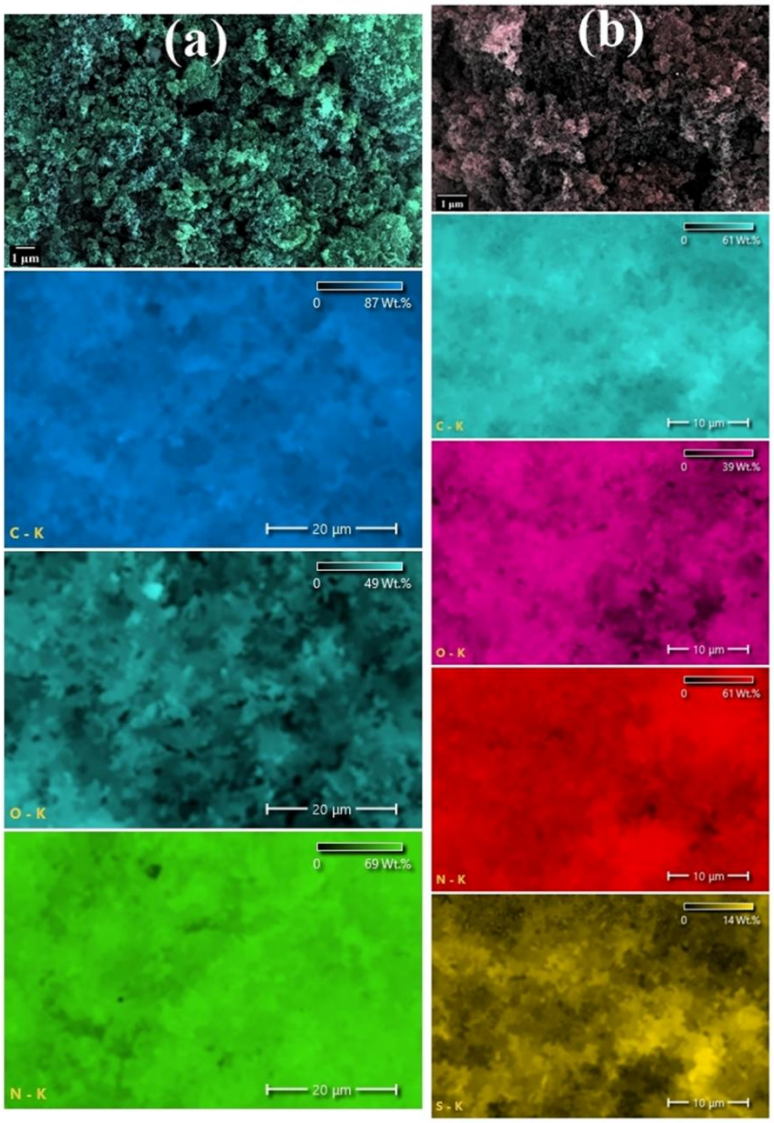
5.1.3 SEM-EDS Analizi

Şekil 5.3 , numunelerin adsorpsiyon öncesi (Şekil 5.3a) ve sonrası (Şekil 5.3b) SEM görüntülerini göstermektedir. Görüntülerden g-C_3N_4 katmanlarının PPy partikülleri tarafından kaplandığı tespit edilmiştir. Ancak adsorpsiyon sonrası görüntüde yüzeye tutunan boya partikülleri net olarak belirlenememiştir. Bu nedenle EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. EDS görüntülerindeki karbon (C), oksijen (O) ve azot (N) elementleri her iki kompozit bileşenden kaynaklanmıştır (Şekil 5.4a).

Adsorpsiyon sonrasında sülfür (S) elementinin varlığı adsorpsiyonun başarılı olduğunu göstermiştir (Şekil 5.4b).



Şekil 5.3 PPy/ g-C_3N_4/30 kompozitinin a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri



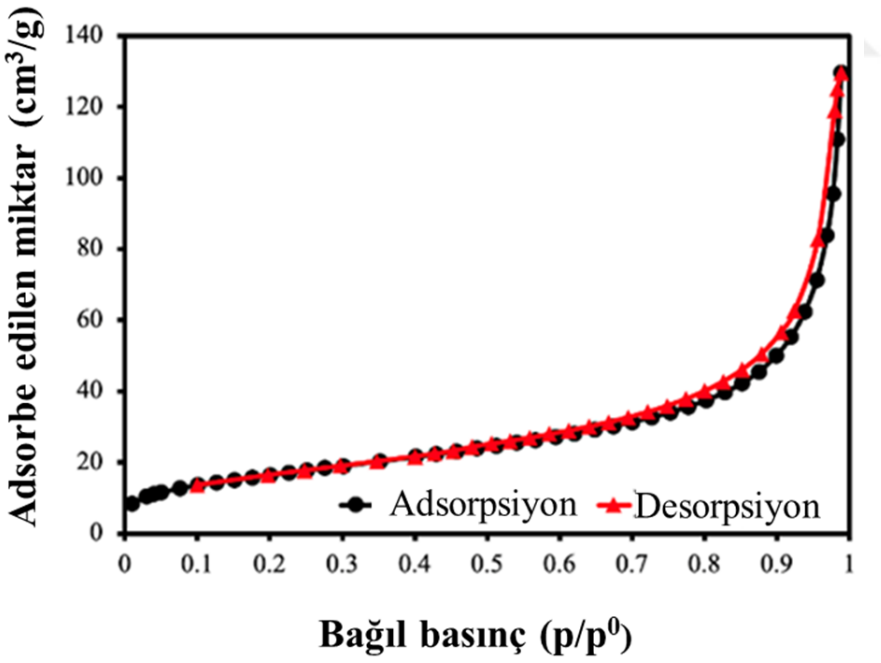
Şekil 5.4 PPy/ g-C_3N_4/30 kompozitinin a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası EDS görüntüleri

5.1.4 BET Analizi

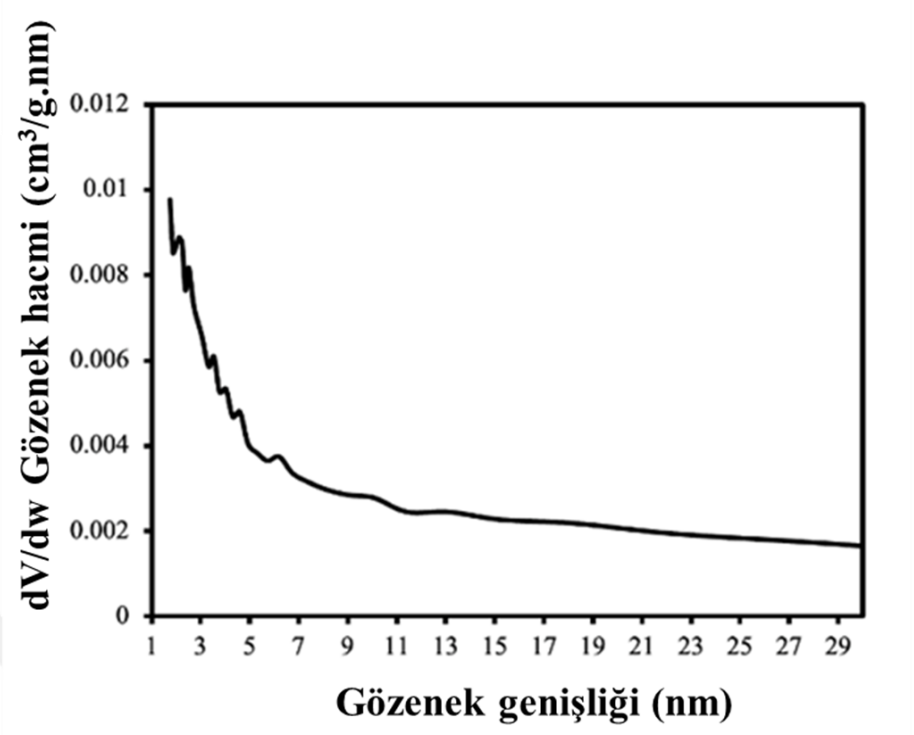
PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın yüzey alanı ve gözeneklilik gibi dokusal özellikleri adsorpsiyon süreci için çok önemlidir. Tablo 5.1 , PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın toplam, Langmuir ve dış yüzey alanlarının yanı sıra gözenek çaplarını ve hacimlerini göstermektedir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri ve gözenek dağılımları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.

Tablo 5.1 PPy/g-C_3N_4/30 adsorbanının dokusal özellikleri

Özellik	Değer
Tek nokta yüzey alanı (m^2/g)	57,22
BET yüzey alanı (m^2/g)	40,68
Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	431,72
t-Plot dış yüzey alanı (m^2/g)	62,96
BJH gözenek çapı (nm)	14,08
Ortalama gözenek yarıçapı (nm)	10,56
Gözenek içindeki toplam hacim (cm^3/g)	0,1074



Şekil 5.5 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği ve gözenek boyutu dağılımı eğrisi



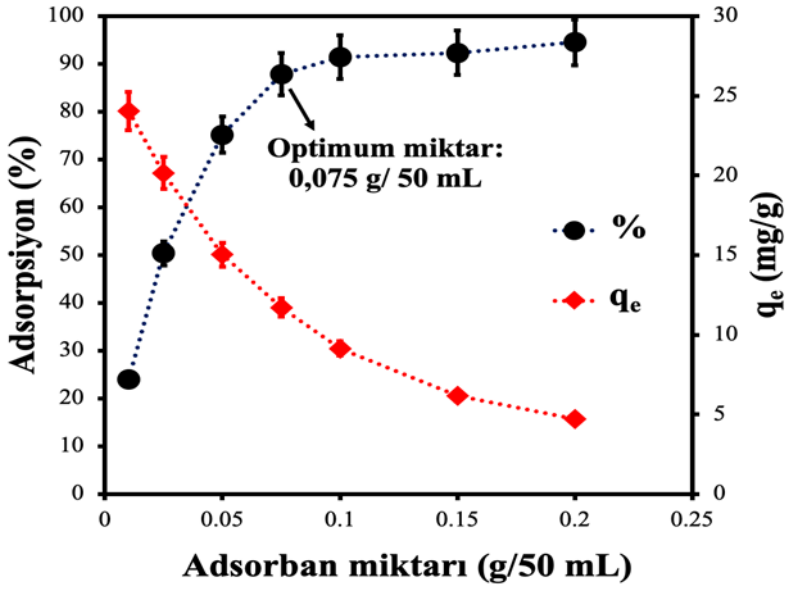
Şekil 5.5 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiği ve gözenek boyutu dağılımı eğrisi (devamı)

Tablo 5.1, PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın toplam yüzey alanı ve Langmuir yüzey alanının sırasıyla 40,68 m^2/g ve 431,72 m^2/g olduğunu göstermektedir. Bu spesifik yüzey alanı değerleri aktif karbon gibi ideal bir adsorbanınkilerle karşılaştırıldığında sentezlenen PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın dikkate değer bir yüzey alanına sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. IUPAC' a [194] göre PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorban, ortalama 10,56 nm gözenek çapı ile kanıtlandığı üzere, 2,0 ila 50 nm arasında gözenek boyutlarına sahip mezogözenekli bir yapı sergilemektedir. İzotermler, PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın tip-III izotermin karakteristiği olan mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 5.5'te tespit edilen histerezis döngüsü H3 tipi olarak sınıflandırılmıştır, bu da PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın yapısında mezogözeneklerin varlığına işaret etmektedir [195], [196].

5.2 Adsorpsiyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

5.2.1 Adsorban Miktarı

Kullanılan adsorbanın miktarı, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Optimum adsorban miktarını belirlemek için, 0,01 g ila 0,20 g arasında değişen farklı PPy/g-C_3N_4 miktarlarının adsorpsiyon kapasitesi ve yüzdesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Şekil 5.6 farklı adsorban miktarlarının boya çözeltisi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 5.6 incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça boya giderim yüzdesinin %24,05'ten %94,51'e yükseldiği, adsorpsiyon kapasitesinin ise 24,05 mg/g'dan 4,73 mg/g'a düştüğü gözlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin artması adsorban miktarı arttıkça daha fazla aktif alanın ortaya çıkmasına ve yüzey alanının genişlemesine bağlanabilir. Bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde düşüş yaşanması, ana çözelti ile adsorpsiyonun gerçekleştiği malzeme yüzeyi arasında konsantrasyon açısından küçük bir farkın varlığıyla açıklanabilir. Bu fark, boya moleküllerinin daha fazla adsorpsiyonunu sağlayan kuvveti engellemektedir [182]. Şekil 5.6 incelendiğinde boya giderim yüzdesinin 50 ml boya çözeltisi için 0,075 grama kadar hızlı bir artış gösterdiği, bu değerden sonra artış hızının yavaşladığı ve sabit kaldığı görülmüştür. Bu nedenle optimum adsorban miktarı olarak 0,075 gram belirlenmiştir.

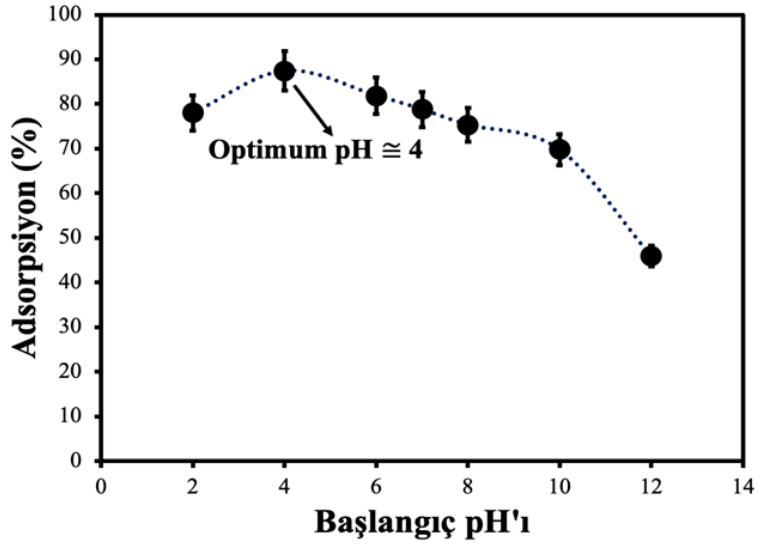


Şekil 5.6 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin optimum adsorban miktarı

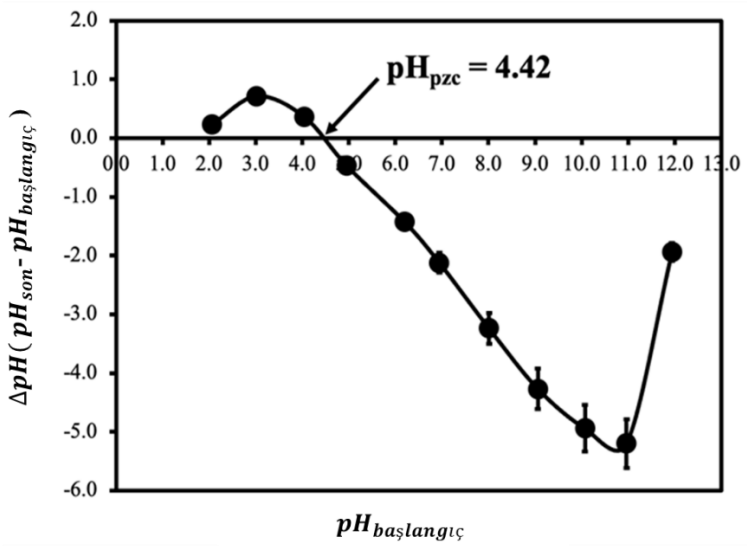
5.2.2 Çözelti pH Değeri

2 pH değerinden 12 pH değerine kadar yapılan çalışmada Şekil 5.7'de gösterildiği gibi en yüksek boya giderim değerinin %87,43 ile pH 4' te olduğu görülmekte olup bu değerin pH arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Literatürde de Al-khunder ve çalışma arkadaşlarının grafen oksiti farklı malzemelerle birleştirerek oluşturdukları kompozitle yaptıkları MO adsorpsiyonunda, Gupta ve arkadaşlarının titanyum fosfat/polipirol nannokompozitleri ile gerçekleştirdikleri MO adsorpsiyonunda bu çalışmaya benzer şekilde optimum boya giderim pH değerini 4 olarak bulmuşlardır [197], [198]. MO boyasının düşük asidik pH değerinde daha iyi performans göstermesinin sebebi bu boyanın anyonik bir boya olmasından kaynaklanmaktadır. Asidik bir ortamda hidronyum iyonları çözeltide baskındır; bu nedenle adsorbanın boş alanları bu katyonlar tarafından işgal edilecek ve desteğin pozitif alanları MO moleküllerini adsorbe edecektir [199].

