

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ALTERNATİF BİR ADSORBAN OLARAK KİTOSAN/HEGZAGONAL BOR
NİTRÜR KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE REACTIVE BLUE 49 BOYAR
MADDESİNİN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

ABDULLAH DÜZGÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ SAHRA DANDIL

BİLECİK, 2022

10499114

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ALTERNATİF BİR ADSORBAN OLARAK KİTOSAN/HEGZAGONAL BOR
NİTRÜR KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE REACTIVE BLUE 49 BOYAR
MADDESİNİN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

ABDULLAH DÜZGÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ SAHRA DANDIL

BİLECİK, 2022

10499114

BEYAN

“Alternatif Bir Adsorban Olarak Kitosan/Hegzagonal Bor Nitrür Kompozitlerinin Sentezi ve Reactive Blue 49 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Kullanımı” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın,			
Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	X	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi) X		2021-02.BŞEÜ.03-03	
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Abdullah Düzgün

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Yüksek lisans çalışmam süresince, bilgisi ve her konudaki desteği ile yanımda olan, benden hiçbir şekilde yardımını ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışmanım, saygıdeğer hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sahra DANDIL' a,

Ders ve tez aşamasında desteğini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ' e,

Çalışmamı 2021-02.BŞEÜ.03-03 kodlu proje ile maddi açıdan destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' ne,

Tez çalışmam boyunca bana her zaman destek vererek yanımda olan eşim Berna DÜZGÜN' e,

Sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Abdullah Düzgün

2022

ÖZET

ALTERNATİF BİR ADSORBAN OLARAK KİTOSAN/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE REACTIVE BLUE 49 BOYAR MADDESİNİN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

Yapılan çalışmada, adsorban olarak kullanmak amacıyla, kitosan ve hegzagonal bor nitür (hBN) kullanılarak farklı bileşimlere sahip kompozitler sentezlenmiş ve bu kompozitler sulu çözeltilerden Reactive Blue 49 (RB 49) boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Kompozitlerin bileşiminde bulunan kitosan ve hBN' nin kütlece yüzde oranı olarak, kitosan/hegzagonal bor nitür (k/hBN) için k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 oranlarında kompozitler sentezlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FTIR) analizleri ile kompozitler karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompozitler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerine ait pH, zaman, adsorban dozajı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; en yüksek giderimlerin k/hBN:100/0 ve k/hBN:75/25 kompozitleri için pH 4' te, k/hBN:50/50 kompoziti için ise pH 3' te gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesleri 240 dakika boyunca takip edilmiştir. Kompozitlerin 0,3 g/L adsorban dozajında en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesleri kinetik açıdan incelendiğinde, prosesler yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli ile uyumluluk göstermiştir. Adsorpsiyon dengesi araştırmalarında, prosesler Freundlich izoterm modeli ile açıklanmıştır. Termodinamik incelemelerde ise; adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Sonuç olarak; farklı bileşimlerde sentezlenen k/hBN kompozitlerinin sulu çözeltilerden RB 49 boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılabileceği belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Hegzagonal Bor Nitür, Kitosan, Kompozit.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CHITOSAN/HEXAGONAL BORON NITRIDE COMPOSITES AS AN ALTERNATIVE ADSORBENT AND THE USE IN ADSORPTION OF REACTIVE BLUE 49 DYE

In this study, composites with different compositions were synthesized using chitosan and hexagonal boron nitride (hBN) to use as an adsorbent, and these composites were used in the adsorption of Reactive Blue 49 (RB 49) dye from aqueous solutions. Composites were synthesized for chitosan/hexagonal boron nitride (c/hBN) at the ratios of c/hBN:100/0, c/hBN:75/25 and c/hBN:50/50 as the percent by mass of chitosan and hBN in the composition of the composites. Composites were characterized with scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. The pH, time, adsorbent dosage, dye concentration and temperature parameters of the adsorption processes studied with the synthesized composites. According to the results; the highest removals were obtained at pH 4 for c/hBN:100/0 and c/hBN:75/25 composites, and at pH 3 for c/hBN:50/50 composite. Adsorption processes were followed for 240 minutes. It was determined that the composites had the highest adsorption capacity at 0.3 g/L adsorbent dosage. When the adsorption processes were examined in terms of kinetics, the processes showed compatibility with the pseudo second order and the intraparticle diffusion model. In adsorption equilibrium studies; the processes are explained by the Freundlich isotherm model. In thermodynamic studies; it has been determined that the adsorption processes are endothermic and occur spontaneously. As a result; it has been stated that c/hBN composites synthesized in different compositions can be used in the adsorption of RB 49 dye from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Hexagonal Boron Nitride, Chitosan, Composite.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
GRAFİKLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon Türleri	4
2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	5
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	8
2.5 Adsorpsiyon Termodinamiği	10
3. HEGZAGONAL BOR NİTRÜR	12
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	15
5. MATERYAL VE METOT	20
5.1. Malzemeler	20
5.2. Yöntem.....	20
5.2.1. Kompozit Sentezi	20
5.2.2. Sıfır Yük Noktası Tayini	22
5.2.3. Adsorpsiyon	22
5.3. k/hBN Kompozitlerinin Karakterizasyonu	23
6. BULGULAR	24

6.1. Karakterizasyon.....	24
6.1.1. SEM Analizi.....	24
6.1.2. FTIR Analizi.....	26
6.2. Sıfır Yük Noktası	27
6.3. Kalibrasyon Grafiği.....	28
6.4. pH-Temas Süresi Etkisi.....	29
6.5. Adsorban Dozajı Etkisi	30
6.6. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisi	32
6.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	34
6.8. Adsorpsiyon Denge İzotermi.....	37
6.9. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar	38
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKÇA	44

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 6.1. Kinetik Modellere ait Parametreler.....	36
Tablo 6.2. Denge İzoterm Verileri.....	38
Tablo 6.3. Termodinamik Veriler.....	40



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Adsorpsiyon Olayı.....	3
Şekil 2.2. Fiziksel Adsorpsiyon.....	4
Şekil 2.3. Kimyasal Adsorpsiyon.....	5
Şekil 3.1. Bor Nitrürün Yapısal Modelleri.....	12
Şekil 3.2. hBN' nin yapısının şematik gösterimi.....	13
Şekil 5.1. RB 49 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı.....	20
Şekil 5.2. Kitosan ve hBN İçeren Karışımın NaOH Çözeltisine Eklenmesi.....	21
Şekil 5.3. Çapraz Bağlanma Reaksiyonu.....	21
Şekil 5.4. Sentezlenen k/hBN Kompozitler.....	22
Şekil 6.1. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri.....	24
Şekil 6.2. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Adsorpsiyon Sonrası SEM Görüntüleri (20KX)	25
Şekil 6.3. k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin, (a) Adsorpsiyon Öncesi ve (b) Adsorpsiyon Sonrası FTIR Spektrumları.....	26

GRAFİKLER LİSTESİ

Sayfa

Grafik 6.1. Kompozitlerin Sıfır Yük Noktası Tayini.....	28
Grafik 6.2. RB 49 İçin Kalibrasyon Grafiği.....	28
Grafik 6.3. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitlerinin pH' a Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği ($C_0=60$ ppm, adsorban dozajı=0,5 g/L, $T=25$ °C).....	29
Grafik 6.4. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitlerinin Zaman - Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği ($C_0=60$ ppm, $t=240$ dk, $T=25$ °C).....	31
Grafik 6.5. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitlerinin Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonuna Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği (adsorban dozajı=0,3 g/L, $t=240$ dk, $T=25$ °C).....	33
Grafik 6.6. (a) Yalancı Birinci Derece, (b) Yalancı İkinci Derece, (c) Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Grafikleri.....	34
Grafik 6.7. (a) Langmuir ve (b) Freundlich Denge İzotermi.....	37
Grafik 6.8. k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Sıcaklıkla % Giderim Değerlerinin Değişimi.....	38
Grafik 6.9. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Van't Hoff Grafikleri.....	39

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

hBN	:hegzagonal bor nitrür
RB 49	:Reactive Blue 49
k/hBN	:kitosan/hegzagonal bor nitrür
B.E.T.	:Brunauer–Emmett–Teller
q_e	:adsorbat fazının denge adsorban konsantrasyonu
C_e	:adsorbat denge sulu faz konsantrasyonu
Q₀	:tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi
b	:serbest adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit
Q_e	:denge adsorpsiyon kapasitesi
K_F	: Freundlich sabiti
n	:adsorpsiyon şiddeti
B	:adsorpsiyon ısısıyla ilgili bir sabit
b	:Temkin sabiti
D-R	:Dubinin-Radushkevich izoterm modeli
ε	:adsorpsiyon potansiyeli
q_s	:D-R sabiti
q_t	:t anında katı tarafından adsorplanan madde miktarı
q_e	:denge anında katı tarafından adsorplanan madde miktarı
k₁	:birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
t	:süre
k₂	:ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_p	:partikül içi difüzyon hız sabiti
C	:sınır tabaka kalınlığı
α	:adsorpsiyon hızı
β	:kimyasal adsorpsiyon/desorpsiyonda aktivasyon enerjisi ve yüzeyi kapsama ile ilgili sabit

ΔH°	:adsorpsiyon entalpisi
ΔG°	:Gibbs serbest enerjisi
ΔS°	:adsorpsiyon entropisi
R	:gaz sabiti
T	:sıcaklık
K_C	:denge sabiti
C_a	:adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu
C_e	:çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu
BN	:Bor nitür
B	:bor
N	:azot
H_3BO_3	:borik asit
KCN	:potasyum siyanür
BNNS	:BN nanosheet
BNNR	:BN nanoribbons
AFM	:atomik kuvvet mikroskobu
XRD	:X-ışını kırınımı
MgO	:magnezyum oksit
Cu^{2+}	:bakır iyonunun
Fe_3O_4	:manyetit
Ni(II)	:nikel iyonu
Cr(VI)	:krom +6 iyonu
NaOH	:sodyum hidroksit
EDX	:enerji dağılım X-ışını spektroskopisi
FE-SEM	:alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
HCl	:hidroklorik asit
NaCl	:sodyum klorür

UV-GB	:Ultraviyole-görünür bölge
SEM	:taramalı elektron mikroskobu
FTIR	:Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
pH_{ilk}	:ilk pH değerleri
ΔpH	:son pH ölçümleri ile ilk pH değerleri arasındaki fark



1.GİRİŞ

Canlı hayatın var olması ve devamı için tartışılmaz öneme sahip su, dünya genelinde birçok faktör sebebiyle kirlenmekte ve bu kirli suyun doğaya bırakılması ile canlı hayat ve çevre büyük zarar görmektedir. İklimsel değişikliklerden dolayı yaşanan su sıkıntılarına ek olarak mevcut suların kirlenmesi, temiz ve kullanılabilir suya ulaşımı daha da zorlaştırmaktadır. Yapılan farklı araştırmalarda, dünya nüfusunun yaklaşık % 30' unun güvenli içme suyundan yoksun olduğu sonucuna varmıştır. Bu nedenle, günümüzde, su kirliliğinin azaltılması ve kontrolü dünya çapında oldukça ilgilenilen konulardır (Bonilla-Petriciolet vd., 2019: 1).

Su kirliliğine, doğal faktörler ve antropojenik faaliyetlerden oluşan çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik bileşenler neden olmaktadır. Antropojenik su kirliliği, tekstil, metalurji, rafineriler, petrol bazlı kimya, kozmetik, gıda, ilaç, tarım gibi endüstriyel sektörlerden üretilen atıklarla ilişkilidir. Jeojenik su kirliliği ise; bu kirliliğin antropojenik kaynaklarla ilişkili olana benzer veya daha önemli olabileceği tespit edilen akiferlerin kimyasal bileşiminden kaynaklanmaktadır (Bonilla-Petriciolet vd., 2019: 1).

Son yıllarda endüstriyel faaliyetlerin hızla artması nedeniyle, başta boya atık suları olmak üzere çeşitli kaynaklardan meydana gelen su kirliliği, su kaynaklarının korunmasında önemli bir konu haline gelmiştir (Li vd., 2022: 1). Boya ve tekstil endüstrilerinden sulu ortamlara boyalı atıkların deşarjı, sadece insan yaşamına ve faaliyetlerine değil, çevresel ekosisteme de büyük zarar veren bir etkidir. Sentetik boyaların stabilitesi, dayanıklılığı, kullanım kolaylığı, düşük maliyeti ve yeniden kullanılabilirliği, tekstil, kağıt, deri ve kozmetik endüstrilerinde geniş uygulamalara sahip olma sebeplerindendir. Her yıl dünya genelinde yaklaşık 280.000 ton tekstil sanayi atığı yayılmakta, bu boyaların % 60-70' i arıtılmadan çevreye boşaltılmakta ve bu da çok sayıda çevre sorununa neden olmaktadır. Boyaların saflaştırılmadan ve nötralize edilmeden atılması, bu boyaların toksik ve kanserojen olması sebebiyle oldukça tehlikelidir. Bu nedenle çevreye atılmadan önce bazı işlemlerden geçirilmeleri gerekir (Karkhani ve Javanbakht, 2022: 699).

Adsorpsiyon, çökeltme, iyon değişimi, membran ayırma, filtrasyon, kimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtma dahil olmak üzere, atık sulardan kirleticileri uzaklaştırarak ya da geri kazanarak suyun kalitesini artırmak için farklı yöntemler mevcuttur (Rezai ve Allahkarami, 2021; Karapanagioti, 2016). Genel olarak, bu yöntemler, çıkış suyunun doğasına, çalışma prensibine ve ayrıca uygulama yöntemine bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak sınıflandırılabilir (Rezai ve Allahkarami, 2021). Kullanılan teknikler arasında

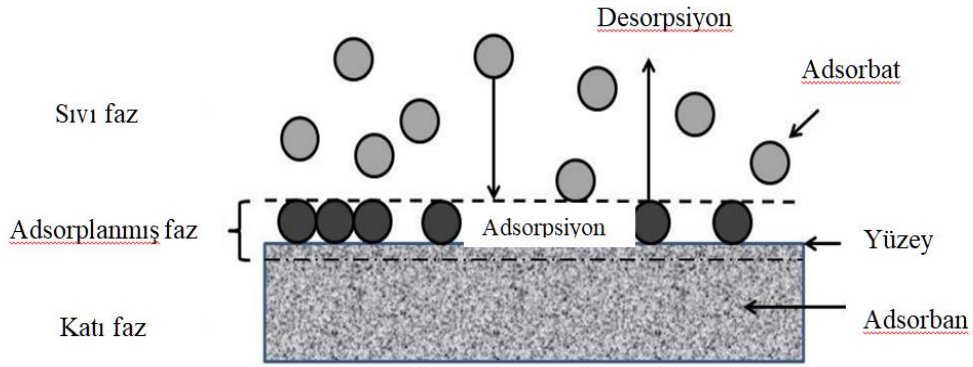
adsorpsiyon, en yaygın tercih edilen yöntem olmuştur (Erkılıç, 2021: 16). Bunun nedeni; fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar nedeniyle, bir molekülün sıvı yığından katı yüzeye transferi şeklinde tanımlanabilen adsorpsiyonun, uygulama kolaylığı ve düşük maliyetidir (Erkılıç, 2021: 16; Artioli, 2008).

Kitosan, kitinden elde edilen biyouyumlu, biyoaktif ve biyobozunur bir biyopolimerdir (Mabrouk vd., 2022). Katyonik yapısı ile, son zamanlarda adsorban olarak kullanımı oldukça dikkat çekmektedir. Kitosanın yapısındaki $-OH$ ve $-NH_2$ fonksiyonel gruplarının varlığı ile, adsorpsiyon için büyük bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir (Khan vd., 2022: 2). Hegzagonal bor nitrür (hBN) ise; mekanik sağlamlığı, yüksek termal iletkenliği, optoelektrik özellikleri, inertliği, yağlayıcı özelliği ve yüksek sıcaklık seramik malzemesi olarak ilgi çekici tribolojik özellikleri ile bilinen bir seramik malzemedir (Bonifacio vd., 2011: 105; Roy vd., 2021). Grafene benzer yapısıyla bilinmesinin yanı sıra, grafen ile karşılaştırıldığında, 5,9 eV'lik bir içsel bant aralığına (Eg) sahiptir (Bhimanapati vd., 2016). Son zamanlarda, yoğun ilgi gören ve farklı birçok alanda uygulaması bulunan hBN, literatürde adsorpsiyon çalışmalarında da yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında, adsorban olarak kullanmak amacıyla, kitosanın ve hBN' nin çapraz bağlanmasıyla farklı bileşimlerde kitosan/hBN (k/hBN) kompozitleri sentezlenmiştir. Bu kompozitler, sulu çözeltilerden Reactive Blue 49 (RB 49) boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sentezlenen k/hBN kompozitleri için karakterizasyon yapılarak, adsorpsiyon prosesleri için pH, temas süresi, adsorban dozajı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Ek olarak, adsorpsiyon prosesleri kinetik, denge ve termodinamik açıdan da incelenmiştir.