Belirlenen pH_{pzc} değeri ise 4,42'dir ve pHbaşlangıç = pHbitiş doğrusu ile pHbitiş ve pHbaşlangıç eğrilerinin kesişme noktasına karşılık gelmektedir. PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin yüzey yükü (pH_{pzc}) sulu çözeltinin pH'ına bağlıdır (Şekil 5.8). Sonuç olarak, pH < pH_{pzc} (4.42) PPy/g-C_3N_4/30 yüzeyinin net pozitif yüke sahip olduğunu gösterirken, pH > pH_{pzc} (4.42) PPy/g-C_3N_4/30 yüzeyinin net negatif yük sergilediğini gösterir.



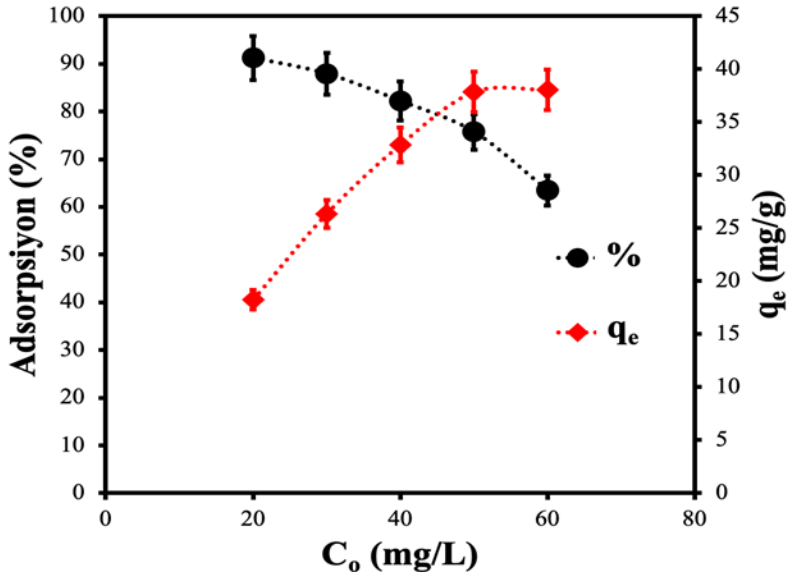
Şekil 5.7 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine optimum pH değeri



Şekil 5.8 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin pH_{pzc} değeri

5.2.3 Başlangıç Boya Konsantrasyonu

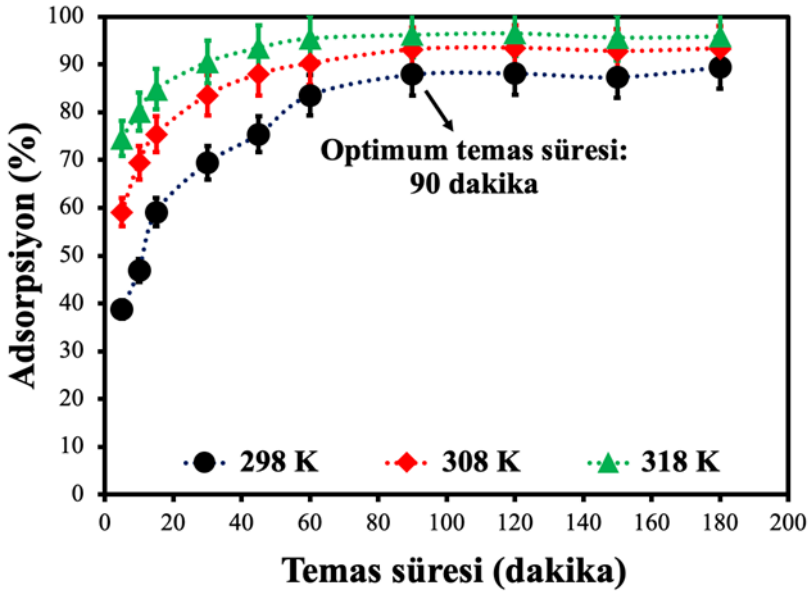
MO boya konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini anlamak için ilgili değerlerle Şekil 5.9 oluşturulmuştur. Şekil 5.9 incelendiğinde, boya giderim yüzdesinin 20 ppm'den 60 ppm'e %91,23'ten %63,45'e düştüğü, adsorpsiyon kapasitesinin ise 18,25 mg/g'dan 38,07 mg/g'a yükseldiği görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda boyayı adsorbe etmek için yeterli miktarda adsorban bulunmaktadır. Bununla birlikte konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon bölgeleri sınırlı hale gelir ve boyaya bağlanacak aktif bölge kalmaz [182].



Şekil 5.9 Başlangıç boya konsantrasyonunun PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.2.4 Temas Süresi

MO boyasının PPy/g-C_3N_4 üzerindeki temas süresinin etkisini belirlemek için Şekil 5.10' da gösterilen grafik oluşturulmuştur. Şekil 5.10' da adsorpsiyonun ilk 15 dakikada artan bir ivme ile hızla arttığı, daha sonra 90. dakikaya kadar yavaşlayan bir ivme ile arttığı ve bu süreden sonra boya giderim yüzdesinin neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Bu nedenle temas süresinin 90 dakika olduğu söylenebilir. Temas süresi arttıkça, boya molekülleri ve adsorban daha fazla etkileşime girme şansına sahip olur ve adsorpsiyon yüzdesi artar. 90 dakika sonra aktif adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşması adsorpsiyonun dengeye ulaşmasına neden olur. Bu durumun sebebi, ilk aşamada adsorpsiyonun hızlı artışı adsorban yüzeyinde bulunan boş aktif bölgelerin çoğunlukta olmasıdır. Daha sonra artış hızının yavaşlaması adsorpsiyon bölgeleri dolmaya başladığı için boyanın yavaş bir şekilde difüze olmasından kaynaklanır [199]. Ayrıca Şekil 5.10 incelendiğinde sıcaklık arttıkça boya giderimindeki iyileşmeler sürecin endotermik olduğunu kanıtlamaktadır.

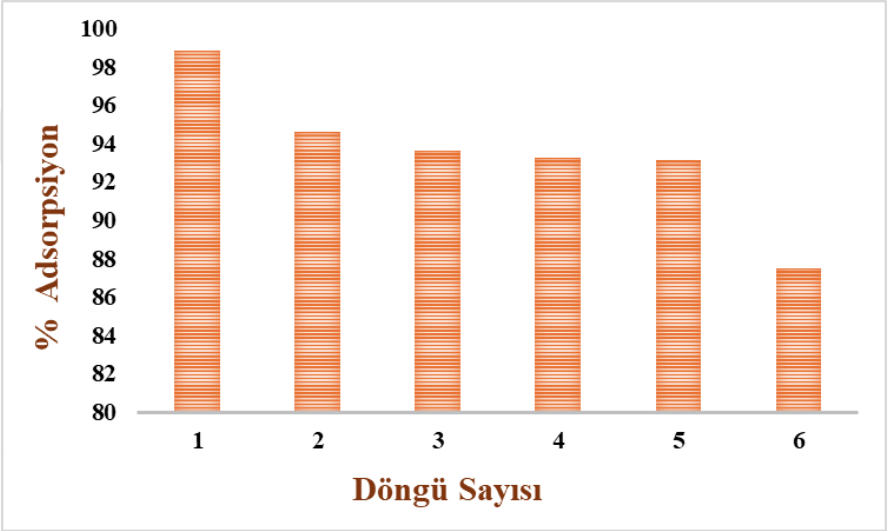


Şekil 5.10 Temas süresinin PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.2.5 Tekrar Kullanılabilirlik

Yeniden kullanılabilirlik çalışmaları, adsorbanların yeniden kullanılabilirliğini ve etkinliğini değerlendirmek açısından son derece önemlidir [186]. Yeniden kullanılabilirlik çalışmalarında, optimum pH değeri pH 4 olarak belirlenmiş ve

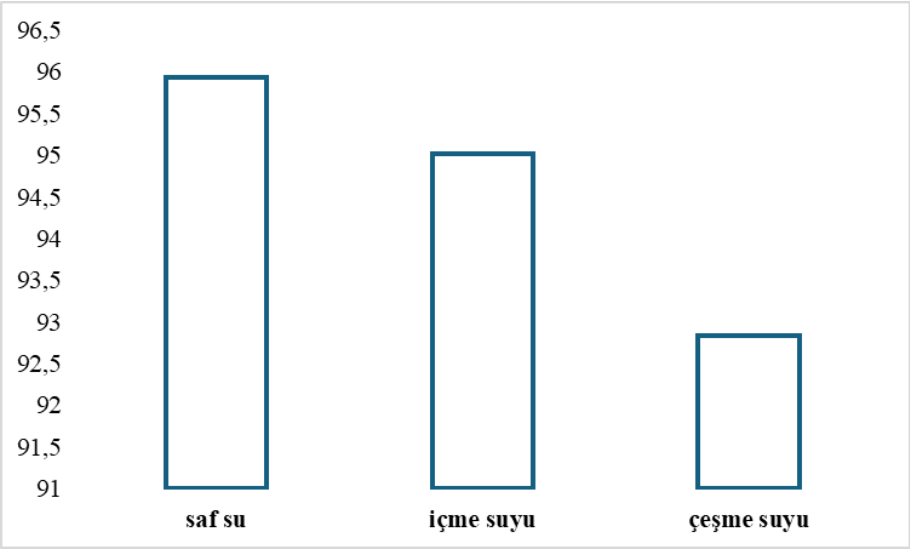
desorpsiyon işlemi 0,05 M NaOH ortamında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.11'de verilmiştir. Her NaOH işleminden sonra, adsorban iyice yıkanmış ve adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini incelemek için asidik koşullar altında yeniden kullanılmıştır. Çalışmalarda, adsorbanın her kullanımda yüksek boya giderimi sergilediği gözlemlenmiştir. Şekil 5.11 'den de görüldüğü gibi, 6. döngünün sonunda giderim yüzdesinin %87,48'e düştüğü, yani yaklaşık %11'lik bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan kompozit adsorbanların birçok kez yeniden kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.11 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonu üzerine tekrar kullanılabilirliği

5.2.6 Gerçek Atık Su Denemesi

Adsorbanın farklı su ortamlarındaki performansını incelemek için, saf su, musluk suyu ve içme suyu ortamlarında deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.12' de sunulmuştur. Bu farklı su türleri ile 20 ppm boya çözeltisi hazırlanmış ve ardından optimum adsorbent miktarı ve pH değerinde adsorpsiyon performansı test edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, saf su ve içme suyunun benzer giderim yüzdeleri gösterdiği, musluk suyunun ise bu ikisine kıyasla hafif bir düşüş gösterdiği fark edildi. Bunun nedeninin, musluk suyundaki çeşitli anyon ve katyonların, suya sertlik veren, adsorpsiyon olayındaki zayıf etkileşim bölgelerini engellemesi olduğu düşünülmektedir.

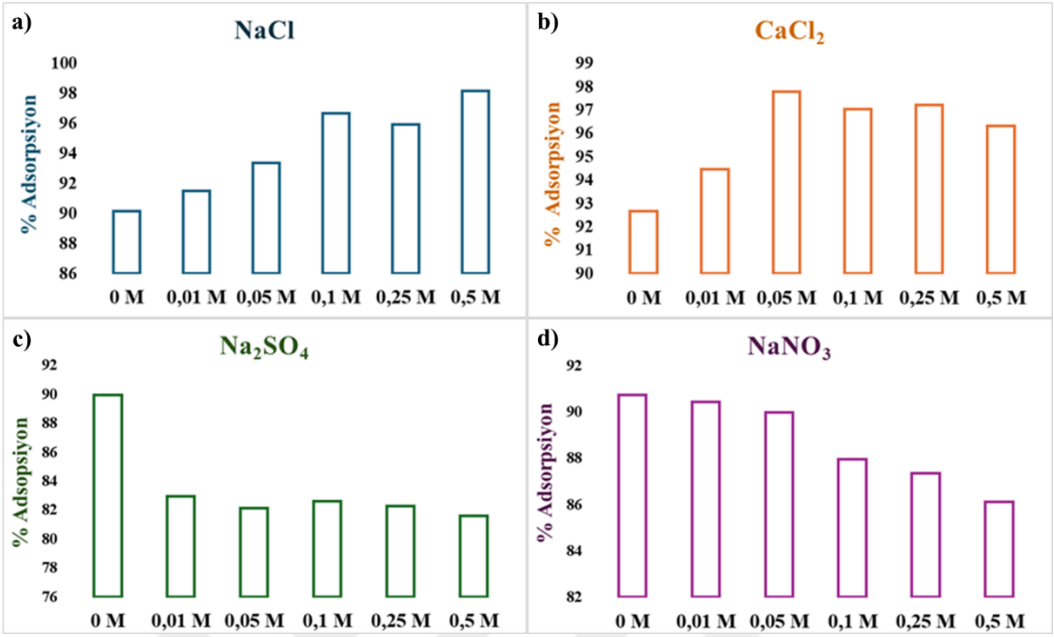


Şekil 5.12 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonunda farklı su numunelerinin etkisi

5.2.7 Tuz Etkisi

Adsorpsiyon testleri, 298 K sıcaklıkta, 0,01, 0,05, 0,10, 0,25 ve 0,50 M konsantrasyonlarında NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Çözeltiler, 50 mL MO boya çözeltisine uygulandı. Şekil 5.13 sonuçları göstermektedir. Ortama NaCl eklendiğinde, MO boyasının giderilmesinde bir artış gözlemlenmiştir. Benzer bir durum, mezoporöz karbon malzeme ile MO boyasının giderilmesinde literatürde de karşılaşılmıştır. Burada, NaCl tuzunun etkisiyle boya moleküllerinin iyonik formlara ayrışmasının azaldığı ve bu nedenle, iyonik olmayan yapının organik karbon fazına geçişinin iyonik formuna göre çok daha kolay olabileceği ve dolayısıyla boya gideriminde bir artış olabileceği vurgulanmıştır [200], [201]. Sodyum nitrat ve sodyum sülfat tuzlarının etkilerinde, önemli olmasa da hafif bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, ortamdaki NO_3^- ve SO_4^{2-} anyonlarının, NaCl' deki Cl^- anyonlarına kıyasla nispeten daha yüksek anyon çapları nedeniyle boya molekülleri ile pozitif yüklü adsorban arasında etkileşime giren bölgeleri bloke etmiş olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [202]. Genel olarak, tuz etkisinden dolayı boya gideriminde önemli bir değişiklik olmaması, adsorpsiyon mekanizmasında π-π etkileşimlerinin elektrostatik etkileşimlerden daha baskın olduğunu ortaya koymaktadır. π-π etkileşimlerinin ortamdaki tuzun varlığından önemli ölçüde

etkilenmeyeceği düşünülmektedir. Bu da adsorbanın yararlılığını bir kez daha kanıtlamaktadır.

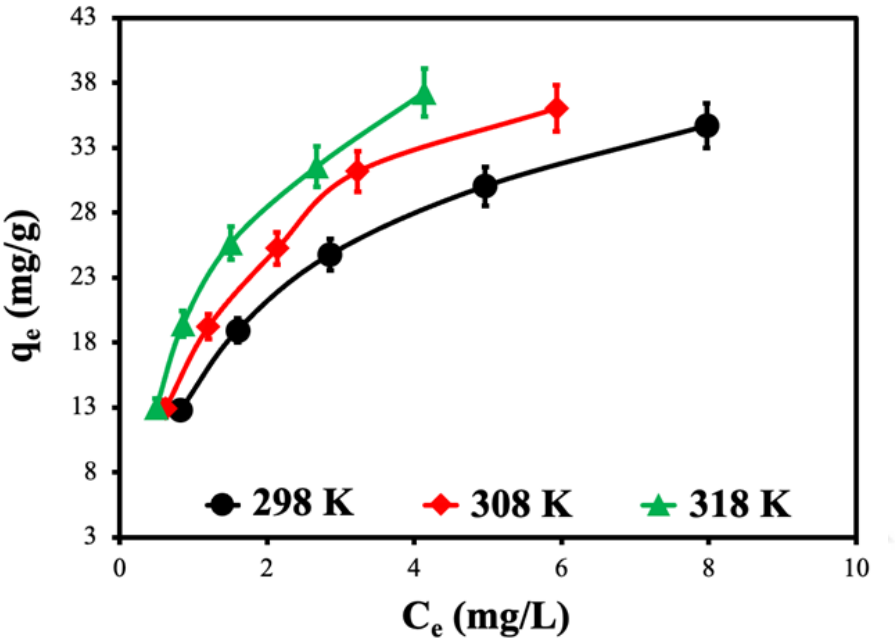


Şekil 5.13 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonunda tuz etkisi **a)** NaCl, **b)** $CaCl_2$, **c)** Na_2SO_4, **d)** $NaNO_3$ etkisi

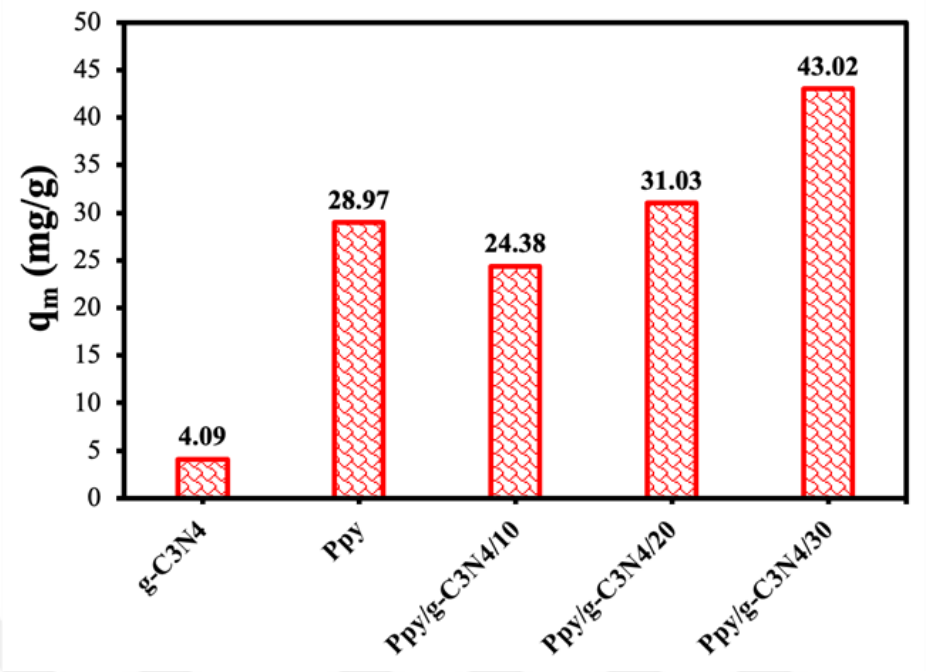
5.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları için Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips ve D-R olmak üzere 5 farklı izoterm modeli kullanılmıştır. Şekil 5.14' te gösterildiği üzere adsorpsiyonun L2 izoterm modeli ile uyumlu olduğu, yüksek sıcaklık değerlerinde ise L1 tipine daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de artması sürecin endotermik olduğunu doğrular. Ayrıca g-C_3N_4 ve PPy' nin 298 K' de adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiş kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleriyle kıyaslanarak Şekil 5.15' te gösterilmiştir. Şekil 5.15 incelendiğinde tek başına g-C_3N_4' ün MO' yu adsorplama yeteneğinin oldukça sınırlı olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun sebepleri g-C_3N_4'te anyonik boyayı adsorplayacak fonksiyonel gruplar bulunmaması ve malzemenin adsorpsiyona katkı sağlayacak şekilde porozif yapıda olmamasından kaynaklanabilir. Öte yandan tek başına PPy' nin adsorpsiyon kapasitesi ise 28,97 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değerin % 10'luk kompozitte hafif düştüğü, %20 ve %30'luk kompozitte ise kayda değer şekilde artış gösterdiği görülmüştür. Kompozit bileşimindeki g-C_3N_4'ün, %10'un üzerindeki değerlere yükselmesiyle adsorpsiyon kapasitesindeki artış, hem

PPy yapısındaki fonksiyonel gruplar ve aromatik halkalarla artan etkileşime, hem de yüksek yüzey alanına bağlanabilir. Detaylı açıklaması adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında sunulmuştur. % 10'luk kompozitte adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün nedeninin g-C_3N_4'ün miktarının yetersiz olmasından kaynaklı olarak PPy için şablon görevi görmesinden ve yüzey alanını arttırmasından çok, PPy zincirlerinin etrafını saran ve fonksiyonel grupları kapatan bir engel gibi davranmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür.

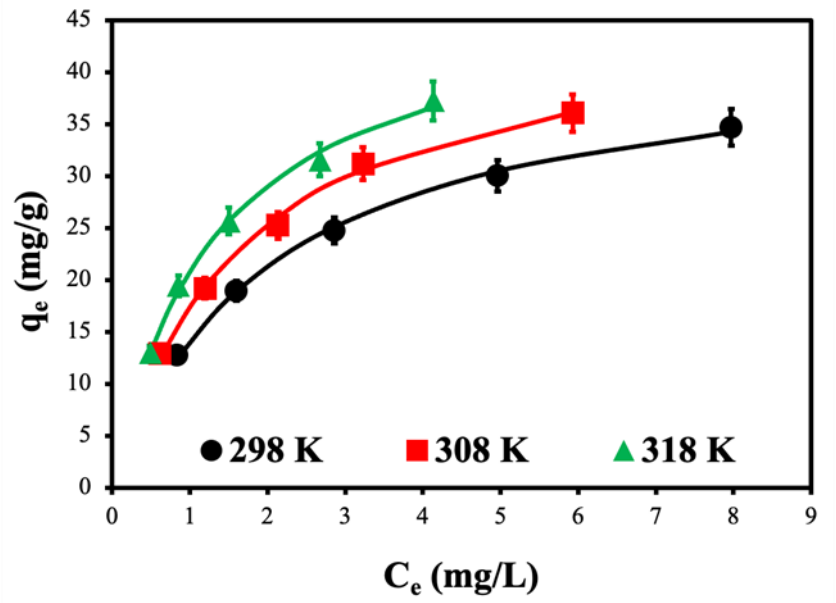


Şekil 5.14 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin MO adsorpsiyonunda doğrusal olmayan izoterm eğrisi



Şekil 5.15 298K'de üretilen adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması

Langmuir izoterm modeli için Eşitlik (3.1)' e göre Şekil 5.16' da gösterilen doğrusal olmayan grafik çizildi ve buradan hesaplanan parametreler Tablo 5.2' de gösterilmiştir. Tablo 5.2 incelendiğinde kompozitlerde %10' dan 30' a gidildikçe adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu, bu da kompozit malzemenin MO giderimi için elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca Langmuir izoterm sabiti olan K_L' nin 0,2982 ile 0,9976 arasında olması adsorpsiyon sürecinin elverişli olduğunu göstermektedir [203], [204]. Langmuir izotermine ait hata analizleri de Tablo 5.7' de gösterilmiştir. Tablo 5.7 incelendiğinde hata değerlerinin düşük olması, ayrıca Tablo 5.2' de gösterildiği üzere r^2 değerinin de 1' e oldukça yakın olması bu çalışma için Langmuir izoterm modelinin uygun olduğunu gösterilmiştir.



Şekil 5.16 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan Langmuir eğrisi

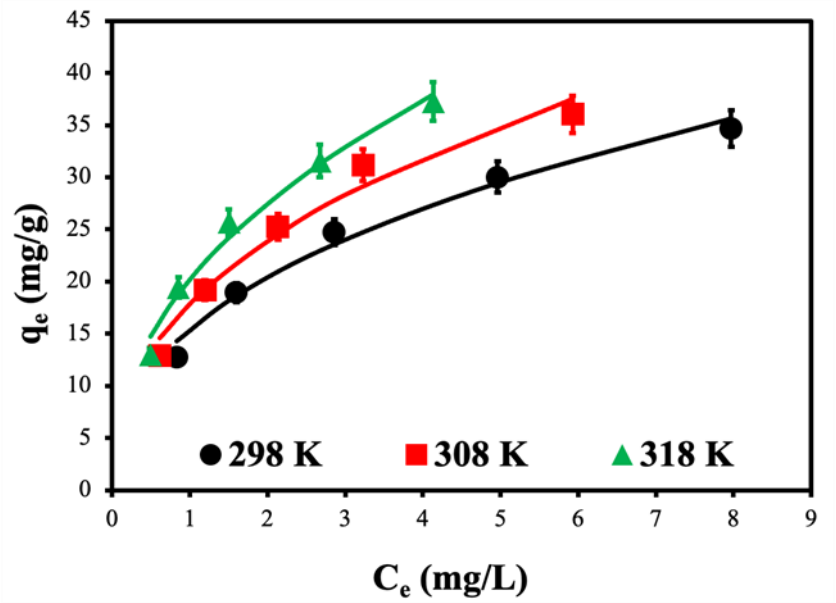
Tablo 5.2 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Langmuir izoterm parametreleri

Langmuir İzotermi			
	q_m(mg/g)	K_L(L/mg)	r^2
PPy			
298	28,97	0,4282	0,9999
308	31,85	0,6742	0,9999
318	36,13	0,9976	0,9994
PPy/g-C_3N_4/10			
298	24,38	0,4489	0,9998

Tablo 5.2 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Langmuir izoterm parametreleri (devamı)

308	27,33	0,4994	0,9999
318	29,91	0,5375	0,9997
PPy/g-C_3N_4/20			
298	31,03	0,2982	0,9999
308	35,30	0,3735	0,9995
318	38,26	0,3896	0,9999
PPy/g-C_3N_4/30			
298	43,02	0,4893	0,9987
308	46,32	0,5991	0,9996
318	48,50	0,7509	0,9999

Freundlich izotermi için Eşitlik (3.3) kullanılarak Şekil 5.17' de gösterilen doğrusal olamayan bir grafik çizilmiş, bu grafikten elde edilen değerler ise Tablo 5.3'te listelenmiştir. Tabloda gösterilen tüm n değerlerinin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun elverişli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, Tablo 5.2 ve 5.3' teki kolerasyon katsayı değerleri ve Tablo 5.7' deki hata analiz değerleri incelendiğinde bu değerlerin Langmuir izoterm modelinden çıkan sonuçlara göre biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu da Langmuir modelinin Freundlich modeline göre daha uygulanabilir olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.17 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan Freundlich eğrisi

Tablo 5.3 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Freundlich izoterm parametreleri

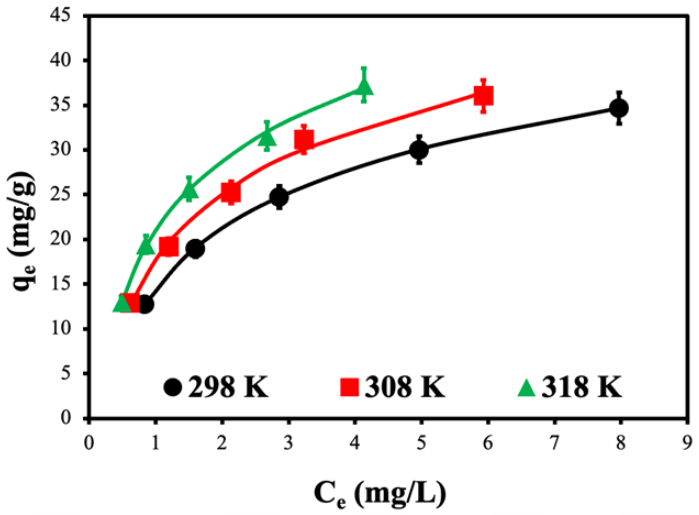
Freundlich İzotermi			
	n	K_F(L/mg)	r^2
PPy			
298	3,87	12,29	0,9999
308	3,87	14,96	0,9999
318	3,87	18,59	0,9998
PPy/g-C_3N_4/10			
298	4,46	11,22	0,9999

Tablo 5.3 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Freundlich izoterm parametreleri (devamı)

308	4,12	12,33	0,9999
318	3,91	13,39	0,9999
PPy/g-C_3N_4/20			
298	3,08	10,47	0,9999
308	3,13	12,92	0,9998
318	2,78	13,28	0,9998
PPy/g-C_3N_4/30			
298	2,48	15,41	0,9996
308	2,40	17,85	0,9996
318	2,25	20,22	0,9997

Temkin izoterm modeli için Eşitlik (3.8) kullanılarak Şekil 5.18' de verilen grafik oluşturulmuş ve buradan elde edilen parametreler Tablo 5.4' te gösterilmiştir. Şekil 5.18, Temkin adsorpsiyon izoterm modelinin sentezlenen adsorbanlar tarafından MO adsorpsiyon sürecini daha etkili bir şekilde açıkladığını göstermektedir. Bu, adsorpsiyon ilerledikçe adsorpsiyon sürecinde harcanan enerjinin doğrusal olarak azalması ile adsorbanlar ve MO boyası arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Tablo 5.4, serbest enerjinin çeşitli adsorbanlar boyunca 16 kJ/mol 'ün altında kaldığını göstermekte ve MO boyasının adsorbanlar tarafından adsorpsiyonu için baskın itici faktörün fiziksel adsorpsiyon olduğunu işaret

etmektedir. Ayrıca, Tablo 5.4' teki yüksek korelasyon katsayıları ve Tablo 5.7' deki düşük hata fonksiyonları izoterm modelinin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.18 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan Temkin eğrisi

Tablo 5.4 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Temkin izoterm parametreleri

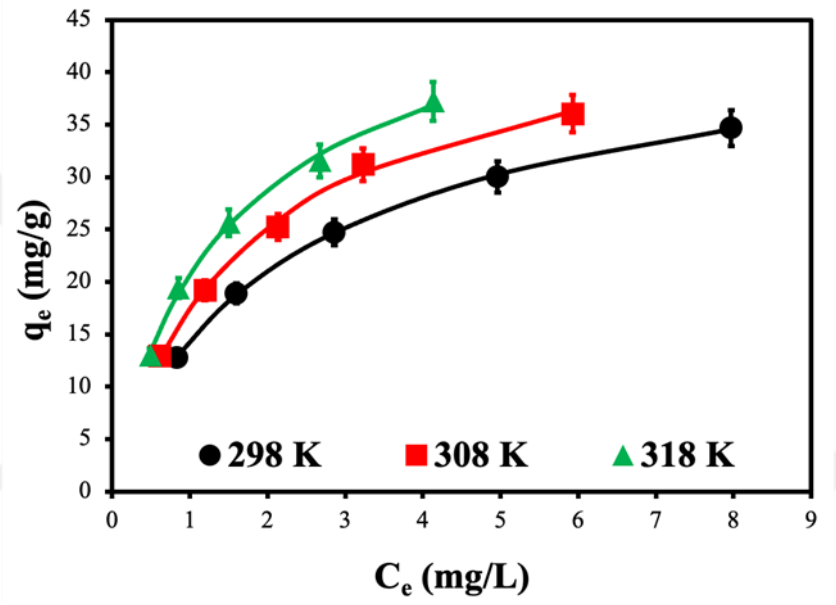
Temkin İzotermi			
	b_T(J/mol)	K_T(L/mg)	r^2
PPy			
298	450,03	6,27	1,0000
308	431,85	10,30	0,9999
318	388,11	14,32	1,0000
PPy/g-C_3N_4/10			

Tablo 5.4 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Temkin izoterm parametreleri (devamı)

298	590,91	9,63	1,0000
308	519,42	8,70	0,9999
318	474,16	8,27	0,9999
PPy/g-C_3N_4/20			
298	376,63	3,15	0,9999
308	338,16	3,79	1,0000
318	312,73	3,69	0,9999
PPy/g-C_3N_4/30			
298	255,74	4,49	0,9999
308	243,85	5,43	1,0000
318	235,80	6,52	0,9999

Sips izotermi için Eşitlik (3.10) kullanılarak Şekil 5.19' da gösterilen grafik oluşturulmuş, buradan çıkan parametreler Tablo 5.5' te gösterilmiştir. Şekil 5.19, sentezlenen adsorbanlar üzerinde MO adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon izotermlerine Sips modelinin doğrusal olmayan uyumunu göstermektedir. Tablo 5.5, Sips modeli için r^2 değerlerinin Langmuir modelinin değerlerini aştığını ve Freundlich modelinin değerleriyle karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Tablo 5.7' de gösterildiği üzere hata analizi Sips modeli için oldukça düşük

sonuçlar ortaya koymuştur. Sonuçlar, hem Langmuir hem de Sips modellerinin sentezlenen adsorbanlar ile MO boyasının adsorpsiyon izotermlerini etkili bir şekilde karakterize ettiğini göstermektedir. Sips izoterm sabiti "m" 1 olduğunda Langmuir modelinden sapma derecesini ölçer. Deneysel verilerin Sips modeline uydurulmasından elde edilen m değerleri Tablo 5.5' te gösterildiği üzere çoğunlukla 1'den büyüktür ve neredeyse 1'e yaklaşmaktadır, bu da Langmuir modelinin deneysel verileri karakterize etmek için daha uygun olduğu iddiasını güçlendirmektedir.