2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, katı veya sıvı yüzeylerin, gazları veya çözünen maddeleri tutması şeklinde gerçekleşen kütle aktarım olayıdır (Hu ve Xu, 2020: 171). Tutucu yüzey *adsorban*, tutulan maddeler ise *adsorbat* olarak adlandırılır. Katı yüzey üzerinde, dengesiz kuvvetler nedeniyle, katı yüzey üzerindeki moleküllerin veya atomların artık yüzey enerjisine sahip olması ile adsorpsiyon gerçekleşir. Katı yüzeyle çarpışan bazı maddeler, bu dengesiz kuvvetler ile çekilerek yüzeyde tutunurlar (Hu ve Xu, 2020: 171). Adsorpsiyon olayının tersi ise; *desorpsiyon* olarak tanımlanır. Şekil 2.1, adsorpsiyon olayının şematik görünümüne aittir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon Olayı

Kaynak: (Jiulong, 2014: 15)

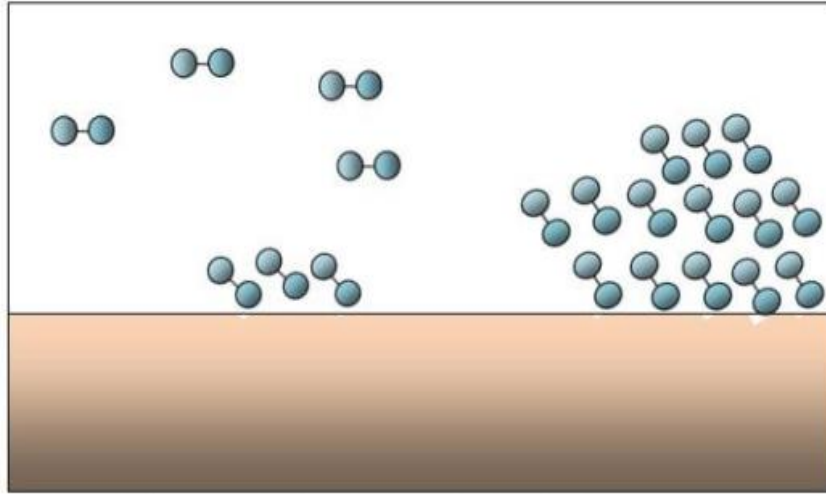
Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği büyük ölçüde adsorbana ve adsorbanın fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Elverişli bir adsorbanın; yüksek seçicilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, uzun ömür, düşük maliyet, aktif yüzey, uygun gözenek çapı, gözenek dağılım kalitesi ve yüzey fonksiyonel grubu gibi çeşitli özellikler taşıması beklenir. Çeşitli ticari adsorbanlar bulunur ve organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılır. Bunların başlıca ve yaygın olarak kullanılanları, aktifleştirilmiş alümina, silika jel, aktif karbon, zeolitler ve polimerik adsorbanlar olarak sıralanabilir (Pourhakkak, 2021). Bunların yanı sıra, literatürde çeşitli yöntemlerle birçok farklı adsorbanın sentezi de yer almaktadır. Özellikle kompozit adsorbanların sentezinde, kitosan yoğun olarak kullanılmaktadır. Kitosan, gaz tutma ve boyaların veya ağır metal iyonlarının giderimi gibi adsorpsiyonla ilgili çeşitli uygulamalar için oldukça ilgi çekicidir (Liu vd., 2021). Kabuklular ve böceklerden elde edilen kitinin deasetilasyonundan üretilen bir amino polisakkarittir. Kitosan, d-glukozamin ve N-asetil-d-glukozamin tarafından oluşturulan doğrusal bir polimerdir. Bu doğal polimerin moleküler ağırlığı 10.000 ile 1 milyon Dalton arasında değişmektedir. Moleküler yapısı, polimerin stabilitesini belirleyen moleküller arası hidrojen bağları oluşturan bir amino grubu

ve iki hidroksil grubu içerir. Kitosan, pH' ı 6,3' ten düşük olan seyreltik asit çözeltiler içerisinde çözünürken, su, alkali çözeltiler ve organik çözücüler içerisinde çözünmez (Sánchez-Machado vd., 2019).

2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorban ile adsorbat arasındaki tutunmada etkin olan faktörlere bağlı olarak, adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak 3' e ayrılır.

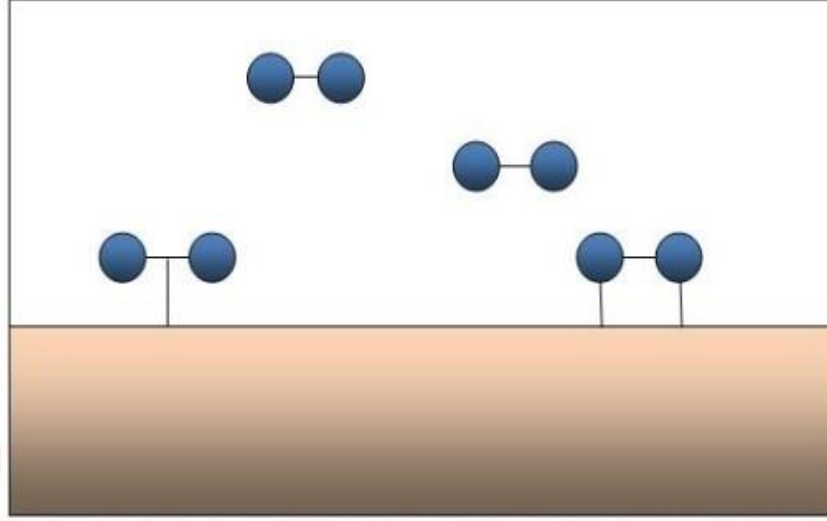
Fiziksel adsorpsiyonda, moleküller arası kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkilidir. Burada, adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir ve seçici değildir. Zayıf moleküller arası çekim söz konusudur. Bu nedenle, adsorbat moleküllerinin yapısında değişiklik olmaz. Adsorbat adsorbandan kolaylıkla ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon olayı Şekil 2.2' de gösterilmiştir (Hu ve Xu, 2020: 171).



Şekil 2.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Kaynak: (Gönül, 2017: 15)

Kimyasal adsorpsiyon diğer adıyla *kemisorpsiyon*, kovalent veya iyonik bir bağ oluşturmak için adsorban ve adsorbat yüzeyi arasındaki elektronların önemli ölçüde paylaşılmasıyla meydana gelir. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorbat, valans bağları ile adsorbanın yüzeyinde adsorbe edildiğinden, tek tabaka oluştururlar (Şekil 2.3) (Kwon vd., 2011: 300).



Şekil 2.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kaynak: (Gönül, 2017: 16)

Değişim adsorpsiyonu ise; yüklü adsorbat ile yüklü yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle, adsorbatın adsorban yüzeyine tutunmasıyla gerçekleşir. Adsorban ve adsorbat arasındaki çekimin sağlanabilmesi için zıt yüklere sahip olmaları gerekir (Erkılıç, 2021; Karakaş, 2019: 15).

2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler pH, adsorban ve adsorbatın özellikleri, zaman ve sıcaklık şeklinde sıralanabilir.

pH: Çözelti pH' ı, adsorbanların yüzey yükünü ve çözeltide bulunan asidik ve bazik bileşenlerin iyonizasyon derecesini düzenleyerek adsorpsiyonu etkiler. Genel olarak, ilk pH değeri, adsorban yüzeyi ve boyanın kimyasına bağlı olarak boyaların alımını değiştirebilir. Hidrojen ve hidroksil iyonları oldukça güçlü bir şekilde adsorbe edilir, böylece adsorbanın aktif bölgelerinde fonksiyonel grupların ayrışması ile adsorpsiyon sürecini etkiler ve ardından reaksiyon kinetiğinde ve denge özelliklerinde bir kaymaya yol açar (Foo ve Hameed, 2010: 262).

Adsorban Özellikleri: Adsorbanların yüksek gözeneklilik, geniş aktif yüzey, ekonomiklik, kolay elde edilme gibi özelliklere sahip olması beklenir (Demir ve Yalçın, 2014: 70; Koçkaya, 2016: 8). Yüksek gözenekliliğe ve geniş aktif yüzeye sahip bir adsorban ile, adsorbat tutunma miktarı artarak adsorpsiyon etkinliği artıracığından adsorbanlar için aranan özelliklerdir.

Adsorbat Özellikleri: Adsorbatın iyon yükü ve çözünürlüğü, bir adsorpsiyon işlemi için büyük öneme sahiptir. Adsorbatın iyonik yükü, adsorbana da bağlı olarak, adsorpsiyon verimliliğini etkilemektedir (Koçkaya, 2016: 8). Adsorbatın çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar (Yaşar Eynur, 2016: 10). Adsorbatın, bulunduğu ortam ile etkileşimi de büyük önem taşır (Koçkaya, 2016: 8).

Zaman: Adsorbat ve adsorban arasındaki temas süresi, etkili ve ekonomik bir atık su arıtma prosesi tasarlamak için bir diğer önemli parametredir. Bir adsorpsiyon işlemi üzerinde çalışan reaktör, büyük ölçüde temas süresine bağlıdır. Adsorpsiyon prosesinin istikrarlı bir şekilde ilerlemesinden sonra, dengenin kurulduğu bir zamana ulaşılır. Bundan sonra, adsorpsiyon devam etmez ve optimize edilmiş koşullar altında sabit adsorpsiyon kapasitesi elde edilir (Zahid vd., 2020).

Sıcaklık: Sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerinde iki ana etkisi bulunmaktadır. Sıcaklığın artması çözelti viskozitesini azaltmaktadır. Bu nedenle, adsorbatın dış sınır tabakasında ve adsorbanın iç gözeneklerinde difüzyon hızı artar. Ayrıca, bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesi sıcaklık değişimi ile değişecektir. Adsorpsiyon dengesinin genellikle sıcaklıktaki artışla azaldığı bilinmektedir. Bu durum, adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu gösterir. Sıcaklığın artması ile boyar madde moleküllerinin çözünürlüğü artar. Bu nedenle çözünen ve çözücü arasındaki etkileşim kuvvetlerini çözünen ve adsorbandan daha güçlendirir. Bu şekilde adsorpsiyon işlemlerini engeller (Foo ve Hameed, 2010: 264).

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, maddelerin katı üzerinde adsorpsiyonunu anlamak için etkili bir yöntemdir. Katı, sabit sıcaklıkta bir çözelti ile temas ettiğinde ve denge konsantrasyonuna ulaştığında, birim kütle katı üzerine adsorbe edilen madde miktarına karşı madde konsantrasyonunu gösteren bir grafikdir (Nakama, 2017). Adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- *Langmuir adsorpsiyon izotermi*, adsorbat ve adsorpsiyon sistemi arasındaki dengeyi tanımlamak için kullanılır. Burada, adsorbat adsorpsiyonunun birim bağıl basıncına ulaştığında veya bu basınçtan önce tek moleküler katmanla sınırlandırılması söz konusudur. Genellikle adsorban ve adsorbat arasında iyonik veya kovalent kimyasal bağlar oluştuğunda kimyasal adsorpsiyon sürecini tanımlamak için uygun olsa da, denkleme orta derecede düşük kapsama sahip birçok sistemde uyulur ve tanımlamak için kolayca genişletilebilir. Langmuir

adsorpsiyon izotermi, tek bir molekül tek bir yüzey bölgesini işgal ettiğinde bitişik adsorbe edilen moleküller arasında yanıl etkileşim olmadığı varsayılarak yüzeyi homojen olarak tanımlar. Langmuir denkleminin lineer olmayan (Eşitlik 2.1) ve lineer hali (Eşitlik 2.2) aşağıda verildiği gibi ifade edilebilir (Liu vd., 2019):

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad (2.2)$$

Burada; q_e , adsorbat fazının denge adsorban konsantrasyonudur (mg L^{-1}), C_e adsorbat denge sulu faz konsantrasyonudur (mg L^{-1}), Q^0 , tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}), b , serbest adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir ve adsorbanın yarı doygunluğuna ulaşıldığı konsantrasyonun tersidir (Liu vd., 2019).

- *Freundlich izoterm modeli*, çok çeşitli adsorpsiyon deneylerine dayanan, heterojen sistemleri tanımlamak için yaygın olarak kullanılan ampirik bir denklemdir (Wang 2018:11). Bir Freundlich adsorpsiyon izoterminde, adsorbat, adsorbanın yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturur (Singh, 2016). Bu ampirik model Eşitlik 2.3' teki gibi ifade edilebilir (Wang 2018:11):

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

Yukarıdaki denklem düzenlenerek Eşitlik 2.4 elde edilir:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

Burada, Q_e denge adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), K_F Freundlich sabiti, n adsorpsiyon şiddetini ifade eder (Wang 2018:11).

- *Brunauer, Emmet, Teller (B.E.T.) izoterm modeli*, çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için kullanılır. BET izotermi Eşitlik 2.5 ile ifade edilir (Yıldız, 2010: 6):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.5)$$

Burada; P_0 , adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı (atm), V , adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi (L), V_m , adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri (L), C ise bir sabittir (Yıldız, 2010: 6).

- *Temkin izotermi*, aşırı düşük ve çok yüksek konsantrasyonu göz ardı ederken doğrusal bir şekilde azalan adsorpsiyon ısısını varsaymaktadır. Temkin izotermi Eşitlik 2.6 ile ifade edilir (Inyinbor vd., 2016: 17):

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (2.6)$$

Burada; B, adsorpsiyon ısısıyla ilgili bir sabit olarak (Eşitlik 2.7);

$$B = RT/b \quad (2.7)$$

ifadesi ile tanımlanır. b Temkin sabiti (J/mol), ve A Temkin izoterm sabitidir (L/g) (Inyinbor vd., 2016: 17).

- *Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli*, adsorban boyutunun mikro gözenek boyutuyla karşılaştırılabilir olduğunu ve belirli bir adsorbat-adsorban kombinasyonu için adsorpsiyon denge ilişkisinin, adsorpsiyon potansiyeli (ϵ) kullanılarak sıcaklıktan bağımsız olarak ifade edilebileceğini kabul eder. D-R izoterm modeli Eşitlik 2.8 ile ifade edilir (Piccin vd., 2011: 298):

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.8)$$

Dubinin-Radushkevich izotermi, karakteristik eğri için Gauss tipi bir dağılım olduğunu varsaymaktadır. D-R izoterm modeli Eşitlik 2.9 ile açıklanabilir (Piccin vd., 2011: 298):

$$\ln q_e = \ln q_s - B \epsilon^2 \quad (2.9)$$

Burada q_s , D-R sabiti (mol g^{-1}), B, yığın çözeltiden katı yüzeye transfer anında adsorbat molekülü başına ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi E' yi (kJ mol^{-1}) verir. E Eşitlik 2.10 ile hesaplanabilir (Piccin vd., 2011: 298):

$$E = \frac{1}{(2B)^{1/2}} \quad (2.10)$$

2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, sabit bir basınç veya konsantrasyonda zamanla adsorpsiyonun ölçüsüdür ve gözeneklerdeki adsorbat difüzyonunu ölçmek için kullanılır (Saha ve Grappe, 2017). Bu davranışı tanımlayan matematiksel modeller vardır (Shah vd., 2021). Kinetik modeller, adsorpsiyon yolları ve ilgili olası mekanizma hakkında bilgi verebilir. Bu aynı zamanda prosesin gelişimi ve adsorpsiyon sistemi tasarımı için de önemli bir veridir (Sahoo ve Prelot, 2020). Adsorpsiyon kinetik modelleri genellikle adsorpsiyon reaksiyon modelleri

ve adsorpsiyon difüzyon modelleri olarak sınıflandırılır. Adsorpsiyon reaksiyon modelleri, kimyasal reaksiyon kinetik modellerine dayanır ve tüm adsorpsiyon sürecini bir bütün olarak alır. Adsorpsiyon difüzyon modelleri, adsorpsiyon sırasında meydana gelen üç farklı adıma bağlıdır. Bunlardan ilki, adsorban partikülünü çevreleyen sıvı film boyunca gerçekleşen dış veya film difüzyonudur. İkincisi, partikül yüzeyinden iç kısma doğru gerçekleşen iç veya partikül içi difüzyondur. Üçüncüsü ise, aktif bölgeler ve adsorbat arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon gerçekleştiği kütle hareketidir (Shah vd., 2021).

Adsorpsiyon kinetik modellerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır:

- *Lagergren hız denklemi olarak da bilinen yalancı birinci derece kinetik modelde*, denge adsorpsiyon süresinde adsorbanlar üzerinde adsorbe edilen adsorbat moleküllerinin miktarı ile belirli bir süre arasındaki fark, adsorpsiyon prosesinin hızı ile belirlenir (Pooresmaeil ve Namazi, 2020). Yalancı birinci derece kinetik model Eşitlik 2.11' deki gibi ifade edilir (Okuş, 2018):

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.11)$$

Burada; q_e , denge anında katı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g), qt , t anında katı tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 , birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}), t ise süre (dk)' dır (Okuş, 2018).

- *Yalancı ikinci derecede kinetik model*, hız sınırlayıcı adımın kemisorpsiyon olduğu varsayımına dayanır. Bu durumda, adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonuna değil adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır. Yalancı ikinci derecede kinetik model Eşitlik 2.12' deki gibi ifade edilebilir (Sahoo ve Prelot, 2020):

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.12)$$

Burada; k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir.

- *Partikül içi difüzyon modeli*, 1962' de Weber ve Morris tarafından sunulmuştur ve adsorpsiyonda difüzyonun etkisini ortaya koymaktadır (Benek, 2022; Wu vd., 2009: 1). Partikül içi difüzyon modeli Eşitlik 2.13' teki gibi ifade edilebilir (Benek, 2022):

$$qt = k_p t^{0.5} + C \quad (2.13)$$

Burada; k_p partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg \ g^{-1} \ dk^{-1/2}$) ve C sınır tabaka kalınlığını ifade etmektedir (Benek, 2022).

Model üç farklı biçimde uygulanmaktadır (Wu vd., 2009: 1):

- $qt - t^{0.5}$ grafiği karşı çizilir ve orijinden geçecek düz bir çizgi beklenir.
- $qt - t^{0.5}$ grafiğindeki iki veya üç aşamalı çoklu doğrusallık dikkate alınır. Burada, ilk aşama, dış yüzey adsorpsiyonu olarak da bilinen anlık adsorpsiyon aşamasıdır. İkinci aşamada, partikül içi difüzyonun kontrol edildiği kademeli adsorpsiyon söz konusudur. Üçüncü aşama, çözünen maddenin yavaş yavaş daha büyük gözeneklerden mikro gözeneklere doğru hareket ederek yavaş bir adsorpsiyon hızına neden olduğu son denge aşamasıdır.
- qt , düz bir çizgi elde etmek için $t^{0.5}$ e karşı çizilir. Çizginin orijinden geçmesi gerekmez; bir kesim noktası yer alır. Literatürde bildirilen neredeyse tüm kesimler pozitifdir, bu da hızlı adsorpsiyonun kısa bir süre içinde gerçekleştiğini gösterir (Wu vd., 2009: 1).

• *Elovich kinetik model*, 1939' da sunulmuştur. Kimyasal adsorpsiyon prosesleri ile ilgilidir ve heterojen adsorpsiyon yüzeyine sahip sistemler için uygundur (Wu vd., 2009: 366). Elovich kinetik modeli Eşitlik 2.14' teki gibi ifade edilir (Erkurt ve Balcı, 2015: 264):

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.14)$$

Burada; α , adsorpsiyon hızı (mg/g.min), β (g/mg) kimyasal adsorpsiyon/desorpsiyonda aktivasyon enerjisi ve yüzeyi kapsama ilgili sabittir (Erkurt ve Balcı, 2015: 264).

2.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon deneyleri için termodinamik değerlendirmeler, bu tür işlemlerin kendiliğindenliğini ve uygulanabilirliğini belirlemek için gereklidir. Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı bir proses olduğundan, adsorpsiyon proseslerinin termodinamik parametreleri kolaylıkla belirlenebilir (Ebelegi vd., 2020: 167). Adsorpsiyonun termodinamik açıdan değerlendirilmesi için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH° , kJ/mol), Gibbs serbest enerjisi (ΔG° , kJ/mol) ve adsorpsiyon entropisindeki (ΔS° , kJ/mol K) değişimler gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi gerekir (Çufadar, 2020). ΔH^0 , sistem ekstra iş yapmadığında sabit basınçta ısı olarak verilen enerji olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon çalışmasında entalpi değişimi, adsorpsiyon proseslerinin doğası ve mekanizması hakkında fikir verir. ΔG^0 , adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğindenliğini ve uygulanabilirliğini değerlendirmek için kullanılır. Negatif bir ΔG^0 değeri spontane prosesi doğrularken, pozitif ΔG^0 değeri spontane olmayan bir prosesin göstergesidir. Bir adsorpsiyon işlemi sırasında entropideki değişim söz konusu olduğunda, pozitif ΔS^0 , adsorbanın adsorbata olan afinitesini gösterirken aynı zamanda, adsorban ve

adsorbatta bazı yapısal değişikliklerle birlikte katı/sıvı ara yüzeyinde artan rasgeleliği önerir (Ebelegi vd., 2020: 167).

Termodinamik eşitlikler Eşitlik 2.15, 2.16, 2.17 ve 2.18' de verilmiştir (Kabadayı, 2018: 26):

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \quad (2.15)$$

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.16)$$

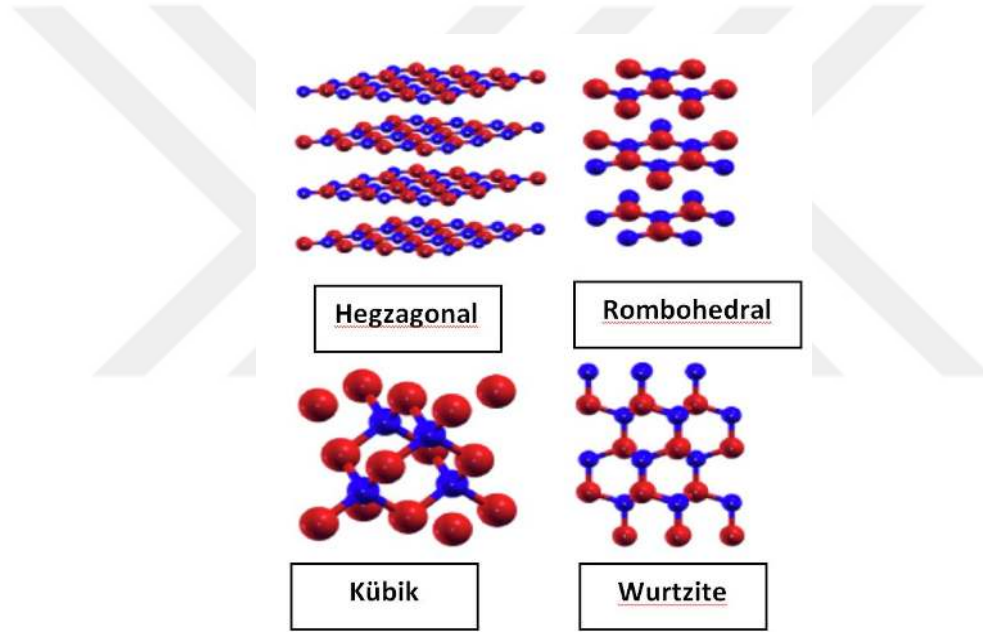
$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.17)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.18)$$

Burada; T, mutlak sıcaklık (K), R, gaz sabiti (8,314 J/mol K), K_C, denge sabiti (mg/L), C_a adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L), C_e çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)' dir (Kabadayı, 2018: 26-27).

3. HEGZAGONAL BOR NİTRÜR

Bor nitür (BN), havacılıktan ilaca kadar birçok uygulama alanıyla son zamanlarda en dikkat çeken inorganik malzemelerindendir (Roy vd., 2021). BN' ler doğal olarak bulunmaz ve eşit sayıda bor (B) ve azottan (N) sentetik olarak üretilirler. İlk olarak Balmain 1842'de, borik asit (H_3BO_3) ve potasyum siyanür (KCN) kullanarak sentezlemiştir (Sharma vd., 2020: 4). İzoelektronik ve karbona izoyapısal olan kimyasal bir bileşiktir. BN, karbona benzer şekilde, amorf ve kristal formlarda üretilir (Bhimanapati vd., 2016). Tipik olarak, sp^2 hibritleşmiş B-N bağlarını içeren yoğun bir faza sahip grafit benzeri hegzagonal/rombohedral BN' ler ve sp^3 hibritleşmiş bağları içeren düşük yoğunluklu fazlara sahip wurtzite BN/elmas benzeri kübik BN' ler dahil olmak üzere dört farklı kristal BN türü mevcuttur (Şekil 3.1) (Park vd., 2022: 4).

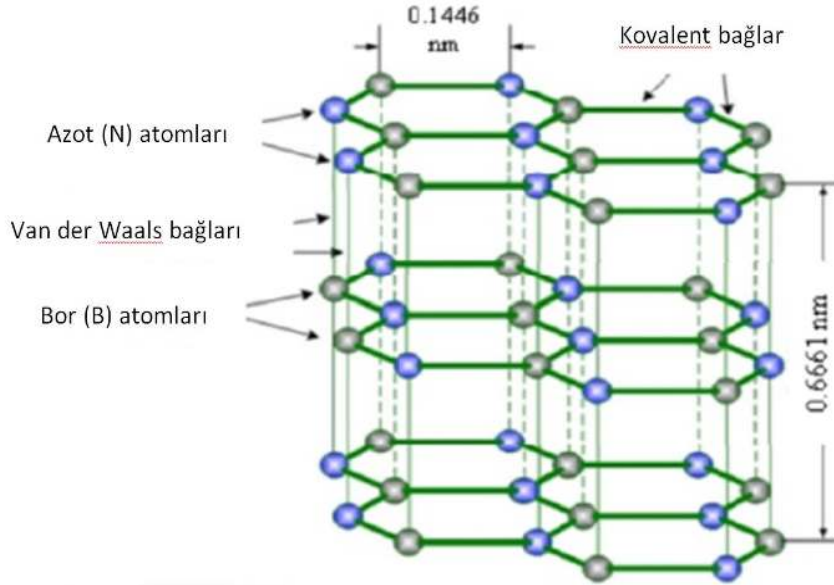


Şekil 3.1. Bor Nitürün Yapısal Modelleri

Kaynak: (Park vd., 2022: 2)

BN' nin yüksek mekanik rijitlik, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, elektrik yalıtımı ve çok düşük sürtünme katsayısı gibi olağanüstü özellikleri, çeşitli birçok uygulamanın gelişimini sağlamıştır. Farklı uygulamaları, yüksek sıcaklıkta seramikler ve yalıtkanlar, vakum altında ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilen yağlayıcılar ve yapıştırıcılar, dolgu maddeleri, korozyona dayanıklı boyalar ve kaplamalar, kozmetikler malzemeleri, jeotermal ve nükleer reaktörler için nötron dedektörleri, su arıtma şeklinde sıralanabilir (Roy vd., 2021).

BN' nin en yaygın kararlı formu olan hegzagonal bor nitrür (hBN), katmanlı bir yapıdadır. Her bir katmanda güçlü kovalent bağlarla bor ve nitrojen atomları düzlemde bağlanır ve her katman van der Waals kuvvetleri varlığında bir arada bulunur (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. hBN' nin yapısının şematik gösterimi

Kaynak: (Majety vd., 2012:607)

Grafit, karbon nanotüpler, fullerener ve diğer karbon malzemelerin temel birimini oluşturan tek bir grafit levha tabakası olan *grafen*, sp^2 hibritleştirilmiş karbon atomları tarafından düzenlenmiş petek halinde kristaller içerir ve altıgen geometri, grafen yapıyı oldukça kararlı kılar (Wang vd., 2017). "Beyaz grafen" olarak da adlandırılan hBN, grafenin inorganik analogudur. Tek bir hBN katmanı, bağlı her bir çift karbon atomunun bir boron-nitrit çifti ile değiştirildiği, izoelektronik özellik sağlayan altıgen omurgaya sahip bir grafen tabakasına çok benzer (Hod, 2012:1360). Böylelikle, grafen kafes yapısına benzer katmanlı bir yapıya ve benzer özelliklere sahip hBN, iki boyutlu bir düzlemde B atomları ve N atomları tarafından dönüşümlü olarak düzenlenmiş, petek yapısı gösteren bir kafestir (Wang vd., 2017). Grafenden % 1,8 daha uzun kafes sabitine sahiptir (de Parga ve Miranda, 2021). B–N bağ uzunluğu, sp^2 hibridizasyonu ile oluşan $1,45^\circ A'$ dır. Grafenin ara katman aralığı 0,335 nm ve h-BN' nin ara katman aralığı grafitten biraz daha az ve 0,333 nm' dir (Wang vd., 2017).

En boy oranı küçük olan tek bir hBN katmanı, tipik olarak bir BN nanosheet (BNNS) olarak adlandırılır. Tipik genişliklerin < 50 nm olacağı daha yüksek en boy oranlı malzemeler BN nanoribbons (BNNR) olarak adlandırılır (Bhimanapati vd., 2016). BN' nin farklı

morfolojilerinin yapısal özellikleri, yolu optik mikroskopi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi gibi karakterizasyon teknikleriyle ayırt edilebilir (Roy vd., 2021).

hBN' nin fiziksel formu, grafit benzer beyaz kaygan bir tozudur. Ticari olarak temin edilebilen hBN' nin tanecik boyutu, yüzlerce nanometreden onlarca mikrona kadar değişir (Bhimanapati vd., 2016).

Olağanüstü fizikokimyasal ve mekanik özellikleriyle tanınan hBN, çok sayıda uygulamaya uygun ilginç dielektrik, mekanik ve termal özelliklere sahiptir. B ve N arasındaki güçlü afinite, h-BN' yi anizotropik, mekanik olarak sağlam ve termal olarak yalıtkan yapar (Roy vd., 2021). Böyle güçlü kovalent bağ nedeniyle, BN allotropları, özellikle hBN ve bor nitrürün kübik fazı, yüksek termal ve kimyasal kararlılık sergiler. hBN, havada 1000°C' nin üzerindeki, vakumda 1400°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ve inert bir atmosferde 2850°C' ye kadar olan sıcaklıklarda bozulmadan kararlıdır (Bhimanapati vd., 2016; Roy vd., 2021).

hBN, çok çeşitli asitler, çözücüler ve oksitleyicilerde kimyasal olarak inerttir (Bhimanapati vd., 2016). Yalnızca alkali erimiş tuzlarda ve nitrürlerde çözünür ve böylece h-BN tehlikeli ve aşındırıcı ortamlardaki kaplamalar gibi korozyonla ilgili uygulamalar için ideal hale gelir. İnertlik, h-BN' ye biyolojik olarak uyumluluk sağlar (Roy vd., 2021).

hBN'nin çeşitli uygulamaları, enerji depolama, fotonik, 2D cihazlar için substratlar, termal, korozyon önleyici ve kimyasal koruma, biyomedikal ve diğer çeşitli ticari uygulamalara kadar uzanır (Roy vd., 2021)

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Nga ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, nano boyutlu magnezyum oksit (MgO) ve kitosan ile, kurutma ile solvent dökümü yoluyla, üstün adsorpsiyon kapasitesine ve düşük temas süresine sahip bir adsorban sentezleyerek, Reaktif Blue 19 giderimi için kullanmışlardır. Sentezlenen adsorban karakterize edilmiş ve adsorpsiyona etki eden parametreler çalışılmıştır. Adsorpsiyonun temas süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Adsorbanın 18, 28 ve 38 °C' de sırasıyla 408,16, 485,43 ve 512,82 mg/g adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği görülmüştür. Adsorpsiyon, Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci derecede kinetik modelle uygun bulunmuştur. Termodinamik veriler adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir (Nga vd., 2020).

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, amaranth boyanın gideriminde kullanılmak üzere, manyetik kitosan mısır samanı biyokömürü hazırlamışlardır. Çalışma kapsamında, kitosanı Schiff bazı reaksiyonu ile yükledikten sonra, manyetik kitosan biyokömürü, kimyasal çökeltme ile manyetize etmişlerdir. Hazırlanan malzeme, karakterize edilmiş ve adsorpsiyon prosesi temas süresi, pH ve başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek optimize edilmiştir. Zeta potansiyeline göre, malzeme yüzeyinin anyonik amaranth boyanın adsorpsiyonu için elverişli olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin yalancı birinci derecede kinetik model ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumlu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 404,18 mg/g olduğu bulunmuştur. Sentezlenen malzeme ile amaranth boyanın giderim yüzdesi % 94,5 - 98,6 olarak belirlenmiştir (Wang vd., 2022)

Zhao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, katyonik ve anyonik karakterli Acid Blue-113 ve Rhodamine B boyar maddelerinin giderimini yapmak için, asetik asit/su/dioksan karışık çözücülerde liyofilizasyon kullanılarak kitosan ile elektrospun sodyum aljinat nanofiberin birleştirilmesiyle amfoterik kompozit bir sünger sentezlemişlerdir. Sentezlenen süngerin karakterizasyonu yapılmış ve adsorpsiyon prosesine ait pH etkisi, kinetik, denge izotermi ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır. Pozitif ve negatif yüklü fonksiyonel gruplara sahip kompozit sünger ile, Acid Blue-113 ve Rhodamine B için optimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $926,2 \pm 25,7$ ve $695,4 \pm 17,0$ mg/g bulunmuştur. Prosesin, yalancı ikinci derece kinetik model ve Langmuir izoterm modeline uyduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmiştir. Kitosan/elektrospun sodyum aljinat nanofiber kompozit süngerin karışık atık su arıtımı için potansiyel gösterdiği belirtilmiştir (Zhao vd., 2022).