Şekil 5.19 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan Sips eğrisi

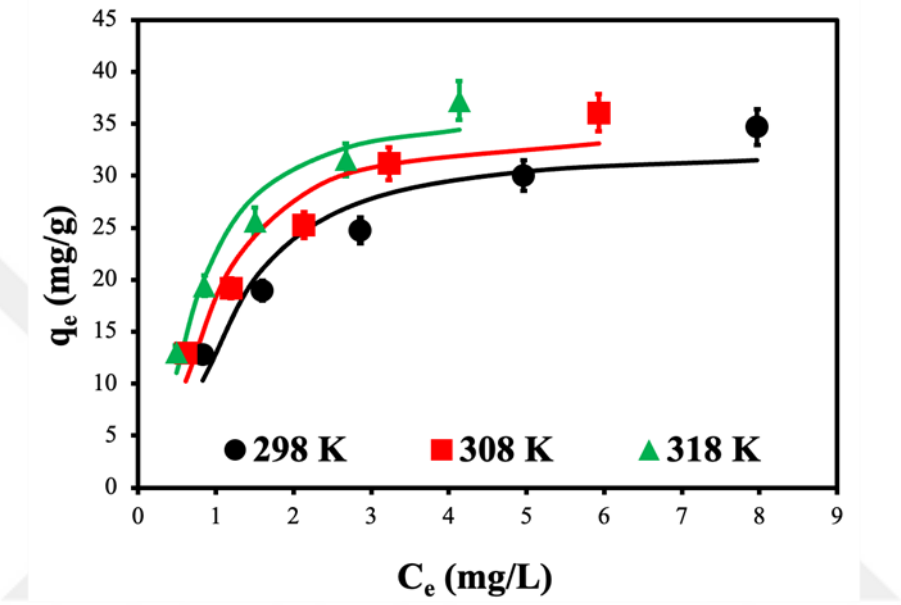
Tablo 5.5 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Sips izoterm parametreleri

Sips İzotermi				
	q_m(mg/g)	K_S(L/mg)	m	r^2
PPy				
298	27,50	0,4603	1,20	0,9999

Tablo 5.5 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan Sips izoterm parametreleri (devamı)

308	32,26	0,6581	0,96	0,9999
318	34,51	1,0775	1,17	0,9999
PPy/g-C_3N_4/10				
298	23,70	0,4609	1,12	0,9999
308	26,83	0,5125	1,07	0,9999
318	29,28	0,5560	1,07	0,9999
PPy/g-C_3N_4/20				
298	32,15	0,2760	0,93	0,9999
308	31,98	0,4406	1,31	0,9999
318	37,96	0,3963	1,02	0,9999
PPy/g-C_3N_4/30				
298	48,69	0,3618	0,85	0,9999
308	48,60	0,5362	0,94	0,9999
318	52,93	0,6110	0,90	0,9999

D-R izotermi için Eşitlik (3.5) kullanılarak Şekil 5.20' de gösterilen grafik oluşturulmuş, buradan çıkan parametreler Tablo 5.6' da gösterilmiştir. Tablo 5.6' da görüldüğü gibi hesaplanan tüm $E_{(D-R)}$ değerlerinin 8 kJ/mol' den küçük olması adsorpsiyon sürecinde kovalent olmayan etkileşimlerin baskın olduğunun ve adsorpsiyon sürecinin fiziksel olarak gerçekleştiğinin bir göstergesi olabilir. D-R izoterm modeli için hata analizleri Tablo 5.7' de gösterilmiştir.



Şekil 5.20 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan D-R eğrisi

Tablo 5.6 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan D-R izoterm parametreleri

D-R İzotermi			
	q_{D-R}(mg/g)	E_{D-R}(kJ/mol)	r^2
PPy			
298	24,64	0,88	0,9998
308	27,31	1,36	0,9998

Tablo 5.6 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan D-R izoterm parametreleri (devamı)

318	31,15	1,84	0,9996
PPy/g-C_3N_4/10			
298	21,47	0,82	0,9999
308	23,83	0,98	0,9999
318	25,68	1,14	0,9998
PPy/g-C_3N_4/20			
298	25,05	0,74	0,9999
308	28,36	0,92	0,9996
318	29,67	1,08	0,9996
PPy/g-C_3N_4/30			
298	32,26	1,30	0,9995
308	34,19	1,59	0,9993
318	35,97	1,91	0,9995

Tablo 5.7 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, D-R izotermlerine ait hata analizleri

	PPy			PPy/g-C_3N_4/10		
	298	308	318	298	308	318
Langmuir İzotermi						
SSE	1,61	0,89	1,54	0,16	0,27	0,17
ARE	1,96	1,40	1,94	0,90	1,13	0,73
RMSE	0,73	0,54	0,72	0,23	0,30	0,23
SD	0,57	0,42	0,56	0,18	0,23	0,18
χ^2	0,07	0,04	0,06	0,009	0,015	0,008
Freundlich İzotermi						
SSE	13,57	13,16	30,04	5,77	7,13	10,59
ARE	8,17	7,65	10,29	5,78	6,21	7,08
RMSE	2,13	2,09	3,16	1,39	1,54	1,88
SD	1,65	1,62	2,45	1,07	1,19	1,46
χ^2	0,69	0,64	1,36	0,35	0,42	0,57

Tablo 5.7 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, D-R izotermlerine ait hata analizleri (devamı)

Temkin İzotermi						
SSE	7,11	5,13	13,70	3,03	3,22	4,45
ARE	5,49	4,41	6,65	4,15	4,18	4,31
RMSE	1,54	1,31	2,14	1,01	1,04	1,22
SD	1,19	1,01	1,66	0,78	0,80	0,94
χ^2	0,33	0,22	0,56	0,18	0,19	0,22
Sips İzotermi						
SSE	1,12	0,86	0,63	0,07	0,23	0,09
ARE	1,85	1,29	1,05	0,49	0,98	0,56
RMSE	0,61	0,54	0,46	0,15	0,27	0,17
SD	0,47	0,41	0,36	0,12	0,21	0,13
χ^2	0,05	0,03	0,02	0,003	0,011	0,004
D-R İzotermi						
SSE	8,53	15,27	10,99	4,17	6,54	10,12

Tablo 5.7 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, D-R izotermlerine ait hata analizleri (devamı)

ARE	6,71	8,33	6,70	4,54	5,49	6,83
RMSE	1,69	2,26	1,91	1,18	1,48	1,84
SD	1,31	1,75	1,48	0,91	1,14	1,42
χ^2	0,45	0,73	0,54	0,23	0,33	0,52
	PPy/g-C_3N_4/20			PPy/g-C_3N_4/30		
	298	308	318	298	308	318
Langmuir İzotermi						
SSE	0,44	3,19	0,30	0,66	1,17	1,23
ARE	1,30	3,28	0,76	1,48	1,87	1,48
RMSE	0,38	1,03	0,32	0,47	0,62	0,64
SD	0,30	0,80	0,25	0,36	0,48	0,50
χ^2	0,02	0,13	0,01	0,03	0,05	0,04
Freundlich İzotermi						
SSE	4,38	20,71	9,83	5,03	9,74	6,02

Tablo 5.7 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, D-R izotermlerine ait hata analizleri (devamı)

ARE	5,15	9,08	6,42	4,59	5,35	4,94
RMSE	1,21	2,63	1,81	1,29	1,80	1,42
SD	0,94	2,04	1,40	1,00	1,40	1,10
χ^2	0,27	0,99	0,48	0,26	0,42	0,33
Temkin İzotermi						
SSE	0,89	9,29	1,81	0,04	1,86	0,39
ARE	2,20	5,42	2,18	0,39	2,16	0,81
RMSE	0,54	1,76	0,78	0,11	0,79	0,36
SD	0,42	1,36	0,60	0,09	0,61	0,28
χ^2	0,06	0,38	0,07	0,01	0,07	0,01
Sips İzotermi						
SSE	0,39	1,36	0,30	0,09	1,04	1,00
ARE	1,38	2,19	0,77	0,57	1,52	1,87
RMSE	0,36	0,67	0,32	0,18	0,59	0,58

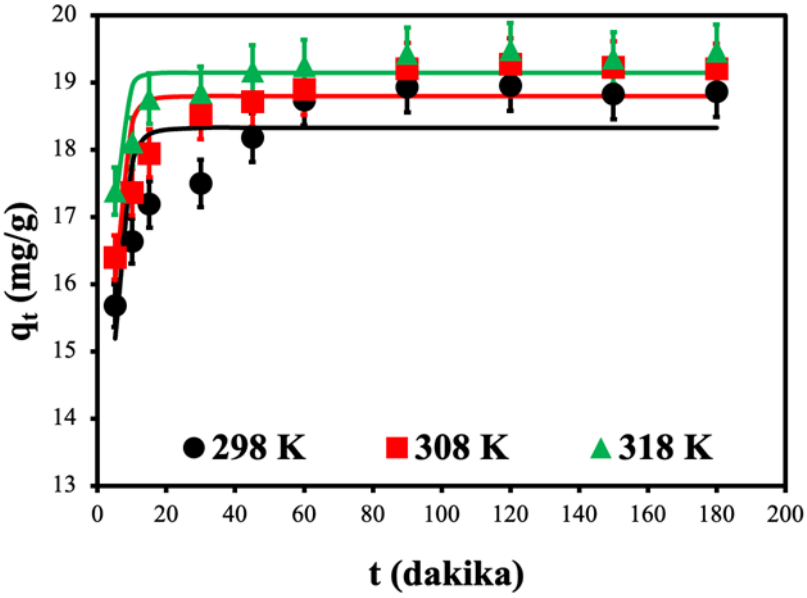
Tablo 5.7 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, D-R izotermlerine ait hata analizleri (devamı)

SD	0,28	0,52	0,25	0,14	0,46	0,45
χ^2	0,02	0,06	0,01	0,01	0,04	0,04
D-R İzotermi						
SSE	11,61	12,09	19,68	28,03	28,58	19,48
ARE	7,33	7,91	9,16	10,29	10,25	7,91
RMSE	1,97	2,01	2,56	3,06	3,09	2,55
SD	1,52	1,55	1,98	2,37	2,39	1,97
χ^2	0,59	0,67	0,99	1,39	1,46	0,85

5.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Bu çalışma yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon olmak üzere üç farklı kinetik modele uyarlanmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon hızının adsorpsiyon süreci sırasında doygunluğa ulaşılana kadar geçen süre farkıyla orantılı olduğunu belirtir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model ise adsorpsiyon hızının adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime bağlı olarak geliştiğini ve genellikle kimyasal adsorpsiyon için belirleyici aşama olduğunu kabul etmektedir [205].

Yalancı birinci dereceden kinetik model için Eşitlik (3.12) kullanılarak Şekil 5.21' de gösterilen grafik oluşturulmuş, buradan çıkan parametreler Tablo 5.8' de gösterilmiştir.



Şekil 5.21 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan yalancı birinci derece kinetik model eğrisi

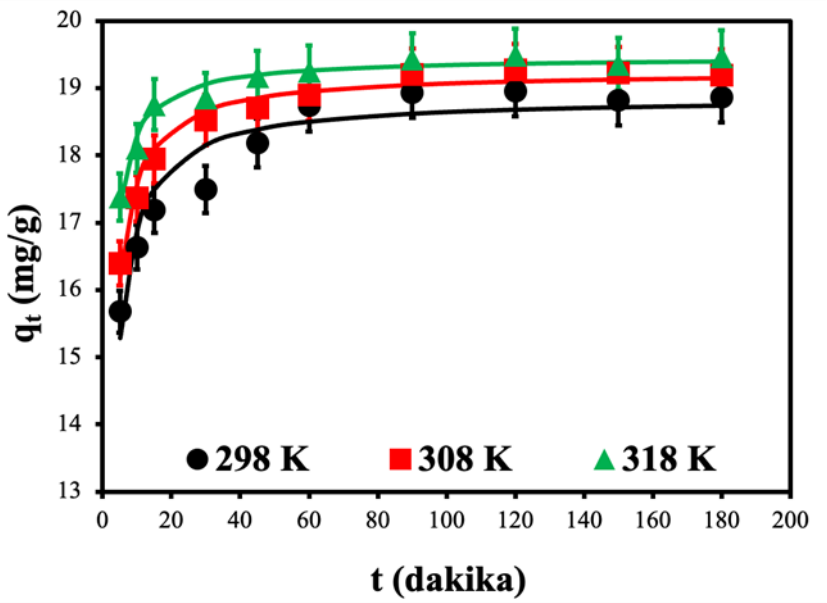
Tablo 5.8 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci derece kinetik model parametreleri

Yalancı Birinci Derece Kinetik Model				
	k_1(min^{-1})	$q_{e,exp}$(mg/g)	$q_{e,cal}$(mg/g)	r^2
PPy				
298	0,089	17,58	17,01	0,9988
308	0,1682	18,62	17,99	0,9998
318	0,2721	19,25	18,69	0,9999
PPy/g-C_3N_4/10				

Tablo 5.8 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci derece kinetik model parametreleri (devamı)

298	0,3030	16,77	15,99	0,9999
308	0,2640	17,68	16,84	0,9999
318	0,2709	18,08	17,51	0,9999
PPy/g-C_3N_4/20				
298	0,2928	17,32	16,68	0,9999
308	0,3028	18,06	17,53	0,9999
318	0,4178	18,42	17,86	0,9999
PPy/g-C_3N_4/30				
298	0,3536	18,93	18,32	0,9999
308	0,3850	19,20	18,79	0,9999
318	0,4579	19,43	19,14	0,9999

Yalancı ikinci dereceden kinetik model için Eşitlik (3.14) kullanılarak Şekil 5.22' de gösterilen grafik oluşturulmuş, buradan çıkan parametreler Tablo 5.9' da gösterilmiştir.