Saeed ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, adsorpsiyonunda kullanmak üzere, solvotermal yöntem kullanarak, kitosan ile demir metal-organik çerçeve kompoziti sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompozit (CS/MOF-235), MOF-235 ve kitosan metilen mavisi ve metil turuncu boyar maddelerinin giderimi için kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri CS/MOF-235, MOF-235 ve kitosan için sırasıyla 2857–2326 mg/g, 357–236 mg/g ve 209–171 mg/g bulunmuştur. Kompozitin boyalar için adsorpsiyon seçiciliği metil turuncu için metilen mavisinden daha büyük bulunmuştur. Ayrıca, her iki boya için de geri dönüştürülebilirlik çalışmaları, kompozitin adsorpsiyon verimliliğinin, 5 döngüden sonra bile % 80-90 arasında olduğunu göstermiştir. Boya giderme için daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, desorpsiyon verimlilikleri ve kısa denge süresinin, malzemenin endüstriyel önemini arttırdığı vurgulanmıştır (Saeed vd., 2022).

Han ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, metil turuncu ve Congo red boyar maddelerini uzaklaştırmak için çeşitli miktarlarda fitik asit içeren bir dizi karboksimetil kitosan/fitik asit (CMCS-PA) kompozit hidrojelleri hazırlanmıştır. CMCS-PA'nın optimal adsorpsiyon koşulları, pH ve moleküllerin oranı şeklinde farklı adsorpsiyon faktörleri değiştirilerek elde edilmiştir. CMCS-PA (3:1) oranında ve pH=7' de yapılan deney sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesileri elde edilmiş ve metil turuncu için 13,62 mg/g ve Congo red için 8,49 mg/g olarak bulunmuştur. Hidrojelin adsorpsiyon için yeniden kullanılabilirliği ve stabilitesi de gösterilmiştir. Bu çalışma ile, kolay bir in-situ polimerizasyon yöntemi ile, yüksek performanslı ve düşük maliyetli adsorbanların sentezlenebileceği vurgulanmıştır (Han vd., 2021).

Akhtar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, adsorban olarak kitosan dolgulu buğday kabuğu ve pirinç kabuğu hazırlayarak Reaktif Red 195 gideriminde kullanmışlardır. Yapılan çalışmada, adsorban miktarı, süre, sıcaklık ve boya konsantrasyonu parametreleri çalışılmıştır. Yüzde giderim değerleri, kitosan-pirinç kabuğu ve kitosan -buğday kabuğu için sırasıyla yaklaşık % 83 ve % 79 olarak bulunmuştur. Denge adsorpsiyon izotermine, Freundlich ve Dubinin-Redushkevich izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür. Hazırlanan adsorbanların reaktif boyaların giderimi için etkili ve çevre dostu olduğu vurgulanmıştır (Akhtar vd., 2012).

Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kitosan ve atık ambalaj polistiren köpük ile Congo red ve Reactive red 24 giderimi için bir adsorban sentezlenmiştir. Adsorpsiyon parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerle Congo red ve Reactive red 24 giderimi için yüksek giderimler ve adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği ve

adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 1081,1 ve 1107,5 mg/g olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesine ait kinetik çalışmalar yalancı ikinci derece modelle uyumluluk göstermiştir. Adsorpsiyonların kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. 6 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra, iki boyanın uzaklaştırma oranının % 90' ın üzerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca, metil mavisi ve metil turuncu için de başarılı adsorpsiyonların gerçekleştirildiği belirtilmiştir. (Liu vd., 2021).

Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, bakır iyonunun (Cu^{2+}) adsorpsiyonunda kullanmak üzere gözenekli hBN nano tabakaları sentezlemişlerdir. Amonyak atmosferinde, borik asit ve melamin kullanarak iki aşamalı bir kavurma işlemi ile hBN nano tabakaları sentezlemişlerdir. Elde edilen hBN nano tabakalarının $321 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanı ve geniş gözenek boyutu aralığı gösterdiği belirlenmiştir. Bu şekilde, Cu^{2+} gideriminde 819 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Ek olarak, Fe^{3+} , Cr^{3+} and Ni^{2+} içeren karışık metal çözeltisi için de adsorpsiyon işlemi uygulandığında 807 mg/g olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmüştür. Buna göre; sentezlenen hBN nano tabakalarının yüksek gözeneklilik ve adsorplama yeteneği ile iyi bir giderim sağladığı belirlenmiştir (Zhang vd., 2018).

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir sıvı faz yöntemi ile adsorpsiyon seçiciliğine sahip hBN kısa fiberleri sentezlemişlerdir. h-BN kısa fiberlerinin morfolojisi ve bileşimi araştırılmış, seçici adsorpsiyonu ve yeniden kullanılabilirliği de incelenmiştir. h-BN fiberlerinin maksimum spesifik yüzey alanı $1144 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek boyutları 1,72 nm ve 3,78 nm olarak bulunmuştur. hBN kısa fiberlerinin metilen mavisini maksimum adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 95,413 ve $494,5 \text{ mg/g}$ olarak belirlenmiştir. hBN kısa fiberleri, metilen mavisi ve Cu^{2+} nin karışık bir çözeltisinden metilen mavisini hızla adsorbe ettiği görülmüştür. Ayrıca, 5 kez adsorpsiyondan sonra, h-BN fiberlerinin metilen mavisine adsorpsiyon oranının hala % 90' dan büyük olduğu belirlenmiştir. Çalışmada sentezlenen hBN kısa fiberlerinin, atık sulardan kirliliklerin seçici uzaklaştırılmasında kullanılabileceği belirtilmiştir (Liu vd., 2019).

Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, şablon olarak bulk grafit karbon nitrür (g-C₃N₄) kullanılarak CO₂ adsorpsiyonu için yüksek spesifik yüzey alanına sahip gözenekli hBN nano tabakaları hazırlamışlardır. Sentezlenen nano tabakaların detaylı karakterizasyonu yapılmış ve adsorpsiyon prosesinin mekanizması araştırılmıştır. $212,620 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanı ile yüksek gözeneklilik göstermiştir. Gözenekli yapısına bağlı olarak mükemmel CO₂ adsorpsiyonu ile, optimal CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin, atmosfer

basıncı altında 25 °C'de 19,26 cm³/g' a ulaşabileceği belirtilmiştir. Elde edilen ürünlerin üretilebilirliğinin % 80' e ulaştığı ve böylece etkili bir endüstriyel üretimin gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır (Li vd., 2020).

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bor kaynağı olarak borik asit ve boraks kullanarak üre ve şablon olarak dodesiltrimetil amonyum klorür ile, farklı nitrürleme sıcaklıklarında, farklı mikro-morfolojili hBN tozları hazırlamışlardır. Şablon içeriği ve nitrürleme sıcaklığının hBN' nin mikro morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiş ve oluşum mekanizması analiz edilmiştir. Mikro-morfoloji, şablon yokken büyük bir organizasyon yapısı olarak kendini göstermiştir. h-BN tozunun mikro-morfolojisi şablonun eklenmesinden sonra şablon oranına bağlı olarak, homojen olmayan küresel, üniform küresel, kırı ş benzeri veya pasta benzeri şekillerinde gözlemlenmiştir. Bağlı basıncın artmasıyla gözeneklerin açıldığı ve adsorpsiyonun arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun, artan nitrürleme sıcaklığı ile kademeli olarak arttığı ve 675 °C'de nitrojen altında 276,02 cm³/g' da en yüksek olduğu belirlendi. Nitrürleme sıcaklığı 700 °C ile 725 °C arasında yükselmeye devam ettiğinde adsorpsiyonun azaldığı görüldü (Zhang vd., 2014).

Oh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, farklı sıcaklıklarda (750, 900 ve 1050 °C) üre ve borik asit karışımının pirolizi ile hBN' ler geliştirilmiş ve Cu(II) ve nikel iyonu (Ni(II))' nin tekli ve ikili adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan h-BN' ler karakterize edilmiş ve BET spesifik yüzey alanı 12-18 m²/g arasında olan mikroparçacık yapıları gözlemlenmiştir. pH, başlangıç Cu(II)/Ni(II) konsantrasyonu ve adsorban dozajı etkileri de incelenmiştir. 750°C' de hazırlanan hBN, diğer sıcaklıklarda hazırlananlara kıyasla, hem Cu(II) hem de Ni(II) için sırasıyla 200 ve 95 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Cu(II) ve Ni(II)'nin ikili adsorpsiyonu için 750°C' de hazırlanan h-BN' nin Ni(II) ile karşılaştırıldığında Cu(II) için daha yüksek adsorpsiyon afinitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Hazırlanan h-BN' nin sulu sistemde verimli ağır metal giderimi için umut verici bir adsorban olduğu belirtilmiştir (Oh vd., 2019).

Usman ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, hBN-manyetit (Fe₃O₄) nanokompozitleri, Callistemon citrinus kullanılarak insitu birlikte çökeltme yoluyla hazırlanmış ve sulu çözeltiden krom +6 (Cr(VI)) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Sentezlenen kompozitler, XRD, enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) tekniği ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon prosesine ait başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, sıcaklık, pH, temas süresi parametreleri incelenmiştir. Elde

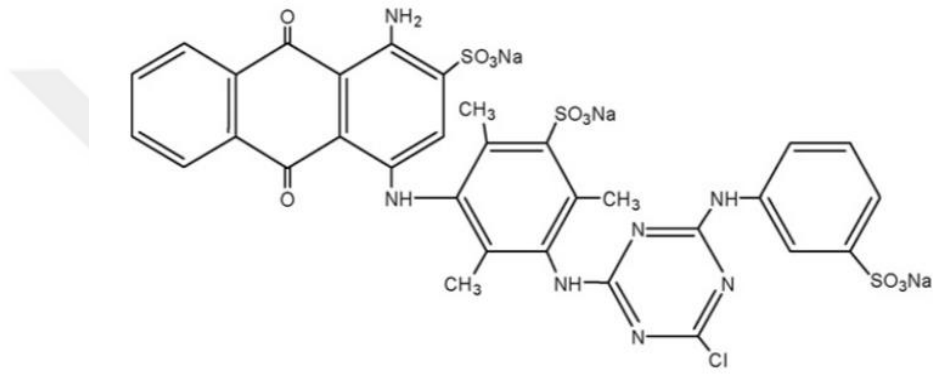
edilen sonuçlar, Cr(VI)' ün optimum verimli gideriminin 25 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda, 50 °C' lik çözelti sıcaklığında, 40 dk temas süresinde ve pH 3.0' da % 99,4 olduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derecede kinetik model ve denge çalışmaları Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli ile açıklanmıştır. Termodinamik incelemelerde adsorpsiyon işleminin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği gösterilmiştir. Desorpsiyon deneyleri, art arda 8 döngüye kadar yeniden kullanılabilen ve etkili bir şekilde geri dönüştürülebilen adsorbanın, maliyet açısından ve çeşitli pratik uygulamalar için uygun olduğunu göstermiştir (Usman vd., 2022).



5. MATERYAL VE METOT

5.1. Malzemeler

Kitosan ve hBN içeren kompozitlerin sentezinde kullanılan hBN (mikron boyutta) BORTEK' ten satın alınmıştır. Kitosan bölümümüzden temin edilmiştir. Sulu asetik asit çözeltisi Merck' ten alınmıştır. Glutaraldehit çözeltisi (%50) Fluka' dan satın alınmıştır. Boyar madde olarak Türkiye' deki bir tekstil boyası üretim fabrikasından temin edilen RB 49 boyar maddesi seçilmiştir. Sulu RB 49 çözeltilerinin pH' larının ayarlanması için 1, 2 ve 5 M' lik hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmıştır. RB 49 boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 5.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. RB 49 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı

5.2. Yöntem

5.2.1. Kompozit Sentezi

Hacimce % 5' lik asetik asit çözeltisi hazırlanarak, bu çözelti üzerine belirlenen miktarda kitosan tartılarak eklenmiş ve bu şekilde elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Karışmanın ardından karışıma, k/hBN kütle oranı olarak k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 olacak şekilde hBN eklenerek gece boyu karıştırılmıştır. Daha sonra, 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlanmış ve manyetik karıştırıcıda yavaş bir şekilde karışırken, hazırlanan kitosan ve hBN içeren karışımın tamamı damla damla NaOH çözeltisine eklenmiş ve bu şekilde gece boyunca karışmaya bırakılmıştır (Şekil 5.2).



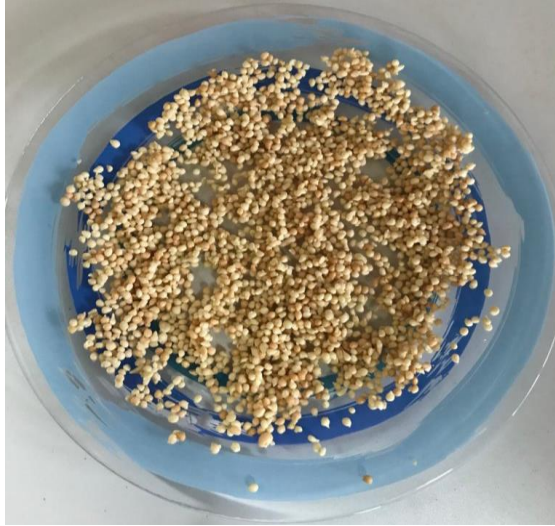
Şekil 5.2. Kitosan ve hBN İçeren Karışımın NaOH Çözeltisine Eklenmesi

Karışma tamamlandıktan sonra, elde edilen tanecikler nötr pH' a ulaşıncaya kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan tanecikler kütlece % 2,5' luk glutaraldehit - etil alkol çözeltisine eklenmiş ve çalkalamalı su banyosuna alınarak 15 saat 60 °C' de çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Çapraz Bağlanma Reaksiyonu

Reaksiyon tamamlandıktan sonra kompozitler distile su ile yıkanmış, ardından -80 °C' de 1 gece bekletilmiş ve daha sonra liyafilizatörde 24 saat kurutularak k/hBN kompozitler elde edilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Sentezlenen k/hBN Kompozitler

5.2.2. Sıfır Yük Noktası Tayini

k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 şeklinde farklı kütle oranlarında sentezlenen kompozitler için sıfır yük noktası tayini yapılmıştır. Sıfır yük noktasının belirlenmesinde, herhangi bir oranda sentezlenen kompozit için, 0,01 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan NaCl çözeltisinden 7 adet erlene 50' şer mL eklenmiş ve bu erlenlerdeki çözeltilerin pH' ları pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 ve 13 olacak şekilde ayarlanmıştır. Üzerlerine söz konusu kompozitlerden 0,025 g eklenmiştir. Bu şekilde, kompozitler, oda sıcaklığında 120 rpm çalkalama hızında 24 saat çalkalanmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda çözeltilerin pH' ları tekrar ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Benzer şekilde, farklı oranlarda sentezlenen diğer kompozitler için de aynı işlemler yinelenmiş ve ölçülen pH değerleri kaydedilmiştir.

5.2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon çalışmaları 50 mL'lik sentetik boyar madde çözeltileri ile yapılmıştır. Deneyler çalkamalı su banyosunda (Termal H11960), 200 rpm sabit çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi üzerine pH (pH 1 - 5), temas süresi (0 - 240 dk), adsorban dozajı (0,3 - 0,7 g/L), başlangıç RB 49 boyar madde konsantrasyonu (20 - 100 ppm) ve sıcaklık (25 - 45 °C) parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Sulu çözeltilerdeki RB 49 boyar madde konsantrasyonlarının belirlenmesi için, çözeltilerden belirli zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrofotometre (Perkin Elmer, Elmer Analyst 800) cihazı ile, alınan örneklerin absorbans okumaları yapılmıştır. Absorbans okumaları maksimum absorbansın görüldüğü 586 nm dalga boyunda yapılmıştır.

5.3. k/hBN Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen k/hBN kompozitlerinin yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Analizler için Zeiss Supra 40VP cihazı kullanılmıştır.

Kompozitlerde fonksiyonel grupların tayini için Perkin Elmer LR64912C cihazı ile Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır.

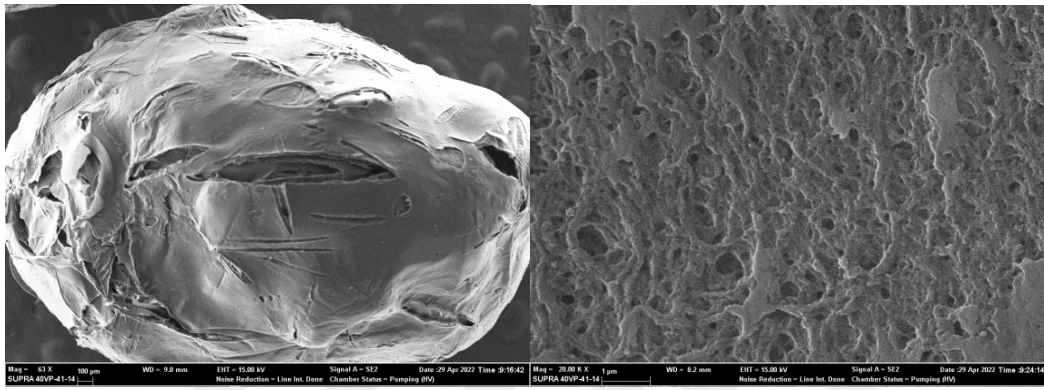


6. BULGULAR

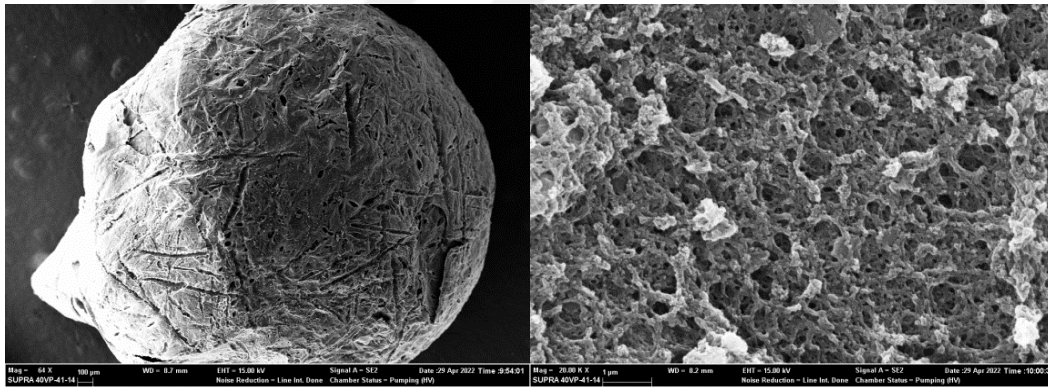
6.1. Karakterizasyon

6.1.1. SEM Analizi

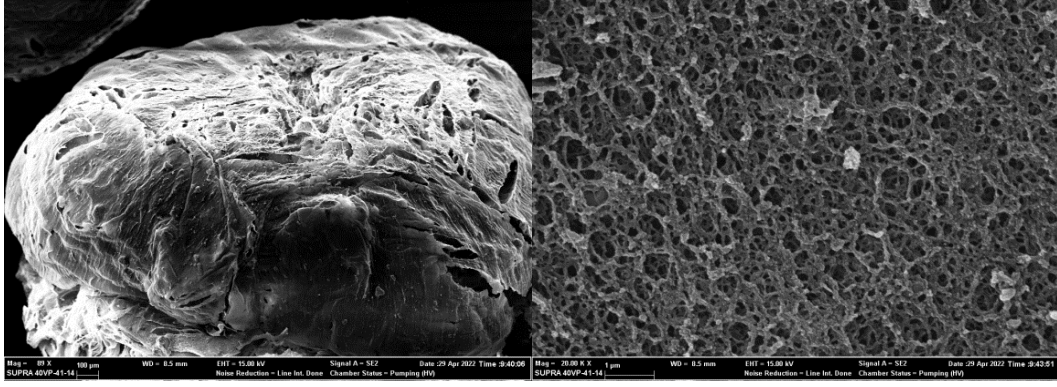
Bir yüzey olayı olan adsorpsiyon için, kitosan ve hBN kullanılarak adsorban olarak sentezlenen kompozitlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Sentezlenen k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin, bir kompozit tanesinin genel görünümü ve yüzey durumunu belirlemek amacıyla, farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 6.1' de verilmiştir.



(a)



(b)

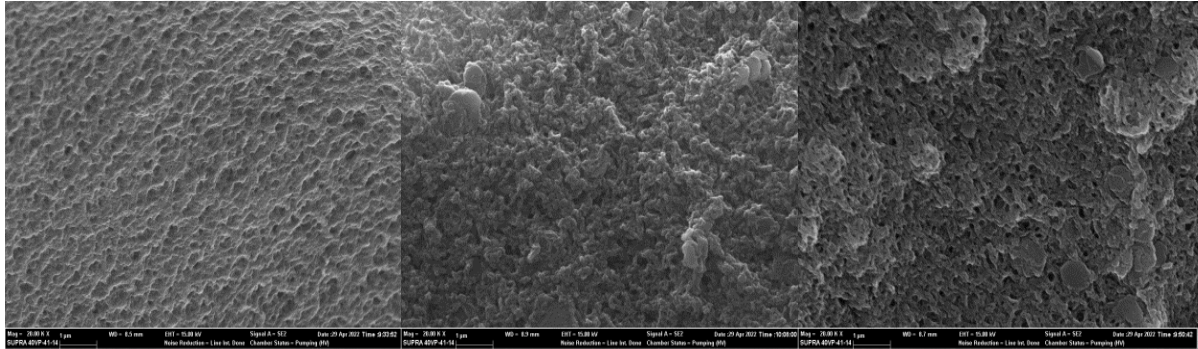


(c)

Şekil 6.1. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri

Şekil 6.1’ de yer alan, kompozit tanelerinin genel görünümüne ait düşük büyütme SEM görüntülerinde, kompozitlerin tanecik şeklinde, düzenli yapıda ve kararlı durumda olduğu görülmektedir. Ek olarak, yine Şekil 6.1’ deki yüksek büyütme SEM görüntülerinde verildiği gibi, kompozitlerin yüzeyinin gözenekli ve homojen durumda olduğu görülmektedir.

k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin adsorpsiyon sonrasına ait SEM analizi görüntüleri ise sırasıyla Şekil 6.2 (a), (b) ve (c)’ de yer almaktadır.



(a)

(b)

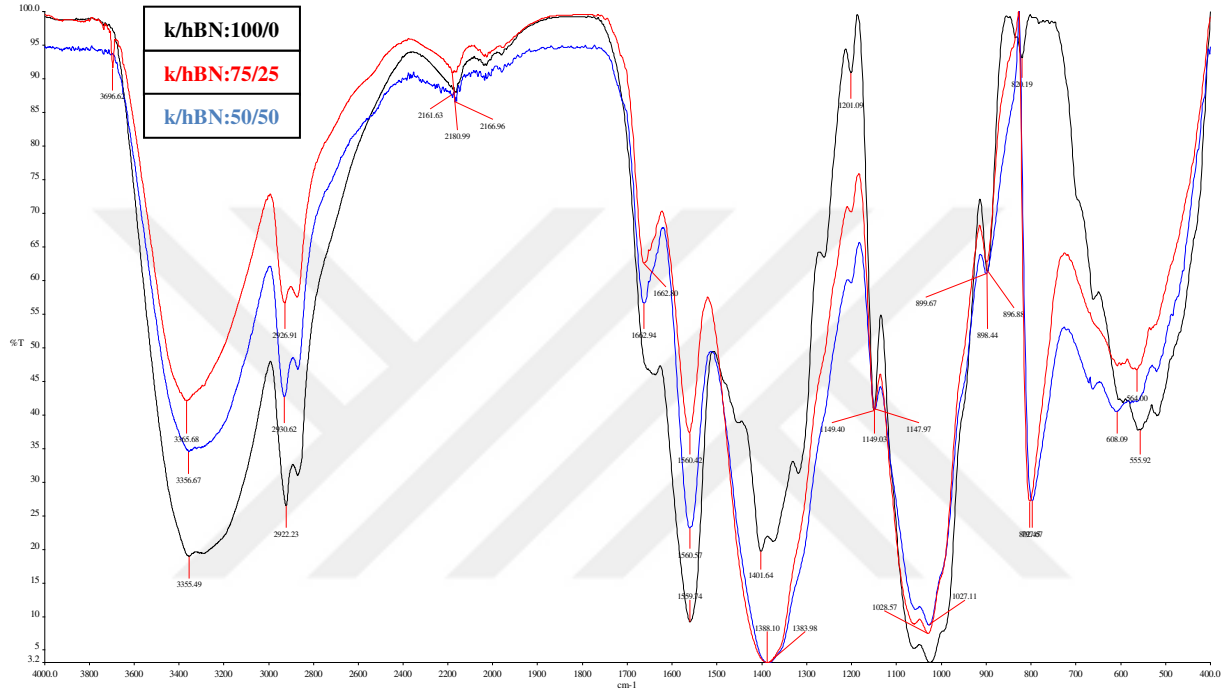
(c)

Şekil 6.2. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Adsorpsiyon Sonrası SEM Görüntüleri (20KX)

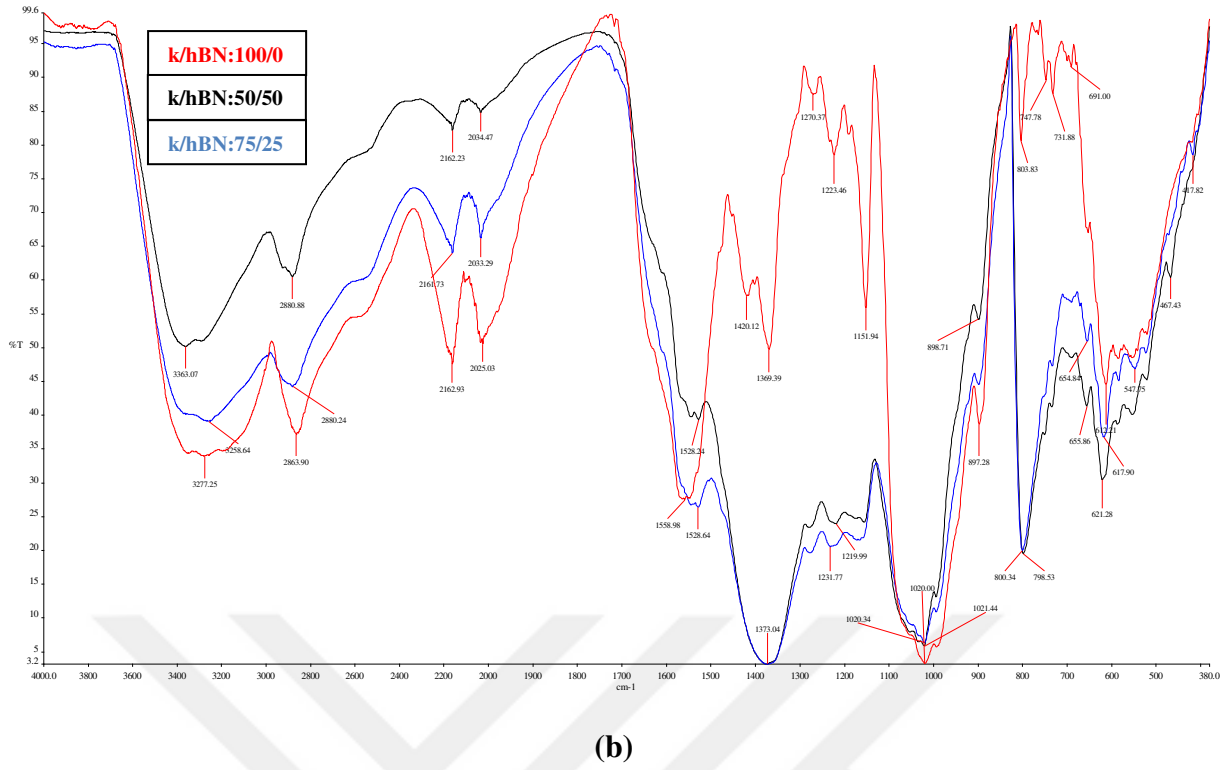
Şekil 6.2’ de yer alan SEM görüntülerinde, adsorpsiyon sonrası için, kompozitlerin homojen yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. Burada, her bir kompozite ait adsorpsiyon öncesi görüntülerde (Şekil 6.1) yer alan ve boş olarak görünen gözeneklerin büyük kısmının adsorpsiyon sonrasında kapandığı görülmektedir.

6.1.2. FTIR Analizi

Farklı bileşimlere sahip olacak şekilde sentezlenen k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin fonksiyonel grup tayini için FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri sonucunda elde edilen spektrum Şekil 6.3 (a)' da verilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon işleminden sonra kompozitlerin fonksiyonel gruplarındaki durumunun belirlenmesi amacıyla, adsorpsiyon işleminden çıkan kompozit taneleri için de FTIR analizi yapılmış ve ilgili spektrum Şekil 6.3 (b)' de sunulmuştur.



(a)



Şekil 6.3. k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin, (a) Adsorpsiyon Öncesi ve (b) Adsorpsiyon Sonrası FTIR Spektrumları

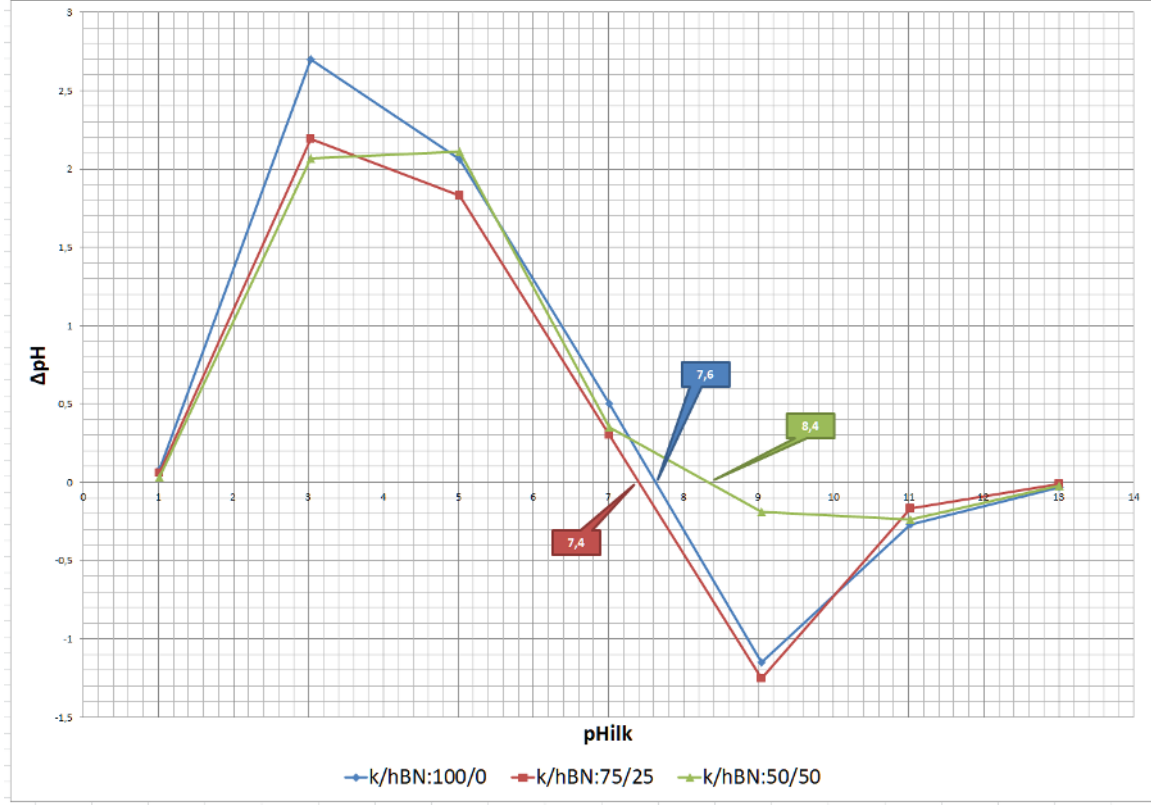
Şekil 6.3' te yer alan, kompozitler için adsorpsiyondan önce ve sonra alınan FTIR spektrumlarında, benzer dalga boylarında benzer piklerin yer aldığı görülmektedir. 3600-3100 cm^{-1} arasındaki geniş bant, hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 2900 ve 2800 cm^{-1} civarındaki bantlar, kitosan CH_2 gerilme titreşimlerine aittir (Pylypchuk vd., 2016: 6; Budnyak vd., 2015). 1500 cm^{-1} bantları, $-\text{NH}_2$ ' nin deformasyon titreşimlerini verir (Pylypchuk vd., 2016: 6; Budnyak vd., 2015). 1380 cm^{-1} civarlarında karakteristik BN pikleri yer almaktadır (Sudeep vd., 2015). 1020 ve 890 cm^{-1} , lerde görülen pikler sırasıyla C-O gerilmelerine ve C-H bükülmelerine aittir (Queiroz vd., 2014). 800 cm^{-1} , de karakteristik BN pikleri görülmüştür (Sudeep vd., 2015).

6.2. Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktası, pozitif yüklerin yüzey yoğunluğunun negatif yüklerinkine eşit olduğu çözelti koşullarını (pH) tanımlar. Genellikle, belirli bir sulu çözeltide belirli bir yüzey için karakteristik bir parametre olarak kabul edilir (Rey vd., 2011).