Şekil 5.22 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan yalancı ikinci derece kinetik model eğrisi

Tablo 5.9 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı ikinci derece kinetik model parametreleri

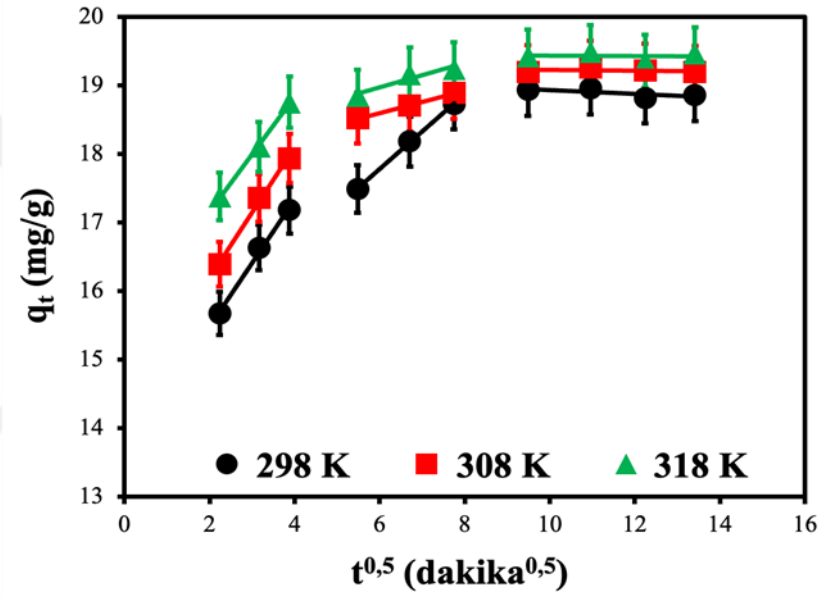
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model				
	k_2(g/mg.min)	$q_{e,exp}$(mg/g)	$q_{e,cal}$(mg/g)	r^2
PPy				
298	0,0061	17,58	18,71	0,9998
308	0,0154	18,62	19,00	0,9999
318	0,0297	19,25	19,39	0,9999
PPy/g-C_3N_4/10				

Tablo 5.9 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı ikinci derece kinetik model parametreleri (devamı)

298	0,0385	16,77	16,58	0,9999
308	0,0289	17,68	17,59	0,9999
318	0,0313	18,08	18,17	0,9999
PPy/g-C_3N_4/20				
298	0,0361	17,32	17,30	0,9999
308	0,0383	18,06	18,10	0,9999
318	0,0643	18,42	18,28	0,9999
PPy/g-C_3N_4/30				
298	0,0452	18,93	18,87	0,9999
308	0,0548	19,20	19,25	0,9999
318	0,0807	19,43	19,47	0,9999

Tablo 5.8 ve 5.9' da yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerin kolerasyon katsayılarının 1'e oldukça yakın olması ayrıca teorik ve deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin uyumlu çıkması her ne kadar iki izoterm modelinin de çalışmaya uyduğunu gösterse de Tablo 5.11' de verilen hata parametrelerine bakıldığında yalancı ikinci dereceden kinetik modelin bu çalışmaya daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Partikül içi difüzyon modeli için Eşitlik (3.16) kullanılarak Şekil 5.23' te gösterilen grafik oluşturulmuş, buradan çıkan parametreler Tablo 5.10' da gösterilmiştir. Şekil 5.23 incelendiğinde hiçbir doğrunun orijin ile kesişmediği görülmektedir. Bu durum karışık difüzyona atfedilebilir. İlk hızlı artış, MO moleküllerinin çözeltiden PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanın yüzeyine toplu difüzyonu ile ilişkilendirilmiş, sonraki aşama yüzey boya moleküllerinin adsorbanın iç gözeneklerine partikül içi difüzyonuna atfedilmiş ve son aşama adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaştığını göstermiştir. Partikül içi difüzyon modeline ait hata analizleri Tablo 5.11' de gösterilmiştir.



Şekil 5.23 PPy/g-C_3N_4/30 kompozitinin doğrusal olmayan partikül içi difüzyon modeli eğrisi

Tablo 5.10 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri

	PPy			PPy/g-C_3N_4/10		
	298	308	318	298	308	318
k_{d1}(dk$^{0.5}$)	2,45	2,01	1,25	0,87	0,78	1,40
C_1 (mg/g)	2,09	7,39	12,09	11,23	11,75	10,69
r^2	0,9641	0,9941	0,9991	0,9864	0,9833	0,8929
k_{d2}(dk$^{0.5}$)	1,24	0,59	0,44	0,23	0,53	0,53
C_2 (mg/g)	7,01	13,52	15,72	14,08	12,93	13,75
r^2	0,9813	0,9834	0,9949	0,9895	0,9782	0,9944
k_{d3}(dk$^{0.5}$)	0,06	-0,001	-0,03	-0,03	0,02	-0,01
C_3 (mg/g)	17,01	18,65	19,55	17,07	17,50	18,17
r^2	0,2810	0,0011	0,3893	0,3866	0,1961	0,0610
	PPy/g-C_3N_4/20			PPy/g-C_3N_4/30		
	298	308	318	298	308	318
k_{d1}(dk$^{0.5}$)	1,12	1,36	0,75	0,93	0,95	0,84

Tablo 5.10 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri (devamı)

$\boldsymbol{C_1}$ (mg/g)	11,06	11,26	14,24	13,64	14,30	15,50
$\boldsymbol{r^2}$	0,9998	0,9914	0,9984	0,9938	0,9955	0,9981
$\boldsymbol{k_{d2}}$(dk$^{0.5}$)	0,34	0,29	0,30	0,55	0,16	0,18
$\boldsymbol{C_2}$ (mg/g)	14,10	15,35	15,56	14,51	17,62	17,92
$\boldsymbol{r^2}$	0,9891	1,0000	0,9294	0,9998	0,9969	0,9202
$\boldsymbol{k_{d3}}$(dk$^{0.5}$)	0,02	-0,01	-0,02	-0,03	-0,004	-0,002
$\boldsymbol{C_3}$ (mg/g)	17,14	18,20	18,65	19,20	19,27	19,45
$\boldsymbol{r^2}$	0,3268	0,1465	0,2614	0,5212	0,0403	0,0028

Tablo 5.11 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci ve ikinci derece, partikül içi difüzyon kinetik modellerinin hata analizleri

	PPy			PPy/g-C_3N_4/10		
	298	308	318	298	308	318
Yalancı Birinci Derece Kinetik Model						
SSE	10.95	8.40	6.70	6.54	10.75	6.87

Tablo 5.11 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci ve ikinci derece, partikül içi difüzyon kinetik modellerinin hata analizleri (devamı)

ARE	1440.35	1672.36	1805.43	1553.99	1623.74	1690.71
RMSE	1.91	1.67	1.49	1.48	1.89	1.51
SD	1.05	0.92	0.82	0.81	1.04	0.83
χ^2	1.18	0.59	0.39	0.43	0.68	0.43
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model						
SSE	2.46	0.79	0.89	1.73	2.91	1.48
ARE	1449.39	1675.99	1806.68	1554.67	1625.05	1691.91
RMSE	0.91	0.51	0.54	0.76	0.99	0.70
SD	0.50	0.28	0.30	0.42	0.54	0.39
χ^2	0.25	0.06	0.05	0.12	0.19	0.10
Partikül İçi Difüzyon Modeli						
SSE	39.60	20.54	9.76	4.07	6.24	8.12
ARE	1149.70	1676.52	1806.86	1514.23	1625.50	1692.12
RMSE	3.63	2.62	1.80	1.16	1.44	1.65

Tablo 5.11 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci ve ikinci derece, partikül içi difüzyon kinetik modellerinin hata analizleri (devamı)

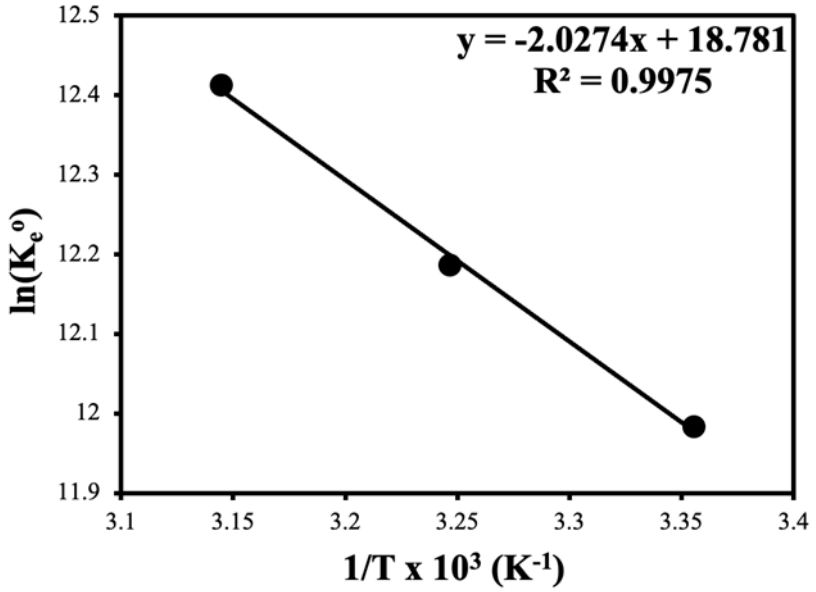
SD	1.99	1.43	0.99	0.64	0.79	0.90
χ^2	3.00	1.29	0.56	0.27	0.39	0.50
	PPy/g-C_3N_4/20			PPy/g-C_3N_4/30		
	298	308	318	298	308	318
Yalancı Birinci Derece Kinetik Model						
SSE	5.56	3.59	3.16	4.84	2.64	1.32
ARE	1618.87	1703.94	1760.99	1794.48	1846.97	1892.53
RMSE	1.36	1.09	1.03	1.27	0.94	0.66
SD	0.75	0.60	0.56	0.70	0.51	0.36
χ^2	0.35	0.21	0.18	0.27	0.14	0.07
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model						
SSE	1.01	0.33	0.90	1.04	0.23	0.13
ARE	1619.61	1704.56	1761.12	1794.83	1847.21	1892.61
RMSE	0.58	0.33	0.55	0.59	0.27	0.21

Tablo 5.11 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun doğrusal olmayan yalancı birinci ve ikinci derece, partikül içi difüzyon kinetik modellerinin hata analizleri (devamı)

SD	0.32	0.18	0.30	0.32	0.15	0.12
χ^2	0.06	0.02	0.05	0.06	0.01	0.01
Partikül İçi Difüzyon Modeli						
SSE	4.91	5.90	1.98	4.30	3.39	1.96
ARE	1570.69	1704.62	1761.16	1751.90	1847.24	1892.62
RMSE	1.28	1.40	0.81	1.20	1.06	0.81
SD	0.70	0.77	0.45	0.66	0.58	0.44
χ^2	0.31	0.36	0.11	0.24	0.19	0.10

5.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Eşitlik (3.23)' te gösterilmiş olan denklem yardımıyla 1/T ve lnK_e^0 arasında bir grafik çizilmiş ve çizilen bu grafik Şekil 5.24' te gösterilmiştir. Burada grafiğin eğiminden ΔH^0, grafiğin Y eksenini kestiği noktadan ise ΔS^0 değeri bulunmuştur. Bu değerler her sıcaklık için ayrı ayrı Tablo 5.12' de verilmiştir. Tablo 5.12 incelendiğinde her bir bileşen için entalpi değerinin 0'dan büyük olması, adsorpsiyon sürecinin her aşamada endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değerinin 0'dan küçük olması sürecin kendiliğinden yani istemli olduğunu, entropi değerinin ise 0' dan büyük olması süreç boyunca düzensizliğin artığını gösterir. Ayrıca tüm adsorbanlar için entalpi değerinin 40 kj/mol' den küçük olması adsorpsiyonda zayıf etkileşimlerin yer aldığını göstermektedir.



Şekil 5.24 Adsorpsiyon Termodinamiği grafiği

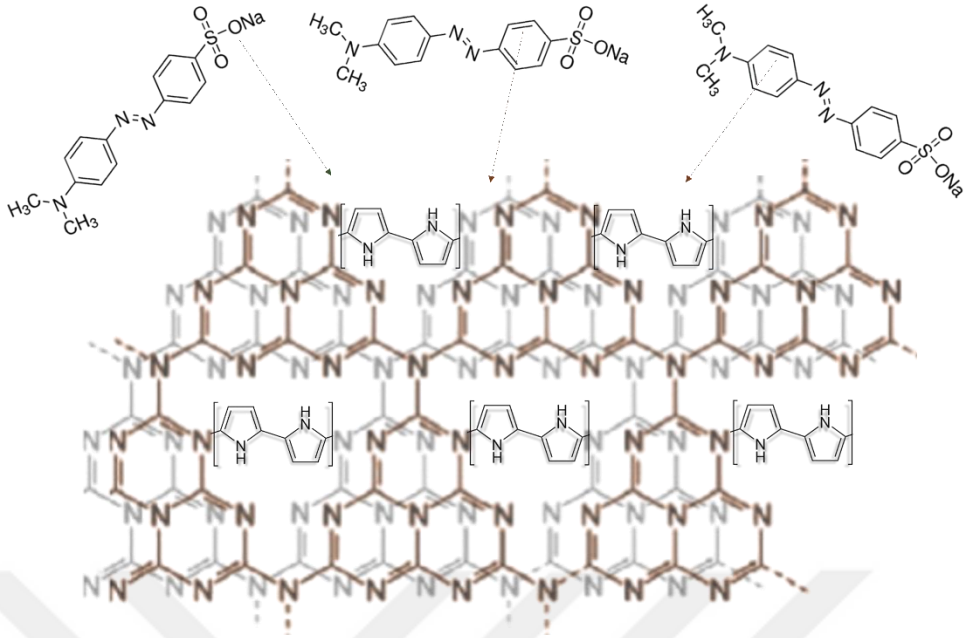
Tablo 5.12 MO' nun PPy ve PPy/g-C_3N_4/10/20/30 kompozitleri üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Termodinamik parametreler	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)	$\Delta G^0 (kJ/mol)$		
			298K	308K	318K
PPy	32,01	205,78	-29,31	-31,37	-33,43
PPy/g-C_3N_4/10	7,11	122,81	-29,48	-30,72	-31,94
PPy/g-C_3N_4/20	10,61	131,34	-28,53	-29,84	-31,16
PPy/g-C_3N_4/30	16,86	156,14	-29,67	-31,23	-32,79

5.6 Adsorpsiyon Mekanizmasının Aydınlatılması

Yapılan çalışmada ayrı ayrı g-C_3N_4 ve PPy'nin MO giderimi üzerinde sınırlı adsorpsiyon yeteneği olduğu, iki malzeme birleştirilerek yapılan kompozitte ise çok daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.g-C_3N_4, yapısındaki Van der Waals bağları nedeniyle yüzey alanı olarak tek başına adsorban olabilmek için yetersiz kalmıştır. Ancak g-C_3N_4, polipirol sentez reaksiyonu ortamında pirol monomerlerinin aglomere olmadan daha kararlı şekilde birleşmesini sağlayarak polimer oluşumu için daha uygun bir ortam sunmuş, polipirol oluşumunda adeta bir şablon görevi görmüştür. Tablo 5.1' deki sonuçlarla da kanıtlandığı üzere yapının yüzey alanı artmış ayrıca malzeme yapısal olarak daha kararlı hale gelmiştir. Ayrıca hem polipirol hem de g-C_3N_4, içerdikleri π bağları ve konjuge sistem nedeniyle yapısal olarak benzerlik gösterirler. Böylelikle ikisi birleştiğinde sinerjik bir etki meydana gelir ve MO ile etkileşimleri daha kuvvetli hale gelir.