Kompozitlerin sıfır yük noktasının tayini için, 24 saat sonunda alınan son pH ölçümleri ile ilk pH değerleri (pH_{ilk}) arasındaki fark (ΔpH) alınarak, ilk pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu şekilde elde edilen Grafik 6.1' de verildiği gibi, k/hBN:100/0,

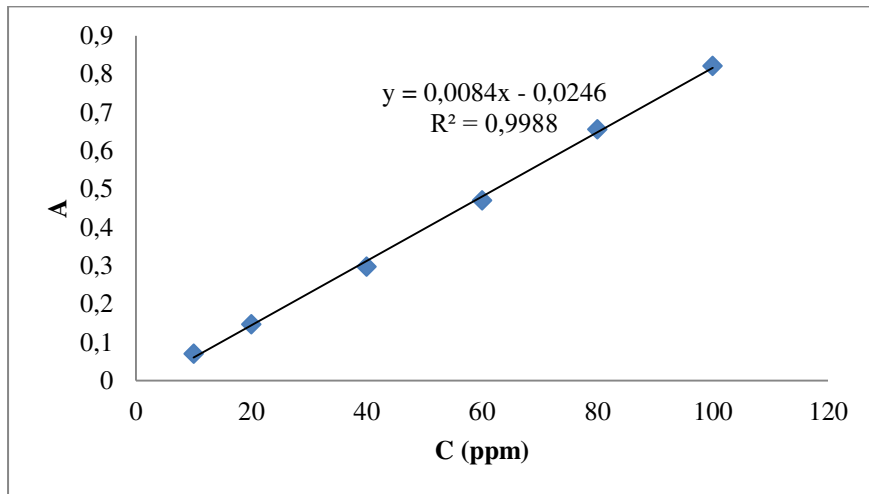
k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,6, 7,4 ve 8,4 olarak belirlenmiştir.



Grafik 6.1. Kompozitlerin Sıfır Yük Noktası Tayini

6.3. Kalibrasyon Grafiği

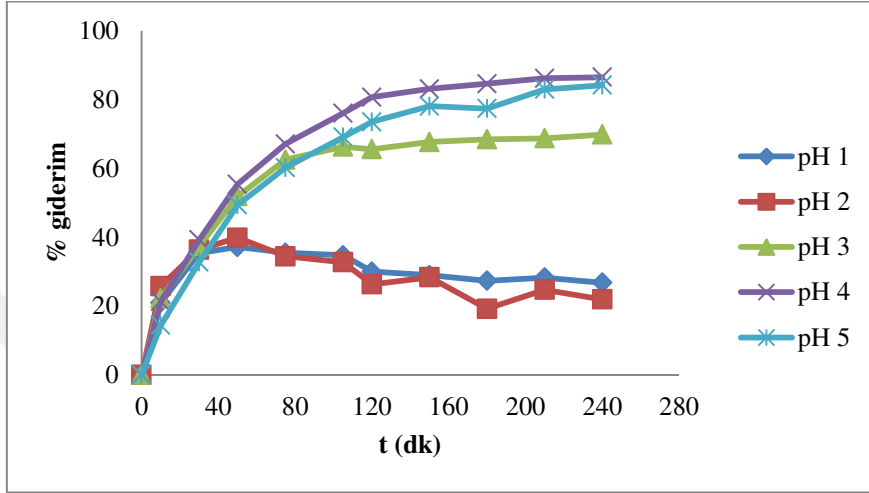
Boyarmadde olarak seçilerek giderimi çalışılan RB 49' un farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak, RB 49 için maksimum absorbansın belirlendiği 586 nm dalga boyunda elde edilen kalibrasyon grafiği Grafik 6.2' de verilmiştir.



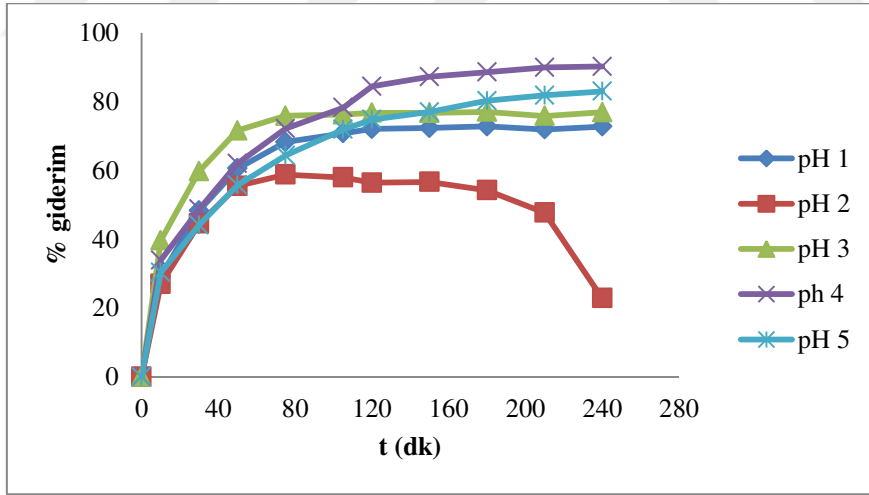
Grafik 6.2. RB 49 İçin Kalibrasyon Grafiği

6.4. pH-Temas Süresi Etkisi

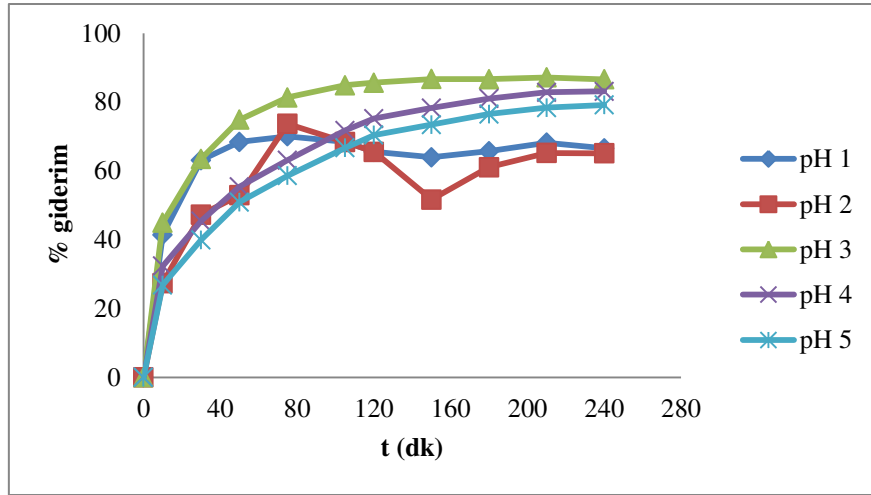
Sentezlenen k/hBN kompozitlerinin, boya çözeltisinin başlangıç pH' ına bağlı olarak, adsorpsiyon yüzdelерinin zamanla değişimini belirlemek için, her bir pH değeriindeki konsantrasyon değişimleri düzenli zaman aralıklarında takip edilmiştir. Grafik 6.3, sentezlenen kompozitlerin farklı pH' larda adsorpsiyon davranışını zamana bağlı olarak göstermektedir.



(a)



(b)



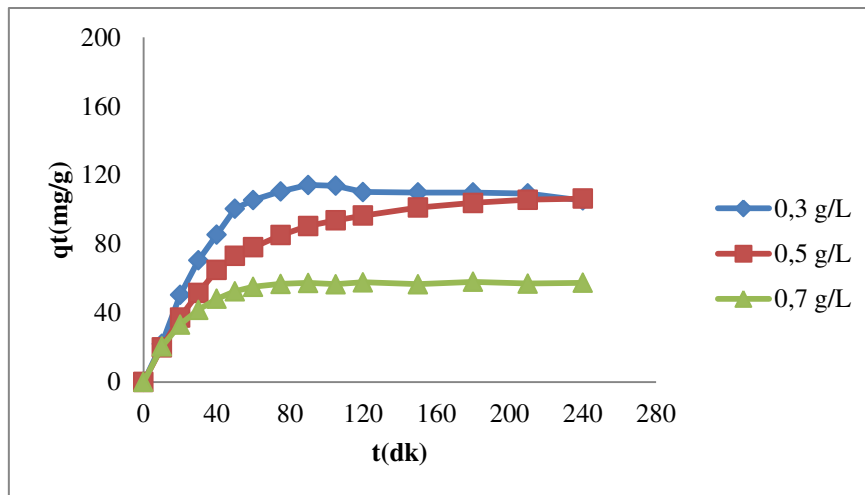
(c)

Grafik 6.3. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitlerinin pH' a Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği ($C_0=60$ ppm, adsorban dozajı=0,5 g/L, $T=25$ °C)

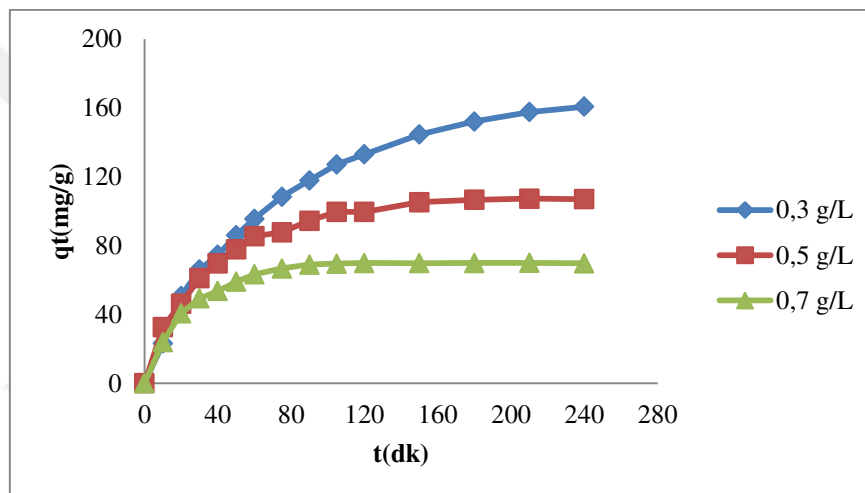
Grafik 6.3' te görüldüğü gibi, sentezlenen kompozitlerin zamanla giderim davranışları takip edilmiştir. Kompozitlerin zamanla giderimleri incelendiğinde, 240 dk' da net davranışları ortaya çıktığından, adsorpsiyon proseslerinin dengeye ulaşma süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Bütün kompozitler için, bazı pH değerleri için zamanla giderim yüzdeleri düzenli iken bazıları için düzensiz olmakla birlikte, genel olarak giderim yüzdelerinde bir artış eğilimi görülmüştür. Sentezlenen kompozitlerin giderim yüzdeleri pH 1 ve 2 için düşükken pH 3, 4 ve 5 için artmıştır. Grafik 6.3 (a) ve (b)' ye göre, k/hBN:100/0 ve k/hBN:75/25 kompozitleri için en yüksek giderimler pH 4' te ve sırasıyla % 86,53 ve % 90,2 olarak elde edilmiştir. Grafik 6.3 (c)' deki k/hBN:50/50 kompoziti için ise; en yüksek giderimin pH 3' te ve % 86,59 olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak, ileriki çalışmalar kompozitler için en yüksek giderimlerin görüldüğü pH değerlerinde yapılmıştır.

6.5. Adsorban Dozajı Etkisi

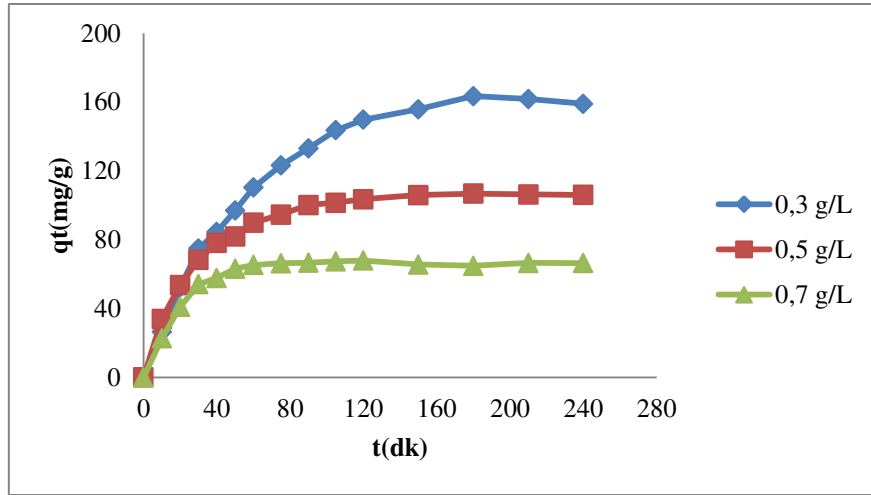
Adsorban miktarının adsorpsiyon prosesleri üzerine etkisini incelemek için 0,3, 0,5 ve 0,7 g/L şeklinde değişen adsorban dozajlarında, kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri, adsorpsiyonların denge süresi olan 240 dk boyunca takip edilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin farklı dozajları için zamanla adsorpsiyon kapasitelerinin değişimi Grafik 6.4' te görülmektedir.



(a)



(b)



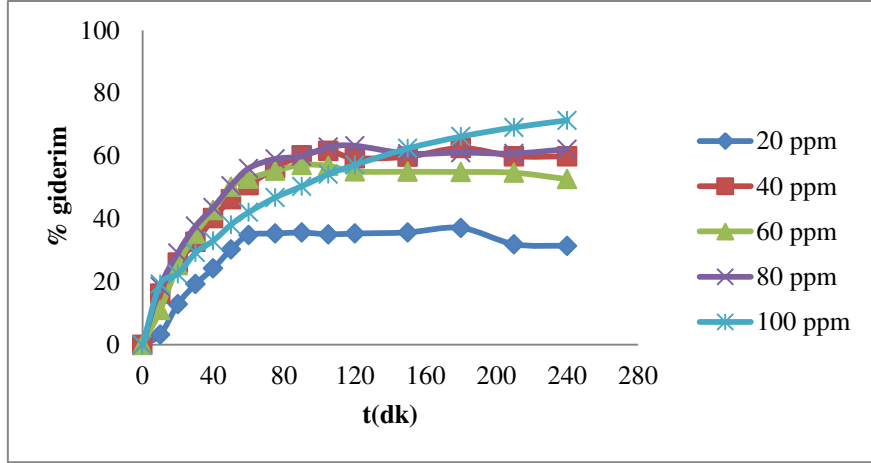
(c)

Grafik 6.4. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitlerinin Zaman - Adsorpsiyon Kapasitesi Grafiği ($C_0=60$ ppm, $t=240$ dk, $T=25$ °C)

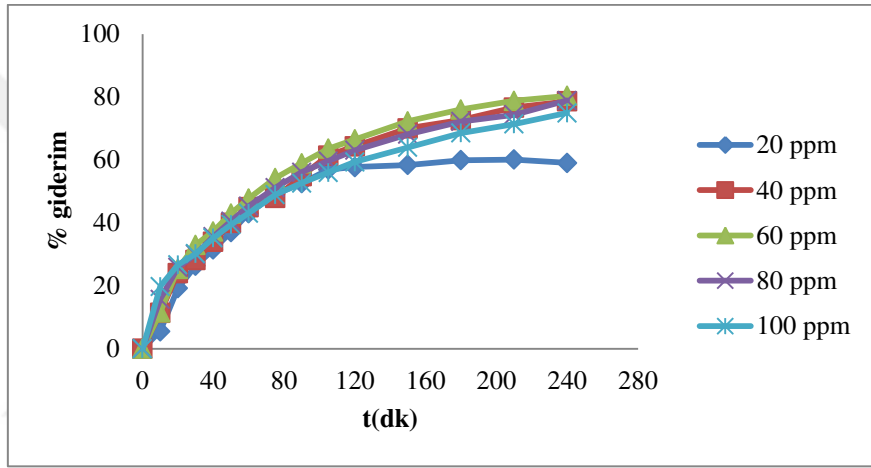
Grafik 6.4' te görüldüğü gibi, bütün kompozitler için, adsorban dozajı 0,3 g/L' den 0,7 g/L' ye arttıkça adsorpsiyon kapasiteleri düşmüştür. Grafik 6.4 (a), (b) ve (c)' ye göre; en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri 0,3 g/L adsorban dozajında, k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sırasıyla 105,28, 106,71 ve 159,01 mg/g olarak belirlenmiştir.

6.6. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisi

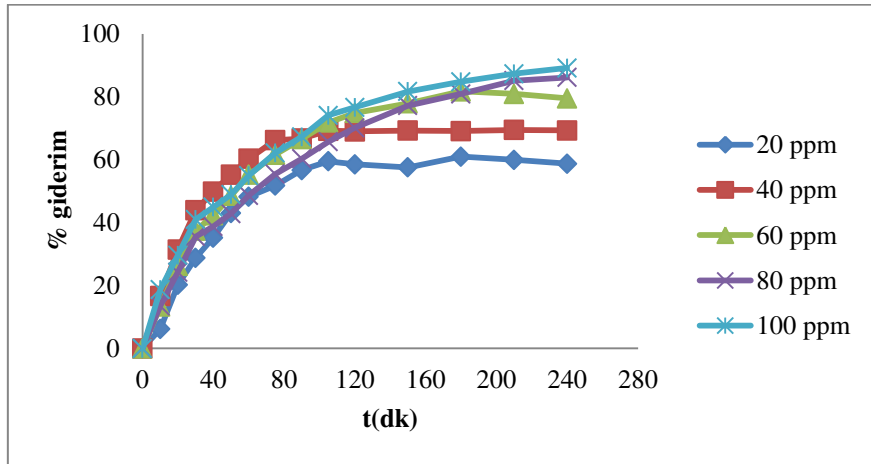
RB 49 boyar maddesini içeren sulu çözeltilerin başlangıç konsantrasyonun, boyar madde giderim yüzdelerine etkisini belirlemek amacıyla, 20 – 100 ppm aralığında farklı konsantrasyonlara sahip boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve denge süresi olan 240 dk boyunca giderim yüzdeleri takip edilmiştir. Bu şekilde elde edilen Grafik 6.5, sentezlenen k/hBN kompozitlerinin farklı boyar madde konsantrasyonlarında giderim davranışını göstermektedir.