Bunun haricinde, polipirol sentezinde kullanılan yükseltgen maddenin polipirol zincirlerine karşıt iyon kazandırabileceği rapor edilmiştir [206]. Bu çalışma, oksitleyici ajan olarak kullanılan $FeCl_3$'ün yapıya kovalent olmayan etkileşimlerle bağlı Cl^- anyonları sağladığını ve yük dengesini sağlamak için zincirdeki nitrojen atomları üzerinde pozitif yüklü alanların oluştuğunu göstermektedir. Pozitif yüklü alanlar MO adsorpsiyonu için elverişli hale gelmiştir. g-C_3N_4, bu pozitif yüklü merkezlerin korunmasını ve eşit dağılımını kolaylaştırmış olabilir. Ayrıca, pH 4'te çalışmak da yüzeydeki pozitif yükler üzerinde etkili olmuştur. Şekil 5.25, olası adsorpsiyon mekanizmasının bir temsilini göstermektedir. Şekil 5.25 incelendiğinde MO ve kompozitin yapısındaki π bağlarının etkileşime girdiği, ayrıca boya molekülüne anyonik karakter kazandıran negatif yüklü oksijen atomu ile pozitif yüklü adsorban iskeleti arasında elektrostatik bir etkileşim olabileceği ön görülmüştür.



Şekil 5.25 MO' nun PPy/ g-C_3N_4 kompoziti üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon mekanizması

5.7 Bulguların Değerlendirilmesi

- Bu çalışmada toksik MO boyasının adsorpsiyonu için PPy polimeri sentezlenmiş ve termal polimerizasyon yoluyla sentezlenen g-C_3N_4 ile katkılandırılarak kütlece %10-20-30 oranlarında PPy/g-C_3N_4 kompozitleri elde edilmiştir.
- Kompozitlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası analizleri FTIR-ATR, FESEM, XRD, BET ve pH_{pzc} analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- PPy/g-C_3N_4/30 kompoziti için pH_{pzc} değeri 4,42 olarak belirlenmiştir.
- BET analizinden, bu kompozitin spesifik BET yüzey alanı 40,68 m^2/g olarak belirlenmiştir.
- Optimum parametreler pH 4, temas süresi 90 dakika ve optimum adsorban miktarı 50 ml' de 0,075 gram olarak bulunmuştur.
- Kinetik parametreler değerlendirildiğinde adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu, ayrıca adsorpsiyon sürecinin partikül içi difüzyon hipotezine uygun olarak üç fazda gerçekleştiği kaydedilmiştir.

- Deneysel bulgular, Langmuir modeline kıyasla Sips adsorpsiyon modelinin adsorpsiyon sürecine daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. PPy/g-C_3N_4/30 kompozit adsorbanı için 298 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modeline göre 43,02 mg/g, Sips izoterm modeline göre ise 48,69 mg/g olarak belirlenmiştir.
- Termodinamik parametrelere göre ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği yani istemli bir süreci takip ettiği, sıcaklıkla birlikte boya gideriminde artış gözlemlediği için de endotermik olduğu görülmüştür.
- Doğal olarak gerçekleşen her olayda olduğu gibi bu çalışmada da entropinin artış göstermesi, çalışmanın anlamlı ve gerçekçi olduğunu ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

[1] M. Kadir Gobana, A. Haddis, and D. Dadi, "Surface Water Pollution Source Identification and Quantification: Literature Review," *American Journal of Water Science and Engineering*, Jul. 2023, doi: 10.11648/j.ajwse.20230903.11.

[2] M. Haseena *et al.*, "Water pollution and human health.," *Environmental Risk Assessment and Remediation*, vol. 01, no. 03, 2017, doi: 10.4066/2529-8046.100020.

[3] T. Younas, N. Tayyaba, A. Ayub, and S. Ali, "Textile fabric's and dyes," *Tekstilna industrija*, vol. 69, no. 3, pp. 47–59, 2021, doi: 10.5937/tekstind2103047Y.

[4] L. Pereira and M. Alves, "Dyes—Environmental Impact and Remediation," in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 111–162. doi: 10.1007/978-94-007-1591-2_4.

[5] R. Kishor *et al.*, "Degradation mechanism and toxicity reduction of methyl orange dye by a newly isolated bacterium Pseudomonas aeruginosa MZ520730," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 43, p. 102300, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102300.

[6] R. Ramath, A. M. Sukumaran, A. Ramachandran, and S. B. Basheer, "Methyl orange dye adsorption and degradation at low temperature using iron oxide-incorporated biochar derived from industrial by-products," *Bioresour Technol Rep*, vol. 22, p. 101470, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.biteb.2023.101470.

[7] R. V. Kandisa and N. Saibaba KV, "Dye Removal by Adsorption: A Review," *J Bioremediat Biodegrad*, vol. 07, no. 06, 2016, doi: 10.4172/2155-6199.1000371.

[8] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, and Y. Liu, "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review," *Environmental Pollution*, vol. 252, pp. 352–365, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.

[9] G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, and E. N. Maina, "Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study," *Sci Afr*, vol. 5, p. e00116, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00116.

[10] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, "Adsorption in the context of water purification," in *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, Elsevier, 2020, pp. 67–100. doi: 10.1016/B978-0-12-821959-1.00004-0.

[11] D. T. C. Nguyen, T. Van Tran, P. S. Kumar, A. T. M. Din, A. A. Jalil, and D.-V. N. Vo, "Invasive plants as biosorbents for environmental remediation: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 20, no. 2, pp. 1421–1451, Apr. 2022, doi: 10.1007/s10311-021-01377-7.

[12] G. Xiao *et al.*, “Superior adsorption performance of graphitic carbon nitride nanosheets for both cationic and anionic heavy metals from wastewater,” *Chin J Chem Eng*, vol. 27, no. 2, pp. 305–313, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2018.09.028.

[13] C. Tian, H. Zhao, H. Sun, K. Xiao, and P. Keung Wong, “Enhanced adsorption and photocatalytic activities of ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets: Kinetics and mechanism,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, p. 122760, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122760.

[14] T. K. Das and S. Prusty, “Review on Conducting Polymers and Their Applications,” *Polym Plast Technol Eng*, vol. 51, no. 14, pp. 1487–1500, Oct. 2012, doi: 10.1080/03602559.2012.710697.

[15] M. G. Tadesse, A. S. Ahmmed, and J. F. Lübben, “Review on Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications,” *Journal of Composites Science*, vol. 8, no. 2, p. 53, Jan. 2024, doi: 10.3390/jcs8020053.

[16] S. Jadoun, J. P. Fuentes, B. F. Urbano, and J. Yáñez, “A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials,” *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 1, p. 109226, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2022.109226.

[17] N. K and C. S. Rout, “Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications,” *RSC Adv*, vol. 11, no. 10, pp. 5659–5697, 2021, doi: 10.1039/D0RA07800J.

[18] F. Mashkoor, M. Shoeb, M. N. Khan, and C. Jeong, “Facile Synthesis of Polypyrrole-Decorated RGO-CuS Nanocomposite for Efficient Nickel Removal from Wastewater,” *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 22, p. 3138, Nov. 2024, doi: 10.3390/polym16223138.

[19] E. O. Alegbe and T. O. Uthman, “A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes,” *Heliyon*, vol. 10, no. 13, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e33646.

[20] S. Benkhaya, S. M’ rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg Chem Commun*, vol. 115, p. 107891, May 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.

[21] S. S. Affat, “Classifications, Advantages, Disadvantages, Toxicity Effects of Natural and Synthetic Dyes: A review.” [Online]. Available: https://utjsci.utq.edu.iq/index.php/main,

[22] S. Benkhaya, S. M’rabet, H. Lgaz, A. El Bachiri, and A. El Harfi, “Dyes: Classification, Pollution, and Environmental Effects,” 2022, pp. 1–50. doi: 10.1007/978-981-16-5932-4_1.

[23] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, “Dyes and Pigments: Their Structure and Properties,” 2016, pp. 13–29. doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_2.

[24] N. Buvaneswari and C. Kannan, “Plant toxic and non-toxic nature of organic dyes through adsorption mechanism on cellulose surface,” *J Hazard Mater*, vol. 189, no. 1–2, pp. 294–300, May 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.036.

[25] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

[26] J. Sharma, S. Sharma, and V. Soni, “Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review,” *Reg Stud Mar Sci*, vol. 45, p. 101802, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.rsma.2021.101802.

[27] Beyza Tülek, “Menengiç bazlı biyosorbentlerin sentezi, karakterizasyonu ve sorpsiyon özelliklerinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 2023.

[28] S. V. Kulkarni, C. D. Blackwell, A. L. Blackard, C. W. Stackhouse, and M. W. Alexander, “Textile Dyes and Dyeing Equipment : Classification, Properties, and Environmental Aspects ,” Apr. 1985.

[29] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, “A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes,” *Mater Today Proc*, vol. 31, pp. A141–A150, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258.

[30] D. M. Lewis, “Developments in the chemistry of reactive dyes and their application processes,” *Coloration Technology*, vol. 130, no. 6, pp. 382–412, Dec. 2014, doi: 10.1111/cote.12114.

[31] R. Kushwaha, P. Kesarwani, and A. Kushwaha, “A COMPREHENSIVE REVIEW ON REACTIVE DYE AND ITS CHEMICAL COMPONENTS,” *Industrial Engineering Journal*, vol. 54, no. 1, Jan. 2025.

[32] M. N. Ahmad *et al.*, “Water pollution remediation: Synthesis, characterization and adsorption studies of poly(o-anisidine)/MWCNTs nanocomposite for the elimination of direct yellow 26 dye,” *Kuwait Journal of Science*, vol. 52, no. 2, p. 100368, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.kjs.2025.100368.

[33] K. Çelik, “Kükürt boyamada ekolojik indirgen maddelerin incelenmesi ,” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Isparta, 2018.

[34] J.-F. Morin, “Recent advances in the chemistry of vat dyes for organic electronics,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 5, no. 47, pp. 12298–12307, 2017, doi: 10.1039/C7TC03926C.

[35] U. BAUMGARTE, “Vat Dyes and their Application,” *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, vol. 5, no. 1, pp. 17–32, Jun. 1974, doi: 10.1111/j.1478-4408.1974.tb03788.x.

[36] M. L. Gulrajani, “Disperse dyes,” in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Elsevier, 2011, pp. 365–394. doi: 10.1533/9780857093974.2.365.

[37] J. Koh, “Dyeing with Disperse Dyes,” in *Textile Dyeing*, P. J. Hauser, Ed., 2011, ch. 10.

[38] B. Sarkodie, C. Acheampong, B. Asinyo, X. Zhang, and B. Tawiah, “Characteristics of pigments, modification, and their functionalities,” *Color Res Appl*, vol. 44, no. 3, pp. 396–410, Jun. 2019, doi: 10.1002/col.22359.

[39] Z. Li, J. Mao, H. Tao, Z. He, Y. Xie, and J. Li, “Performance evaluation of pigmented fair-faced concrete under various environments: Mechanical

properties, apparent properties, and color stability," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 21, p. e03978, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e03978.

[40] D. Noguchi, "Methyl orange: A brief note on its structural changes," *International Research Journal of Science, Technology, Education, and Management*, vol. 4, Jun. 2024.

[41] L. Wu *et al.*, "Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, p. 10640, May 2021, doi: 10.1038/s41598-021-90235-1.

[42] A. Aljuaid *et al.*, "g-C3N4 Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives," *Molecules*, vol. 28, no. 7, p. 3199, Apr. 2023, doi: 10.3390/molecules28073199.

[43] A. A. Hambisa, M. B. Regasa, H. G. Ejigu, and C. B. Senbeto, "Adsorption studies of methyl orange dye removal from aqueous solution using Anchote peel-based agricultural waste adsorbent," *Appl Water Sci*, vol. 13, no. 1, p. 24, Jan. 2023, doi: 10.1007/s13201-022-01832-y.

[44] V. Ashok, N. Agrawal, J. Esteve-Romero, D. Bose, and N. P. Dubey, "Detection of Methyl Orange in Saffron and Other Edibles Using Direct Injection Micellar Liquid Chromatography," *Food Anal Methods*, vol. 10, no. 1, pp. 269–276, Jan. 2017, doi: 10.1007/s12161-016-0578-3.

[45] S. S. Emmanuel, A. A. Adesibikan, E. A. Opatola, and C. O. Olawoyin, "A pragmatic review on photocatalytic degradation of methyl orange dye pollutant using greenly biofunctionalized nanometallic materials: A focus on aquatic body," *Appl Organomet Chem*, vol. 37, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.1002/aoc.7108.

[46] K. O. Iwuozor, J. O. Ighalo, E. C. Emenike, L. A. Ogunfowora, and C. A. Igwegbe, "Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100179, 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100179.

[47] U. Kumari, "Textile Dyes and Their Impact on the Natural Environment," 2024, pp. 17–30. doi: 10.1007/978-981-97-5341-3_2.

[48] S. Dutta *et al.*, "Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation," *J Environ Manage*, vol. 353, p. 120103, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.120103.

[49] S. A. Qamar, M. Ashiq, M. Jahangeer, A. Riasat, and M. Bilal, "Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes–A review," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 2, p. 100021, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.cscee.2020.100021.

[50] S. Dutta *et al.*, "Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation," *J Environ Manage*, vol. 353, p. 120103, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2024.120103.

[51] T. Akter, A. T. Protity, M. Shaha, M. Al Mamun, and A. Hashem, “The Impact of Textile Dyes on the Environment,” 2023, pp. 401–431. doi: 10.1007/978-981-99-3901-5_17.

[52] B. Lellis, C. Z. Fávaro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, “Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms,” *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.

[53] D. M. Leme, G. A. R. de Oliveira, G. Meireles, L. B. Brito, L. de B. Rodrigues, and D. Palma de Oliveira, “Eco- and Genotoxicological Assessments of Two Reactive Textile Dyes,” *J Toxicol Environ Health A*, vol. 78, no. 5, pp. 287–300, Mar. 2015, doi: 10.1080/15287394.2014.971208.

[54] S. Mukherjee, “Isolation and Purification of Industrial Enzymes: Advances in Enzyme Technology,” in *Advances in Enzyme Technology*, Elsevier, 2019, pp. 41–70. doi: 10.1016/B978-0-444-64114-4.00002-9.

[55] M. E. Ersahin, H. Ozgun, R. K. Dereli, I. Ozturk, K. Roest, and J. B. van Lier, “A review on dynamic membrane filtration: Materials, applications and future perspectives,” *Bioresour Technol*, vol. 122, pp. 196–206, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.086.

[56] S. Sōmiya, “Ceramics,” in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003, pp. 569–619. doi: 10.1016/B0-12-227410-5/00092-2.

[57] H. R. Rashidi, N. M. N. Sulaiman, N. A. Hashim, C. R. C. Hassan, and M. R. Ramli, “Synthetic reactive dye wastewater treatment by using nano-membrane filtration,” *Desalination Water Treat*, vol. 55, no. 1, pp. 86–95, Jun. 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.912964.

[58] R. Al-Tohamy *et al.*, “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 231, p. 113160, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.

[59] H. Sukmana, N. Bellahsen, F. Pantoja, and C. Hodur, “Adsorption and coagulation in wastewater treatment – Review,” *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, vol. 17, no. 1, pp. 49–68, Dec. 2021, doi: 10.1556/446.2021.00029.

[60] F. Mcyotto, Q. Wei, D. K. Macharia, M. Huang, C. Shen, and C. W. K. Chow, “Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 126674, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126674.

[61] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, “A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12395-x.

[62] A. V. Nguyen, “FLOTATION,” in *Encyclopedia of Separation Science*, Elsevier, 2007, pp. 1–27. doi: 10.1016/B0-12-226770-2/00071-5.

[63] J. Rubio, M. L. Souza, and R. W. Smith, “Overview of flotation as a wastewater treatment technique,” *Miner Eng*, vol. 15, no. 3, pp. 139–155, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0892-6875(01)00216-3.

[64] L. Chang, Y. Cao, G. Fan, C. Li, and W. Peng, “A review of the applications of ion floatation: wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 35, pp. 20226–20239, 2019, doi: 10.1039/C9RA02905B.

[65] G. Z. Kyzas and K. A. Matis, “Flotation in Water and Wastewater Treatment,” *Processes*, vol. 6, no. 8, p. 116, Aug. 2018, doi: 10.3390/pr6080116.

[66] W. S. Koe, J. W. Lee, W. C. Chong, Y. L. Pang, and L. C. Sim, “An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 3, pp. 2522–2565, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07193-5.

[67] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, “Photocatalytic degradation for environmental applications – a review,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 77, no. 1, pp. 102–116, Jan. 2002, doi: 10.1002/jctb.532.

[68] D. C. da S. Alves, B. S. de Farias, C. Breslin, L. A. de A. Pinto, and T. R. S. Cadaval, “Carbon nanotube-based materials for environmental remediation processes,” in *Advanced Materials for Sustainable Environmental Remediation*, Elsevier, 2022, pp. 475–513. doi: 10.1016/B978-0-323-90485-8.00017-5.

[69] M. Qasim, M. Badrelzaman, N. N. Darwish, N. A. Darwish, and N. Hilal, “Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review,” *Desalination*, vol. 459, pp. 59–104, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.02.008.

[70] L. Malaeb and G. M. Ayoub, “Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review,” *Desalination*, vol. 267, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.09.001.

[71] J. T. Walker, S. Surman-Lee, P. J. McDermott, and M. J. Weinbren, “Reverse osmosis systems,” in *Safe Water in Healthcare*, Elsevier, 2023, pp. 279–284. doi: 10.1016/B978-0-323-90492-6.00029-X.

[72] Inc. Woodard & Curran, “Methods for Treating Wastewaters from Industry,” in *Industrial Waste Treatment Handbook*, Elsevier, 2006, pp. 149–334. doi: 10.1016/B978-075067963-3/50009-6.

[73] Bukola M Adesanmi, Yung-Tse Hung, Howard H Paul, and Christopher R Huhnke, “Comparison of dye wastewater treatment methods: A review,” *GSC Advanced Research and Reviews*, vol. 10, no. 2, pp. 126–137, Feb. 2022, doi: 10.30574/gscarr.2022.10.2.0054.

[74] R. Prakash, S. K. Majumder, and A. Singh, “Flotation technique: Its mechanisms and design parameters,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 127, pp. 249–270, May 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.03.029.

[75] E. Gökırmak Söğüt and M. Gülcan, “Adsorption: basics, properties, and classification,” in *Adsorption through Advanced Nanoscale Materials*, Elsevier, 2023, pp. 3–21. doi: 10.1016/B978-0-443-18456-7.00001-8.

[76] E. Robens, “Some intriguing items in the history of adsorption,” 1994, pp. 109–118. doi: 10.1016/S0167-2991(08)63070-0.

[77] M. Helmi, “Polymeric adsorbents for heavy metal removal,” in *Polymeric Adsorbents*, Elsevier, 2024, pp. 259–296. doi: 10.1016/B978-0-323-99746-1.00004-5.

[78] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 209, pp. 172–184, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.

[79] N. M. Aljamali, R. A. B. Aldujaili, and I. O. Alfatlawi, “Physical and Chemical Adsorption and its Applications,” *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*, vol. 7, no. 2, Dec. 2021.

[80] S. Kayacan, “Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

[81] A. Balcı, “Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2018.

[82] T. H. C. Yeo, I. A. W. Tan, and M. O. Abdullah, “Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon – A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 3355–3363, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.073.

[83] M. W. Nugraha, S. Kim, F. Roddick, Z. Xie, and L. Fan, “A review of the recent advancements in adsorption technology for removing antibiotics from hospital wastewater,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 70, p. 106960, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jwpe.2025.106960.

[84] C. Tien, *Introduction to Adsorption Basics, Analysis, and Applications*. Susan Dennis, 2019.

[85] M. EREN, E. TANAYDIN, H. ARSLANOĞLU, and H. ÇİFTÇİ, “Adsorpsiyon ile Virüslerin Giderilmesine İlişkin Bir İnceleme,” *Politeknik Dergisi*, vol. 26, no. 1, pp. 257–266, Mar. 2023, doi: 10.2339/politeknik.846059.

[86] L. Sellaoui *et al.*, “Make it clean, make it safe: A review on virus elimination via adsorption,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 412, p. 128682, May 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128682.

[87] A. A. Christy, “The Nature of Silanol Groups on the Surfaces of Silica, Modified Silica and Some Silica Based Materials,” *Adv Mat Res*, vol. 998–999, pp. 3–10, Jul. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.998-999.3.

[88] S. M. Gwaltney-Brant, “Miscellaneous Indoor Toxicants,” in *Small Animal Toxicology*, Elsevier, 2013, pp. 291–308. doi: 10.1016/B978-1-4557-0717-1.00024-7.

[89] P. P. Bhave and D. Yeleswarapu, “Removal of Indoor Air Pollutants Using Activated Carbon—A Review,” 2020, pp. 65–75. doi: 10.1007/978-981-13-9213-9_7.

[90] K. Wang, J. Nie, H. Huang, and F. He, “Literature Review on the Indoor Air VOCs Purification Performance of Metal–Organic Frameworks,” *Sustainability*, vol. 15, no. 17, p. 12923, Aug. 2023, doi: 10.3390/su151712923.

[91] L. B. Williams and S. E. Haydel, “Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents,” *Int Geol Rev*, vol. 52, no. 7–8, pp. 745–770, May 2010, doi: 10.1080/00206811003679737.

[92] T. Ochiai, D. Aoki, H. Saito, Y. Akutsu, and M. Nagata, “Analysis of Adsorption and Decomposition of Odour and Tar Components in Tobacco Smoke on Non-Woven Fabric-Supported Photocatalysts,” *Catalysts*, vol. 10, no. 3, p. 304, Mar. 2020, doi: 10.3390/catal10030304.

[93] L. Wang, M. Liu, Y. Wu, and H. Zheng, “Progress in Studies of Surface Nanotextures and Coatings with Nanomaterials on Glass for Anti-Dust Functionality,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 20, p. 3677, Oct. 2022, doi: 10.3390/nano12203677.

[94] S. Zhang and T. Ye, “Preparation of Natural Composite Microcapsules Containing Orchid Black Currant Fragrance and its Sustained-Release Properties on Hair Bundle,” *J Polym Environ*, vol. 30, no. 1, pp. 136–150, Jan. 2022, doi: 10.1007/s10924-021-02173-8.

[95] M. Zbair and S. Bennici, “Survey Summary on Salts Hydrates and Composites Used in Thermochemical Sorption Heat Storage: A Review,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 11, p. 3105, May 2021, doi: 10.3390/en14113105.

[96] M. Králik, “Adsorption, chemisorption, and catalysis,” *Chemical Papers*, vol. 68, no. 12, Jan. 2014, doi: 10.2478/s11696-014-0624-9.

[97] D. V. Cuong, “Eco-friendly biochar-based materials in removal of contaminants from aqueous solutions: Fabrication, characterization and applications,” Doktora Tezi, Hanoi, 2020.

[98] A. , P. Webb, “Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis,” *Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications*, pp. 1–12, Jan. 2003.

[99] A. Şahin, “Farklı adsorbanların ağır metal iyonlarını tutma kapasitelerinin karşılaştırılması ,” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2006.

[100] A. G. Volkov and V. S. Markin, “Electric properties of oil/water interfaces,” 2004, pp. 91–182. doi: 10.1016/S1573-4285(04)80006-1.

[101] S. Iftekhar, D. L. Ramasamy, V. Srivastava, M. B. Asif, and M. Sillanpää, “Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review,” *Chemosphere*, vol. 204, pp. 413–430, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.

[102] E. Rápó and S. Tonk, “Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–

2021)," *Molecules*, vol. 26, no. 17, p. 5419, Sep. 2021, doi: 10.3390/molecules26175419.

[103] B. NANDI, A. GOSWAMI, and M. PURKAIT, "Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies," *Appl Clay Sci*, vol. 42, no. 3–4, pp. 583–590, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.03.015.

[104] S. Y. Eynur, "XAD-7 reçinesi üzerindeki Kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermlerinin incelenmesi ," Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.

[105] M. Kragović *et al.*, "Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pHpzc) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III) - Modified Zeolite," *Procedia Manuf*, vol. 32, pp. 286–293, 2019, doi: 10.1016/j.promfg.2019.02.216.

[106] A. Soltani, M. Faramarzi, and S. A. Mousavi Parsa, "A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater," *Water Quality Research Journal*, vol. 56, no. 4, pp. 181–193, Nov. 2021, doi: 10.2166/wqrj.2021.023.

[107] T. A. Saleh, "Adsorption technology and surface science," 2022, pp. 39–64. doi: 10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3.

[108] S. D. Rangu, H. S. Rangappa, P. P. Mon, P. P. Cho, U. R. Mudadla, and S. Challapalli, "KOH-treated tire pyrolyzed carbon as green and easily available adsorbent for Bisphenol A and Methylene blue adsorption," *Environmental Science and Pollution Research*, Aug. 2024, doi: 10.1007/s11356-024-34698-5.

[109] S. M. Abegunde, K. S. Idowu, O. M. Adejuwon, and T. Adeyemi-Adejolu, "A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents," *Resources, Environment and Sustainability*, vol. 1, p. 100001, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.resenv.2020.100001.

[110] A. Kanwal, R. Rehman, M. Imran, G. Samin, M. M. Jahangir, and S. Ali, "Phytoremediative adsorption methodologies to decontaminate water from dyes and organic pollutants," *RSC Adv*, vol. 13, no. 38, pp. 26455–26474, 2023, doi: 10.1039/D3RA02104A.

[111] T. B. da Costa, M. G. C. da Silva, and M. G. A. Vieira, "Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications," *Journal of Rare Earths*, vol. 38, no. 4, pp. 339–355, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jre.2019.06.001.

[112] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, and A. K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review," *Mater Adv*, vol. 2, no. 14, pp. 4497–4531, 2021, doi: 10.1039/D1MA00354B.

[113] Mohd. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review," *J Hazard Mater*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, May 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.

[114] V. Panic, S. Seslija, A. Nesic, and S. Velickovic, “Adsorption of azo dyes on polymer materials,” *Hem Ind*, vol. 67, no. 6, pp. 881–900, 2013, doi: 10.2298/HEMIND121203020P.

[115] M. A. Dutt, M. A. Hanif, F. Nadeem, and H. N. Bhatti, “A review of advances in engineered composite materials popular for wastewater treatment,” *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 5, p. 104073, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104073.

[116] R. Sarkhel, S. Sengupta, P. Das, and A. Bhowal, “Dye Removal Using Polymer Composites as Adsorbents,” 2022, pp. 85–104. doi: 10.1007/978-981-19-0886-6_4.

[117] J. Stejskal, “Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition,” *Chemical Papers*, vol. 74, no. 1, pp. 1–54, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11696-019-00982-9.

[118] R. Taherian, “The Theory of Electrical Conductivity,” in *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, Elsevier, 2019, pp. 1–18. doi: 10.1016/B978-0-12-812541-0.00001-X.

[119] J. Guo *et al.*, “Microfluidics for flexible electronics,” *Materials Today*, vol. 44, pp. 105–135, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2020.08.017.

[120] M. Gao *et al.*, “Capacitive deionization toward fluoride elimination: Selective advantage, state of the art, and future perspectives,” *Desalination*, vol. 577, p. 117392, May 2024, doi: 10.1016/j.desal.2024.117392.

[121] H. Yuk, B. Lu, and X. Zhao, “Hydrogel bioelectronics,” *Chem Soc Rev*, vol. 48, no. 6, pp. 1642–1667, 2019, doi: 10.1039/C8CS00595H.

[122] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A. R. Sadrolhosseini, and H. N. Lim, “Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 12, p. 2003, Jun. 2021, doi: 10.3390/polym13122003.

[123] K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R. R. Deshmukh, S. K. Khadheer Pasha, P. R. Bhagat, and K. Chidambaram, “Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering,” in *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 2017, pp. 27–128. doi: 10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6.

[124] M. I. Khan *et al.*, “Conductive Polymers and Their Nanocomposites as Adsorbents in Environmental Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 21, p. 3810, Nov. 2021, doi: 10.3390/polym13213810.

[125] S. Yildirim, B. Isik, and V. Ugraskan, “Methyl orange dye sequestration using polyaniline nanotube-filled sodium alginate bio-composite microbeads,” *Mater Chem Phys*, vol. 307, p. 128083, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128083.

[126] S. Sarkar and N. Levi-Polyachenko, “Conjugated polymer nano-systems for hyperthermia, imaging and drug delivery,” *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 163–164, pp. 40–64, 2020, doi: 10.1016/j.addr.2020.01.002.

[127] K. R. Reddy, B. Hemavathi, G. R. Balakrishna, A. V. Raghu, S. Naveen, and M. V. Shankar, "Organic Conjugated Polymer-Based Functional Nanohybrids," in *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 357–379. doi: 10.1016/B978-0-12-814064-2.00011-1.

[128] S. Ahmad, R. Hammad, and S. Rubab, "Gamma Radiation-Induced Synthesis of Polyaniline-Based Nanoparticles/Nanocomposites," *J Electron Mater*, vol. 51, no. 10, pp. 5550–5567, Oct. 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09823-0.

[129] F. Gao, J. Mu, Z. Bi, S. Wang, and Z. Li, "Recent advances of polyaniline composites in anticorrosive coatings: A review," *Prog Org Coat*, vol. 151, p. 106071, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106071.

[130] A. Kausar, "Perspectives on nanocomposite with polypyrrole and nanoparticles," in *Conducting Polymer-Based Nanocomposites*, Elsevier, 2021, pp. 103–128. doi: 10.1016/B978-0-12-822463-2.00006-3.

[131] A. L. Pang, A. Arsad, and M. Ahmadipour, "Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review," *Polym Adv Technol*, vol. 32, no. 4, pp. 1428–1454, Apr. 2021, doi: 10.1002/pat.5201.

[132] R. Rehman, A. Raza, F. Yasmeen, A. Dar, Z. T. Al-thagafi, and Z. Meraf, "Recent Literature Review of Significance of Polypyrrole and Its Biocomposites in Adsorption of Dyes from Aqueous Solution," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, Jan. 2022, doi: 10.1155/2022/7047832.

[133] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, and S. A. C. Carabineiro, "Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 19, pp. 16449–16465, Oct. 2014, doi: 10.1021/am502925j.

[134] X. Wang, S. Blechert, and M. Antonietti, "Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis," *ACS Catal*, vol. 2, no. 8, pp. 1596–1606, Aug. 2012, doi: 10.1021/cs300240x.

[135] N. Rono, J. K. Kibet, B. S. Martincigh, and V. O. Nyamori, "A review of the current status of graphitic carbon nitride," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 46, no. 3, pp. 189–217, May 2021, doi: 10.1080/10408436.2019.1709414.

[136] M. Fronczak, "Adsorption performance of graphitic carbon nitride-based materials: Current state of the art," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 5, p. 104411, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104411.

[137] T. K. Mukhopadhyay, L. Leherte, and A. Datta, "Molecular Mechanism for the Self-Supported Synthesis of Graphitic Carbon Nitride from Urea Pyrolysis," *J Phys Chem Lett*, vol. 12, no. 5, pp. 1396–1406, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c03559.

[138] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, and W. Chen, "Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity," *J Mater Chem*, vol. 21, no. 38, p. 14398, 2011, doi: 10.1039/c1jm12620b.