(a)



(b)



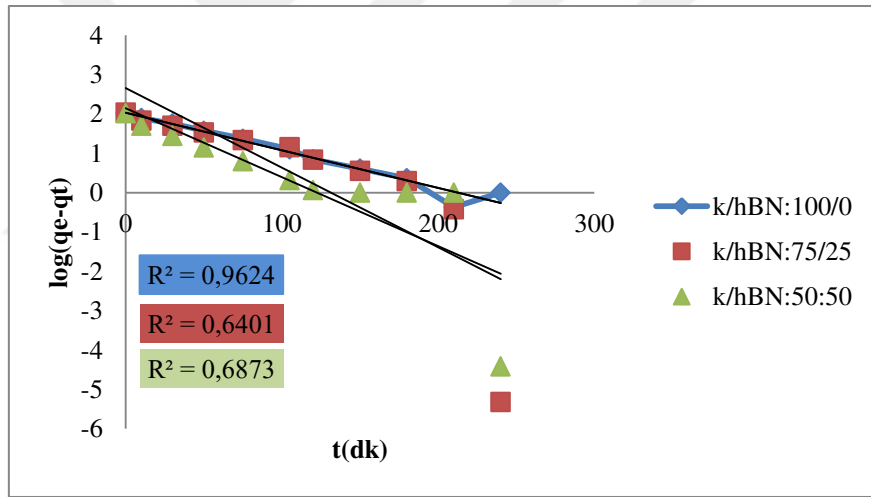
(c)

Grafik 6.5. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitlerinin Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonuna Bağlı Zaman - % Giderim Grafiği (adsorban dozajı=0,3 g/L, t=240 dk, T=25 °C)

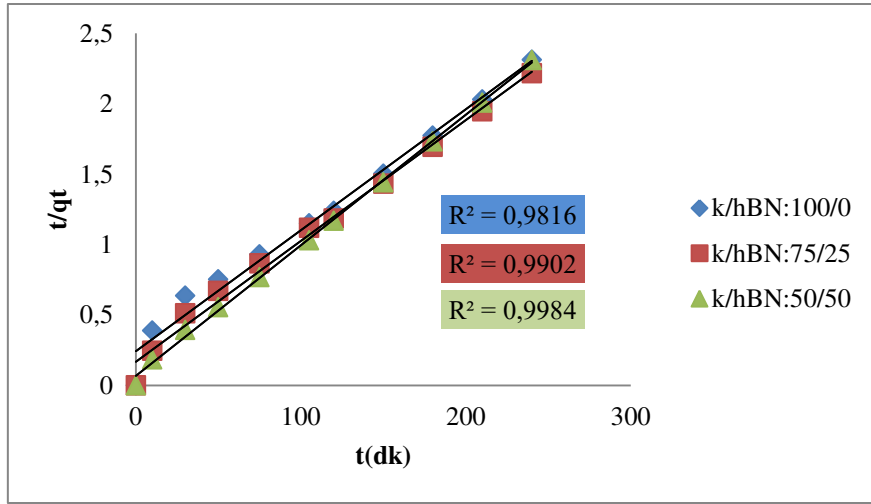
Grafik 6.5' te görüldüğü gibi, farklı bileşime sahip kompozitler, değişen başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, bazı farklar olmakla birlikte, genel olarak düşük konsantrasyonlarda düşük giderim davranışları göstermişlerdir. Grafik 6.5 (a) ve (c)' de yer alan sırasıyla k/hBN:100/0 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin giderim miktarları artan boyar madde konsantrasyonu ile artarken, Grafik 6.5 (b)' deki k/hBN:75/25 kompoziti için 60 ppm' e kadar yüzde değerleri artarken 60 ppm' den sonra giderim yüzdelerinde çok küçük azalmalar görülmüştür.

6.7. Adsorpsiyon Kinetiği

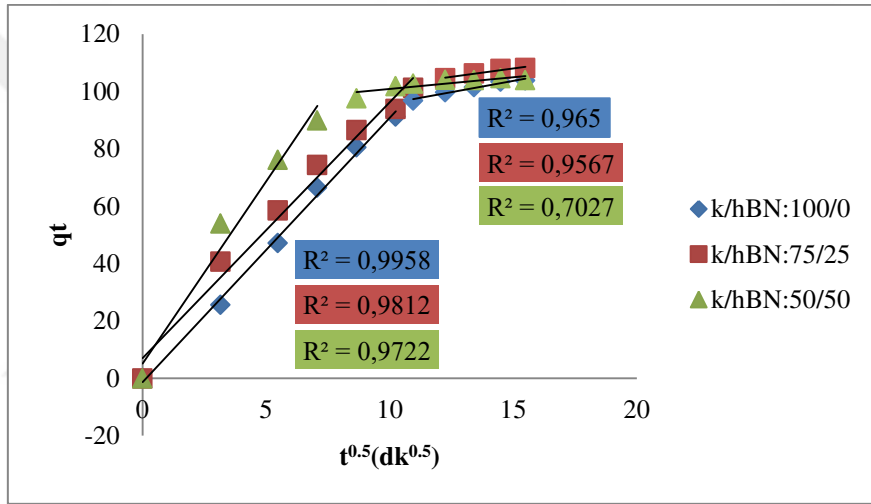
Sentezlenen k/hBN kompozitleri ile RB 49 boyar maddesinin giderimine ait adsorpsiyon proseslerinin kinetik açıdan değerlendirilmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri incelenmiştir. Grafik 6.6 (a), (b) ve (c), adsorpsiyon proseslerine ait sırasıyla, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellere ait grafiklerdir.



(a)



(b)



(c)

Grafik 6.6. (a) Yalancı Birinci Derece, (b) Yalancı İkinci Derece ve (c) Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model Grafikleri

İncelenen yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellere ait Grafik 6.6' da sunulan grafiklerin, kesim ve eğim noktaları ile kinetik parametreler hesaplanmış ve Tablo 6.1' de sunulmuştur.

Tablo 6.1. Kinetik Modellere ait Parametreler

	Yalancı Birinci Derece Kinetik Model			Yalancı İkinci Derece Kinetik Model		
	$k_1 (x10^3)$ (dk^{-1})	$q_{e,hes}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	$k_2 (x10^3)$ ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)	$q_{e,hes}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2
k/hBN:100/0	0,022	107,13	0,9624	0,30	116,28	0,9816
k/hBN:75/25	0,046	451,33	0,6401	0,44	116,28	0,9902
k/hBN:50/50	0,040	138,52	0,6873	1,27	107,53	0,9984

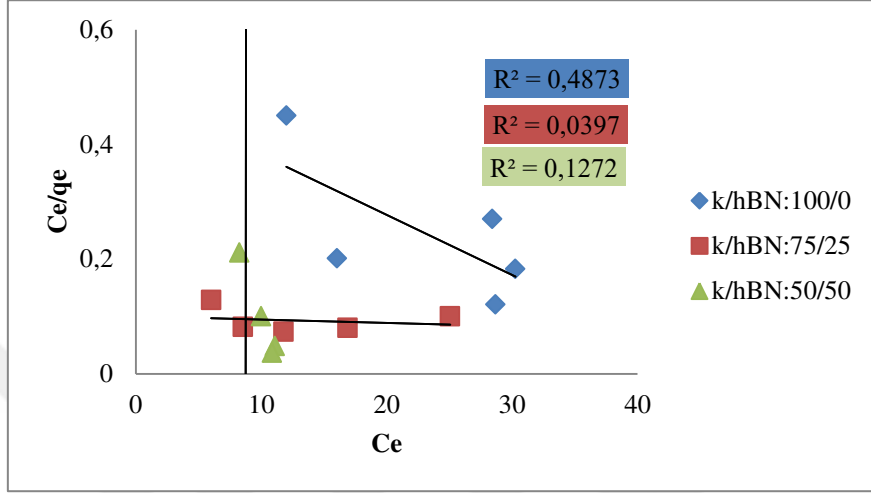
Tablo 6.1 (Devam). Kinetik Modellere ait Parametreler

	Partikül İçi Difüzyon Modeli		
	R^2	k_{int} ($mg\ g^{-1}min^{-0,5}$)	C ($mg\ g^{-1}$)
k/hBN:100/0	$R^2_{,1}=0,9958$	9,211	-1,3268
	$R^2_{,2}=0,965$	1,5686	80,181
k/hBN:75/25	$R^2_{,1}=0,9812$	8,9172	6,994
	$R^2_{,2}=0,9567$	1,1508	90,746
k/hBN:50/50	$R^2_{,1}=0,9722$	12,695	5,1513
	$R^2_{,2}=0,7027$	0,8327	92,498

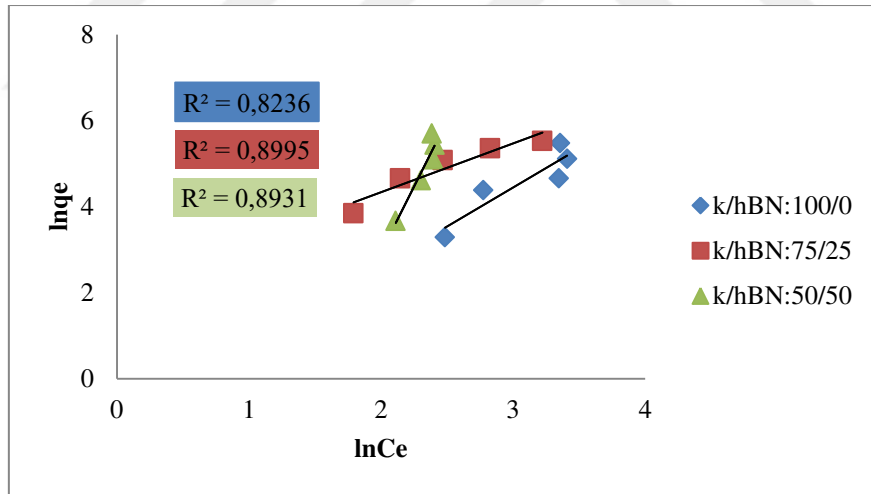
Grafik 6.6 ve Tablo 6.1' de yer alan veriler incelendiğinde, farklı bileşimlerde sentezlenen k/hBN kompozitleri için yalancı ikinci derece kinetik modele ait R^2 değerlerinin, yalancı birinci derece kinetik modele ait R^2 değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, kompozitlerin adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yüksek R^2 değerleri, incelenen bir diğer kinetik model olan partikül içi difüzyon modeli için de görülmüş ve adsorpsiyon prosesi üzerinde partikül içi difüzyonun da etkili olduğu belirlenmiştir.

6.8. Adsorpsiyon Denge İzotermi

k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerine ait adsorpsiyon proseslerinin denge izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile incelenmiştir. Grafik 6.7 (a) ve (b) sırasıyla, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri göstermektedir.



(a)



(b)

Grafik 6.7. (a) Langmuir ve (b) Freundlich Denge İzotermi

Grafik 6.7 (b)' de görüldüğü gibi, Freundlich izoterm modeli için R^2 değerleri bütün kompozitler için Grafik 6.7 (a)' da yer alan Langmuir izoterm modeline ait R^2 değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle kompozitlerin denge izotermi Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir.

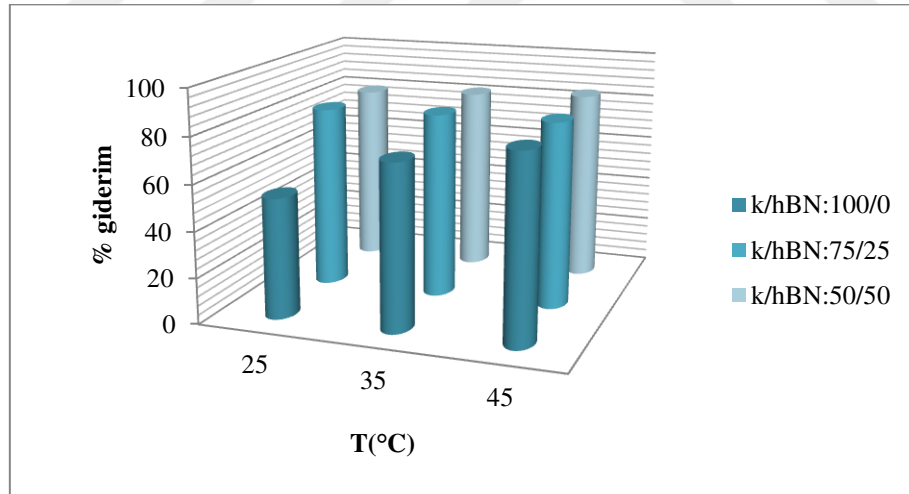
İncelenen denge izoterm modellerine ait parametreler ve korelasyon katsayıları Tablo 6.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Denge İzoterm Verileri

	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹ (L/g) ^{1/n})	n	R^2
k/hBN:100/0	-0,022	-95,24	0,4873	0,37	0,55	0,8236
k/hBN:75/25	-0,006	-1666,67	0,0397	7,86	0,88	0,8995
k/hBN:50/50	-0,114	0,046	0,1272	$0,93 \times 10^{-5}$	0,16	0,8931

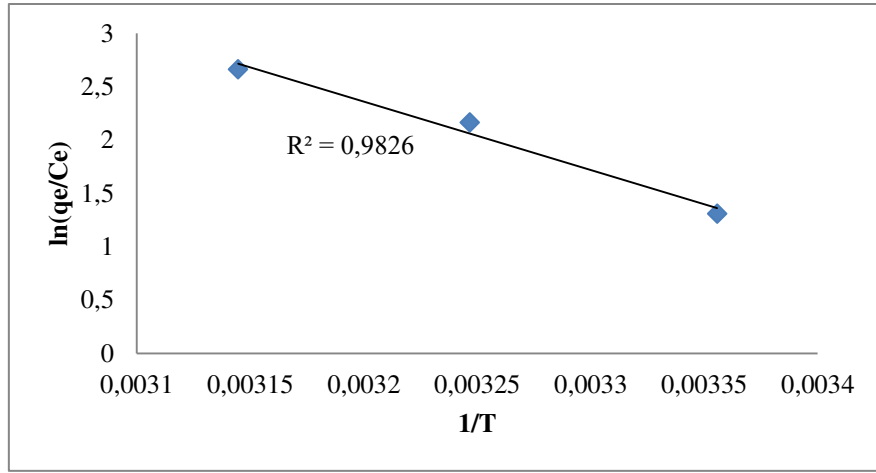
6.9. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Çalışmalar

Kompozitlerin değişen sıcaklığa karşı adsorpsiyon yüzdelерinin değişimini incelemek amacıyla 25, 35 ve 45 °C’ de çalışmalar yapılmıştır. Grafik 6.8, k/hBN kompozitlerinin sıcaklığa bağlı giderimlerini göstermektedir. Grafik 6.8’ de görüldüğü gibi, artan sıcaklıkla kompozitlerin RB 49 boyar madde giderim yüzdeleri artmıştır.

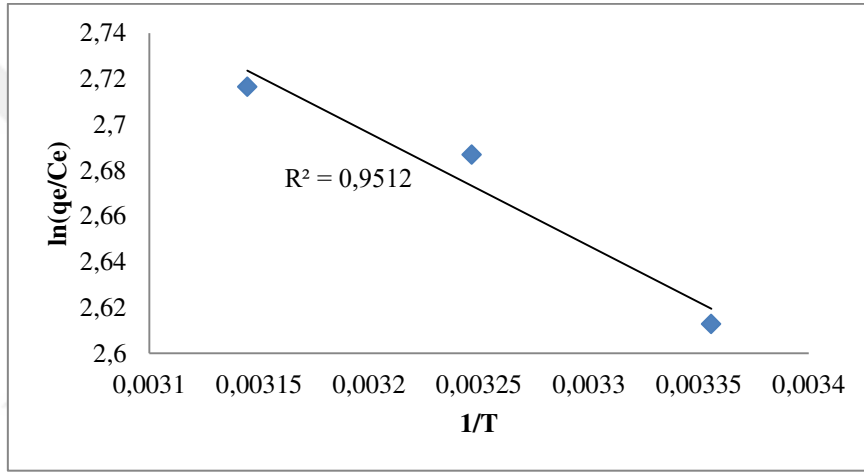


Grafik 6.8. k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Sıcaklıkla % Giderim Değerlerinin Değişimi

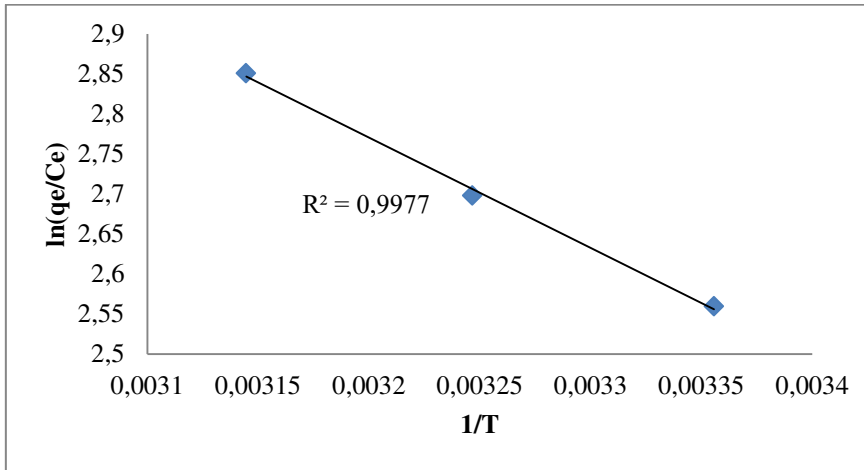
Grafik 6.9 (a), (b) ve (c) sırasıyla, k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerine ait adsorpsiyon proseslerinin denge sabiti ve sıcaklık ilişkisini gösteren Van’t Hoff grafiklerine aittir.