[139] B. Ren, Y. Xu, L. Zhang, and Z. Liu, "Carbon-doped graphitic carbon nitride as environment-benign adsorbent for methylene blue adsorption: Kinetics,

isotherm and thermodynamics study," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 88, pp. 114–120, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.03.041.

[140] A. Dąbrowski, "Adsorption — from theory to practice," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

[141] E. Demir and H. Yalçın, "Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler," *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, pp. 70–79, 2014.

[142] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, and M. Sillanpää, "Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020)," *Science of The Total Environment*, vol. 812, p. 151334, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.

[143] R. A. Latour, "The langmuir isotherm: A commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior," *J Biomed Mater Res A*, vol. 103, no. 3, pp. 949–958, Mar. 2015, doi: 10.1002/jbm.a.35235.

[144] L. B. L. Lim, N. Priyantha, H. H. Cheng, and N. A. Hazirah, "Parkia speciosa (Petai) pod as a potential low-cost adsorbent for the removal of toxic crystal violet dye," *Scientia Bruneiana*, vol. 15, Dec. 2016, doi: 10.46537/scibru.v15i0.26.

[145] I. Gazdagli, B. Isik, F. Cakar, and O. Cankurtaran, "Adsorptive removal of toxic crystal violet dye from aqueous solutions using buckwheat/Fe3O4 composites," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 15, no. 9, pp. 14491–14511, May 2025, doi: 10.1007/s13399-024-06197-7.

[146] J. Wang and X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method," *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.

[147] B. Priyadarshini, T. Patra, and T. R. Sahoo, "An efficient and comparative adsorption of Congo red and Trypan blue dyes on MgO nanoparticles: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 9, no. 2, pp. 478–488, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jma.2020.09.004.

[148] K. Al-Mokhalelati, I. Al-Bakri, and N. Al Shibeh Al Wattar, "Adsorption of methylene blue onto sugarcane bagasse-based adsorbent materials," *J Phys Org Chem*, vol. 34, no. 7, Jul. 2021, doi: 10.1002/poc.4193.

[149] Q. Hu and Z. Zhang, "Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis," *J Mol Liq*, vol. 277, pp. 646–648, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.005.

[150] S. Kaur, S. Rani, and R. K. Mahajan, "Adsorptive removal of dye crystal violet onto low-cost carbon produced from Eichhornia plant: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies," *Desalination Water Treat*, vol. 53, no. 2, pp. 543–556, Jan. 2015, doi: 10.1080/19443994.2013.841109.

[151] J. Chwastowski, M. Guzik, S. Bednarz, and P. Staroń, "Upcycling Waste Streams from a Biorefinery Process—A Case Study on Cadmium and Lead Biosorption by Two Types of Biopolymer Post-Extraction Biomass," *Molecules*, vol. 28, no. 17, p. 6345, Aug. 2023, doi: 10.3390/molecules28176345.

[152] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

[153] G. de Vargas Brião, M. A. Hashim, and K. H. Chu, “The Sips isotherm equation: Often used and sometimes misused,” *Sep Sci Technol*, vol. 58, no. 5, pp. 884–892, Mar. 2023, doi: 10.1080/01496395.2023.2167662.

[154] M. D. Donohue and G. L. Aranovich, “Classification of Gibbs adsorption isotherms,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 76–77, pp. 137–152, Jul. 1998, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00044-X.

[155] D. Saraydın, Y. Işıkver, and E. Karadağ, “An evaluation on S-type adsorption isotherm in the model of crosslinked polyhydroxamates/oxazine dyes/water interactions,” *Adsorption*, vol. 28, no. 5–6, pp. 249–260, Aug. 2022, doi: 10.1007/s10450-022-00367-7.

[156] S. Lowell and J. E. Shields, “Adsorption isotherms,” in *Adsorption isotherms. Powder surface area and porosity*, 1991, pp. 11–13.

[157] M. Khalfaoui, S. Knani, M. A. Hachicha, and A. B. Lamine, “New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 263, no. 2, pp. 350–356, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0021-9797(03)00139-5.

[158] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, “Adsorption Isotherms,” 2004, pp. 11–14. doi: 10.1007/978-1-4020-2303-3_3.

[159] M. Muttakin, S. Mitra, K. Thu, K. Ito, and B. B. Saha, “Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms,” *Int J Heat Mass Transf*, vol. 122, pp. 795–805, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.

[160] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, Jun. 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.

[161] J. S. Piccin, T. R. S. Cadaval, L. A. A. de Pinto, and G. L. Dotto, “Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations,” in *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 19–51. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1_2.

[162] M. ALAQARBEH, “Adsorption Phenomena: Definition, Mechanisms, and Adsorption Types: Short Review,” *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 13, 2021.

[163] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,” *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3973, 1960, doi: 10.1039/jr9600003973.

[164] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, “Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review,”

Caliphate Journal of Science and Technology, vol. 4, no. 1, pp. 20–26, Feb. 2022, doi: 10.4314/cajost.v4i1.3.

[165] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 53, no. 21, pp. 1837–1865, Nov. 2023, doi: 10.1080/10643389.2023.2221157.

[166] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, and H. Maghat, "Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models," *Karbala International Journal of Modern Science*, vol. 4, no. 2, pp. 244–254, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.kijoms.2018.04.001.

[167] B. Isik, S. Avci, F. Cakar, and O. Cankurtaran, "Adsorptive removal of hazardous dye (crystal violet) using bay leaves (Laurus nobilis L.): surface characterization, batch adsorption studies, and statistical analysis," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 1, pp. 1333–1356, Jan. 2023, doi: 10.1007/s11356-022-22278-4.

[168] J. C. Bullen, S. Saleesongsom, K. Gallagher, and D. J. Weiss, "A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations," *Langmuir*, vol. 37, no. 10, pp. 3189–3201, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00142.

[169] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," *J Hazard Mater*, vol. 390, p. 122156, May 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

[170] J. P. Simonin and J. Boute, "INTRAPARTICLE DIFFUSION-ADSORPTION MODEL TO DESCRIBE LIQUID/SOLID ADSORPTION KINETICS," *Rev Mex Ing Quim*, vol. 15, pp. 161–173, 2016.

[171] J. Wang and X. Guo, "Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications," *Chemosphere*, vol. 309, p. 136732, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136732.

[172] A. M. Aljeboree, A. F. Alkaim, F. H. Alsultany, and S. K. Issa, "Highly Reusable Nano Adsorbent Based on Clay-Incorporated Hydrogel Nanocomposite for Cationic Dye Adsorption," *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 35, no. 2, pp. 1165–1186, Feb. 2025, doi: 10.1007/s10904-024-03344-5.

[173] A. N. Ebelegi, N. Ayawei, and D. Wankasi, "Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics," *Open J Phys Chem*, vol. 10, no. 03, pp. 166–182, 2020, doi: 10.4236/ojpc.2020.103010.

[174] S. N. Taqui *et al.*, "Insights into isotherms, kinetics, and thermodynamics of adsorption of acid blue 113 from an aqueous solution of nutraceutical industrial fennel seed spent," *Sci Rep*, vol. 13, no. 1, p. 22665, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-49471-w.

[175] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharaei, J. C. Moreno-Piraján, and I. Anastopoulos, "A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of

adsorption," *J Mol Liq*, vol. 273, pp. 425–434, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.048.

[176] H. N. Tran, E. C. Lima, R.-S. Juang, J.-C. Bollinger, and H.-P. Chao, "Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 6, p. 106674, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106674.

[177] K. M. Doke and E. M. Khan, "Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review," *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 12, no. 1, pp. 25–44, Mar. 2013, doi: 10.1007/s11157-012-9273-z.

[178] I. Kouda *et al.*, "Enhanced cationic dyes adsorption: Experimental and theoretical insights into Moroccan clays vs. commercial montmorillonite," *Surfaces and Interfaces*, vol. 59, p. 105946, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.surfin.2025.105946.

[179] S. S. A. Alkurdi, R. A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, and A. Marchuk, "Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis," *J Hazard Mater*, vol. 405, p. 124112, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124112.

[180] H. Alrobei *et al.*, "Adsorption of anionic dye on eco-friendly synthesised reduced graphene oxide anchored with lanthanum aluminate: Isotherms, kinetics and statistical error analysis," *Ceram Int*, vol. 47, no. 7, pp. 10322–10331, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.07.251.

[181] S. Mohamed Nasser, M. Abbas, and M. Trari, "Understanding the rate-limiting step adsorption kinetics onto biomaterials for mechanism adsorption control," *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, vol. 49, Jan. 2024, doi: 10.1177/14686783241226858.

[182] N. Sarioz, B. Isik, F. Cakar, and O. Cankurtaran, "Valorization of the performance of novel and natural sodium alginate/pectin/Portulaca oleracea L. ternary composites in the adsorption of toxic methylene blue dye from the aquatic environment," *Int J Biol Macromol*, vol. 282, p. 136867, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.136867.

[183] V. Ugraskan and F. Karaman, "Polyaniline/Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites with Improved Thermoelectric Properties," *J Electron Mater*, vol. 50, no. 6, pp. 3455–3461, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11664-021-08856-1.

[184] T. V Vernitskaya and O. N. Efimov, "Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications," *Russian Chemical Reviews*, vol. 66, no. 5, pp. 443–457, May 1997, doi: 10.1070/RC1997v066n05ABEH000261.

[185] J. Duchet, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, "Chemical synthesis of polypyrrole: structure–properties relationship," *Synth Met*, vol. 98, no. 2, pp. 113–122, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0379-6779(98)00180-5.

[186] I. Gazdagli, B. Isik, and V. Ugraskan, "Adsorptive removal of toxic methyl orange textile dye from aqueous solutions using polypyrrole/graphitic carbon

nitride composite," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, pp. 1–19, Jul. 2025, doi: 10.1080/1536383X.2025.2527216.

[187] N. A. M. M. Phu, E. Wi, G. Jeong, H. Kim, N. R. Singha, and M. Chang, "Highly efficient dye adsorption by hierarchical porous SA/PVA/ZIF-8 composite microgels prepared via microfluidics," *Carbohydr Polym*, vol. 350, p. 123016, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.carbpol.2024.123016.

[188] J. Chen, F. Ma, Y. Qin, J. Li, and P. Yang, "Preparation and characterization of sodium lignosulfonate-chitosan hydrochloride composite materials for dye adsorption," *React Funct Polym*, vol. 208, p. 106150, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106150.

[189] I. Akgul, B. Isik, and V. Ugraskan, "Preparation and characterization of oat hulls-filled-sodium alginate biocomposite microbeads for the effective adsorption of toxic methylene blue dye," *Int J Biol Macromol*, vol. 280, p. 135800, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135800.

[190] V. Ugraskan and F. Karaman, "Enhanced thermoelectric properties of highly conductive poly (3,4-ethylenedioxy thiophene)/exfoliated graphitic carbon nitride composites," *Synth Met*, vol. 287, p. 117070, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.synthmet.2022.117070.

[191] V. Ugraskan and B. Isik, "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption technique using sodium alginate hybrid composites filled with SnS_2," *J Dispers Sci Technol*, pp. 1–18, Jan. 2025, doi: 10.1080/01932691.2024.2448760.

[192] X. Fang *et al.*, "High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UIO-66-NH2 nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and mechanisms," *Appl Surf Sci*, vol. 518, p. 146226, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146226.

[193] S. Sunasee *et al.*, "Sonophotocatalytic degradation of bisphenol A and its intermediates with graphitic carbon nitride," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 2, pp. 1082–1093, Jan. 2019, doi: 10.1007/s11356-017-8729-7.

[194] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.

[195] C. Tcheka, M. M. Conradie, V. A. Assinale, and J. Conradie, "Mesoporous biochar derived from Egyptian doum palm (Hyphaene thebaica) shells as low-cost and biodegradable adsorbent for the removal of methyl orange dye: Characterization, kinetic and adsorption mechanism," *Chemical Physics Impact*, vol. 8, p. 100446, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.chphi.2023.100446.

[196] A. Eleryan, M. Hassaan, M. A. Nazir, S. S. A. Shah, S. Ragab, and A. El Nemr, "Isothermal and kinetic screening of methyl red and methyl orange dyes adsorption from water by Delonix regia biochar-sulfur oxide (DRB-SO)," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, p. 13585, Jun. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-63510-0.

[197] S. Gupta, S. K. Ben, and V. Chandra, “Synthesis of titanium phosphate/polypyrrole nanocomposites for removal of methyl orange from water,” *Polym Compos*, vol. 43, no. 12, pp. 9143–9157, Dec. 2022, doi: 10.1002/pc.27092.

[198] Z. H. A. Al-khuder and F. F. Karam, “Synthesis and characterization of a quaternary composite based on RGO/MWCNTs/choline chloride + malonic acid for methyl orange dye adsorption,” *Results Chem*, vol. 15, p. 102133, May 2025, doi: 10.1016/j.rechem.2025.102133.

[199] A. A. Hambisa, M. B. Regasa, H. G. Ejigu, and C. B. Senbeto, “Adsorption studies of methyl orange dye removal from aqueous solution using Anchote peel-based agricultural waste adsorbent,” *Appl Water Sci*, vol. 13, no. 1, p. 24, Jan. 2023, doi: 10.1007/s13201-022-01832-y.

[200] Y. ALDEGS, M. ELBARGHOUTHI, A. ELSHEIKH, and G. WALKER, “Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon,” *Dyes and Pigments*, vol. 77, no. 1, pp. 16–23, 2008, doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.001.

[201] N. Mohammadi, H. Khani, V. K. Gupta, E. Amereh, and S. Agarwal, “Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 362, no. 2, pp. 457–462, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.06.067.

[202] G. Chen *et al.*, “Enhanced Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Phase Using Chitosan–Palmer Amaranth Biochar Composite Microspheres,” *Molecules*, vol. 29, no. 8, p. 1836, Apr. 2024, doi: 10.3390/molecules29081836.

[203] S. C. Karadeniz, B. Isik, V. Ugraskan, and F. Cakar, “Adsorptive removal of Safranine T dye from aqueous solutions using sodium alginate–Festuca arundinacea seeds bio–composite microbeads,” *Int J Biol Macromol*, vol. 248, p. 125880, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125880.

[204] S. C. Karadeniz, V. Ugraskan, B. Isik, and F. Cakar, “Mechanism and adsorptive performance of PANI/PTh copolymer as a novel and highly efficient adsorbent for the elimination of textile pollutants from aqueous solutions,” *Colloid Polym Sci*, vol. 301, no. 10, pp. 1209–1229, Oct. 2023, doi: 10.1007/s00396-023-05141-x.

[205] M. Verma, I. Tyagi, V. Kumar, S. Goel, D. Vaya, and H. Kim, “Fabrication of GO–MnO2 nanocomposite using hydrothermal process for cationic and anionic dyes adsorption: Kinetics, isotherm, and reusability,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, p. 106045, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106045.

[206] M. Jurča *et al.*, “Conducting and Magnetic Hybrid Polypyrrole/Nickel Composites and Their Application in Magnetorheology,” *Materials*, vol. 17, no. 1, p. 151, Dec. 2023, doi: 10.3390/ma17010151.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Gazdagli, I.,Isik B., & Ugraskan V., Removal of Anionic Methyl Orange Textile Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Using Polypyrrole, at the 27th Spring Symposium of the German Young Chemists Network – FJS 2025- in Münster, Germany, March 12-15, 2025.

2. Gazdagli, I.,Isik B., & Ugraskan V., Removal of Anionic Methyl Orange Textile Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Using Polypyrrole/ Graphitic Carbon Nitride Composite, 20th International European Conference on Mathematics, Engineering, Natural&Medical Sciences in Istanbul, Türkiye, May 12, 2025.

Makaleler

1. Gazdagli, I.,Isik B., & Ugraskan V., (2025). Adsorptive Removal Of Toxic Methyl Orange Textile Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Using Polypyrrole/ Graphitic Carbon Nitride Composite. Fullerens Nanotubes and Carbon Nanostructures.