(a)



(b)



(c)

Grafik 6.9. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 Kompozitleri İçin Van't Hoff Grafikleri

Grafik 6.9’ da yer alan grafiklerin kesim ve eğim değerlerinden, adsorpsiyon proseslerine ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu şekilde bulunan ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri Tablo 6.3’ te verilmiştir.

Tablo 6.3. Termodinamik Veriler

	Sıcaklık, K	ΔG^0 , kJ mol ⁻¹	ΔH^0 , kJ mol ⁻¹	ΔS^0 , J mol ⁻¹ K ⁻¹
k/hBN:100/0	298	-3,37	53,38	190,42
	308	-5,27		
	318	-7,18		
k/hBN:75/25	298	-6,49	4,11	35,56
	308	-6,85		
	318	-7,20		
k/hBN:50/50	298	-6,33	11,47	59,74
	308	-6,93		
	318	-7,53		

Tablo 6.3’ te yer alan verilere göre; k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için ΔH^0 değerleri pozitif ve sırasıyla 53,38, 4,11 ve 11,47 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔS^0 değerleri ise; k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sırasıyla 190,42, 35,56 ve 59,74 J/mol K olarak yine pozitif bulunmuştur. Ayrıca çalışılan sıcaklıklarda tüm adsorpsiyon prosesleri için elde edilen negatif ΔG^0 değerleri de tabloda yer almaktadır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, alternatif bir adsorban elde edilmesi amacıyla, farklı oranlarda kitosan ve hBN' nin çapraz bağlamasıyla k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozitler ile, sulu çözeltilerden RB 49 boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Kompozitlerin detaylı karakterizasyonu ve adsorpsiyon prosesine etki eden parametreler incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Kompozitlerin sentezinde kütle oranlarında kullanılan kitosan ve hBN' nin miktarının değişiminin kompozitlerin kararlılığı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Buna göre; hBN' nin kütle oranı % 50' yi geçtiğinde kararlı kompozitler elde edilememiş, yapıların dağılarak tanecik yapısının oluşmadığı görülmüştür.
- Sentezlenen kompozitlerinin yüzeyi SEM analizi ile incelenmiştir. SEM analizinde elde edilen görüntülere göre; kompozitlerin tanecik şeklinde, düzenli yapıda ve kararlı bir durumda olduğu görülmüştür. Ayrıca, yüksek büyütme görüntülerde kompozitlerin yüzeyinde adsorplama özelliği için aranan gözeneklilikler de belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında kompozitlerin yüzey yapısını incelemek için alınan SEM görüntülerinde ise; kompozitlerin gözeneklerinin büyük kısmının kapandığı görülmüş ve bu durum gözeneklerin boyar madde molekülleri ile dolduğu şeklinde yorumlanmıştır.
- Kompozitlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası için FTIR spektrumları alınmıştır. Sentezlenen kompozitlerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirtilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası için kompozitlerin benzer fonksiyonel gruplara sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde benzer sonuçların yer aldığı görülmüştür (Bello, 2013).
- Kompozitler için sıfır yük noktasının tayini yapılmış ve k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,6, 7,4 ve 8,4 olarak belirlenmiştir. Çözelti pH' ı sıfır yük noktasının üzerine çıktığında, yüzeyde negatif yük bulunur ve elektrostatik çekim katyonların daha iyi adsorpsiyonuna neden olur. Sıfır yük noktasının altındaki pH' larda, yüzeydeki pozitif iyonların yoğunluğu yüksek olur ve bu durum anyonik türlerin adsorplanmasına izin verirken, katyonik türlerin adsorpsiyonunu engeller (El Haddad vd., 2012: 51). Kompozitlere ait adsorpsiyonların, negatif RB 49 boyar maddesi için sıfır yük noktasının altındaki pH' larda gerçekleşmesi bu şekilde açıklanabilir.
- k/hBN kompozitleri ile RB 49 boyar maddesinin giderimi için, boya çözeltisinin başlangıç pH' ına bağlı olarak, adsorpsiyon yüzdelерinin zamanla değişimi incelenmiştir.

Buna göre; adsorpsiyon proseslerinin dengeye ulaşma süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Bütün kompozitler için, genel olarak giderim yüzdelerinde artış eğilimi görülmüştür. Sırasıyla k/hBN:100/0 ve k/hBN:75/25 kompozitleri için en yüksek giderimler pH 4' te ve sırasıyla % 86,53 ve % 90,2 olarak elde edilmiştir. k/hBN:50/50 kompoziti için ise; en yüksek giderimin pH 3' te ve % 86,59 olduğu görülmüştür.

- 0,3, 0,5 ve 0,7 g/L şeklinde değişen adsorban dozajlarında kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde, bütün kompozitler için, adsorban dozajı 0,3 g/L' den 0,7 g/L' ye arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğü belirlenmiştir. Bunun nedeni, adsorpsiyon kapasitesinin adsorban dozaj seviyesi ile ters orantılı olması olarak belirtilmektedir. Adsorban dozajındaki artış, boyar madde moleküllerinin alımı için mevcut aktif bölgeleri artırır, ancak birçok aktif bölge bulunacağı için belirli bir aktif bölge maksimum adsorplama kapasitesine ulaşamayabilir (Katenta vd., 2020). Düşük dozajlarda mevcut aktif bölgenin etkin kullanılarak daha az adsorban gerekliliği düşüncesiyle, devam eden çalışmalara 0,3 g/L adsorban dozajı ile devam edilmiştir.
- Başlangıç RB 49 boyar madde çözeltisinin konsantrasyonun giderim yüzdelerine etkisini belirlemek amacıyla, 20 – 100 ppm aralığında boyar madde çözeltileri ile çalışılmıştır. Buna göre; farklı bileşime sahip kompozitler, değişen başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, bazı farklar olmakla birlikte genel olarak düşük konsantrasyonlarda düşük giderim davranışları göstermişlerdir. Literatürde bunun nedeni, konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artışın, başlangıçtaki boya konsantrasyonunu arttırması olarak bildirilmektedir (Alsenani, 2013: 71). Başlangıç konsantrasyonu, katı faz ve sulu çözelti arasındaki boyar madde moleküllerin kütle aktarım dirençlerini geliştirmek için önemli bir enerjik kuvvet sağlar. Bu nedenle, daha yüksek bir başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorpsiyon oranını iyileştirir ve daha uzun bir denge süresi gerektirir. Genellikle, düşük konsantrasyonlarda, başlangıçtaki boyar madde molekül sayıları ile erişilebilir yüzey alanı arasındaki oran düşüktür. Sonuç olarak, adsorpsiyon hızı ilk boyar madde konsantrasyonundan etkilenmez. Yüksek konsantrasyonlarda ise; boş adsorpsiyon bölgeleri daha az olur ve bu nedenle boyar madde uzaklaştırma oranları başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Sabit adsorban dozlarında, boyar madde konsantrasyonuna kıyasla adsorpsiyon kapasitesi artar. Ancak, uzaklaştırma yüzdesi düşer, bu da kalıntı boyar madde konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonundan daha büyük olduğunu gösterir (Badawi vd., 2021: 36532).
- k/hBN kompozitleri ile RB 49 boyar maddesinin giderimine ait adsorpsiyon prosesleri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri ile

kinetik açıdan incelenmiştir. Elde edilen kinetik veriler incelendiğinde, farklı bileşimlerde sentezlenen k/hBN kompozitleri için, yalancı ikinci derece kinetik modele ait R^2 değerlerinin, yalancı birinci derece kinetik modele ait R^2 değerlerinden daha yüksek olduğu ve bu nedenle, kompozitlerin adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, partikül içi difüzyon modeli için elde edilen yüksek R^2 değerleri ile, adsorpsiyon prosesi üzerinde partikül içi difüzyonun da etkili olduğu belirlenmiştir. Grafik 6.6 (c)' ye göre; iki aşamalı olarak gerçekleştiği belirlenen bu etkinin, dış yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği ilk aşamasının, partikül içi difüzyonun kontrol edildiği kademeli adsorpsiyon adımı olan ikinci adımdan daha etkili olduğu belirlenmiştir (Wu vd., 2009: 1).

- Kompozitlere ait adsorpsiyon proseslerinin denge izotermi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile incelenmiştir. Freundlich izoterm modeli için R^2 değerleri bütün kompozitler için Langmuir izoterm modeline ait R^2 değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle kompozitlerin denge izotermi Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Freundlich izotermi, çok katmanlı bir adsorpsiyon içeren, adsorban yüzeyinin heterojenliğinin derecesini tanımlar (Dawodu vd., 2012: 4). Burada, $1/n$ değerlerinin 1' den büyük olduğu (n değerinin 1' den küçük) görülmüştür. Bu durumda, adsorpsiyonların kendiliğinden gerçekleştiği, farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahip aktif siteler arasında ortak bir adsorpsiyon meydana gelebildiği belirtilmektedir (Baldez vd., 2009: 3137).
- Kompozitler ile RB 49 boyar maddesinin giderimine ait prosesin, adsorpsiyon davranışının sıcaklığa bağlı değişimini incelemek amacıyla 25, 35 ve 45 °C' de çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğunu gösteren pozitif ΔH^0 değerleri elde edildiği görülmüştür (Tu vd., 2016: 9). ΔH^0 değerleri k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sırasıyla 53,38, 4,11 ve 11,47 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔS^0 değerleri ise; k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sırasıyla 190,42, 35,56 ve 59,74 J/mol K olarak bulunmuştur. Elde edilen pozitif ΔS^0 değerlerinin, ara yüzeydeki artan rastgeleliği gösterdiği belirlenmiştir (Tu vd., 2016: 9). Genellikle yüksek bir pozitif ΔS değerinin kendiliğinden adsorpsiyon için yardımcı olacağı bilinmektedir (Raghav ve Kumar, 2018: J). Ayrıca çalışılan tüm sıcaklıklar için elde edilen negatif ΔG^0 değerleri, adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sentezlenen kompozitlerin tümü için ΔG^0 in mutlak değerinin artan sıcaklıkla artması, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşme durumunun arttığını gösterir (Tu vd., 2016: 9).

KAYNAKÇA

- Akhtar, N., Tahir, H., Sultan, M., Yasmeen, G., & Hameed, U.** (2012). Application of chitosan padded rice and wheat husk for the removal of reactive dye from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology*, 11(64), 12756-12765.
- Alsenani, G.** (2013). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto Calligonum comosum leaf powder (CCLP). *The Journal of American Science*, 9(8), 30-35.
- Artioli, Y.** Adsorption. Encyclopedia of Ecology, Academic Press.
- Badawi, A. K., Abd Elkodous, M., & Ali, G. A.** (2021). Recent advances in dye and metal ion removal using efficient adsorbents and novel nano-based materials: an overview. *RSC advances*, 11(58), 36528-36553.
- Baldez, E. E., Robaina, N. F., & Cassella, R. J.** (2009). Study of rhodamine B retention by polyurethane foam from aqueous medium in presence of sodium dodecylsulfate. *Separation Science and Technology*, 44(13), 3128-3149.
- Bello, O. S.** (2013). Adsorptive removal of malachite green with activated carbon prepared from oil palm fruit fibre by KOH activation and CO₂ gasification. *South African Journal of Chemistry*, 66, 32-41.
- Benek, V.** (2022). Bazı Boyar Maddelerinin Doğal Ve Modifiye Edilmiş Kil Minerali (Koçpınar/Siirt) Üzerindeki Adsorpsiyonunun İzoterm Kinetik ve Termodinamik Analizi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Bhimanapati, G. R., Glavin, N. R., & Robinson, J. A.** (2016). 2D boron nitride: synthesis and applications. In *Semiconductors and Semimetals* (Vol. 95, pp. 101-147). Elsevier.
- Bonifacio, L. D., Lotsch, B. V., & Ozin, G. A.** (2011). Periodic mesoporous materials: holes filled with opportunities.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J.** (2019). Adsorption in Water Treatment. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V. A., Yanovska, E. S., & Kolodynska, D.** (2015). Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. *Nanoscale research letters*, 10(1), 1-10.

Çufadar, F. (2020). Şabazit minerali (zeolit) ile sentetik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Dawodu, F. A., Akpomie, G. K., & Abuh, M. A. (2012). Equilibrium Isotherm Studies on the Batch Sorption of Copper (II) ions from Aqueous Solution unto Nsu Clay. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 3(12), 1-7.

de Parga, A. L. V., & Miranda, R. (2021). Scanning tunneling microscopy (STM) of graphene. In *Graphene* (pp. 345-379). Woodhead Publishing.

Demir, E., & Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 70-79.

Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(03), 166.

El Haddad, M., Mamouni, R., Saffaj, N., & Lazar, S. (2012). Removal of a cationic dye—Basic Red 12—from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 12(1), 48-54.

Erkılıç, Ö. F. (2021). Ucuz Bir Adsorbent Üzerine Reaktif Mavi-160 Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Erkurt, F. E., & Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(1), 257-270.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, 19(1-3), 255-274.

Gönül, E. (2017). Adsorpsiyonlu Isı Pompalarında Kullanılan Farklı Soğutucu Akışkanların Çeşitli Adsorban Maddelerce Adsorblanma Karakteristiklerinin Belirlenmesi (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).

Han, D., Zhao, H., Gao, L., Qin, Z., Ma, J., Han, Y., & Jiao, T. (2021). Preparation of carboxymethyl chitosan/phytic acid composite hydrogels for rapid dye adsorption in wastewater treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, 127355.

Hod, O. (2012). Graphite and hexagonal boron-nitride have the same interlayer distance. Why?. *Journal of chemical theory and computation*, 8(4), 1360-1369.

Hu, H., & Xu, K. (2020). Physicochemical technologies for HRP and risk control. In High-risk pollutants in wastewater (pp. 169-207). Elsevier.

Inyinbor, A. A., Adekola, F. A., & Olatunji, G. A. (2016). Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. *Water Resources and Industry*, 15, 14-27.

Jiulong, S. U. N. (2014). Development of Inorganic-Organic Hybrid Materials for Waste Water Treatment.

Kabadayi, O. (2018). Kitosan kaplı zeolit ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).

Karakaş, M. (2019). Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cr (VI) giderimi (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).

Karapanagioti, H. K. (2016). Water management, treatment and environmental impact.

Karkhani, R., & Javanbakht, V. (2022). A polyurethane foam membrane filled with double cross-linked chitosan/carboxymethyl cellulose gel and decorated with ZSM-5 nano zeolite: Simultaneous dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*.

Katenta, J., Nakiguli, C., Mukasa, P., & Ntambi, E. (2020). Removal of Chromium (VI) from Tannery Effluent Using Bio-Char of *Phoenix reclinata* Seeds. *Green and Sustainable Chemistry*, 10(03), 91.

Khan, M. U., Al-Asbahi, B. A., Bibi, S., Taimur, S., Nawaz, M., Yasin, T., ... & Ahmed, A. A. A. (2022). Investigations on amidoxime grafted sepiolite based chitosan organic–inorganic nanohybrid composite beads towards wastewater detoxification. *Journal of King Saud University-Science*, 34(1), 101689.

Kılıç, L. (2019). Farklı fonksiyonel gruplara sahip polimerik nanofiberlerin arsenik gideriminde kullanılması (Master's thesis, Bursa Teknik Üniversitesi).

Koçkaya, G. (2016). Anilin Mavisinin Atıksulardan Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorbent Kullanımı (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Kwon, S., Fan, M., DaCosta, H. F. M., Russell, A. G., Berchtold, K. A., & Dubey, M. K. (2011). CO₂ Sorption. *Coal Gasification and Its Applications*, 293–339.

- Li, S., Zeng, X., Chen, H., Fang, W., He, X., Li, W., ... & Zhao, L.** (2020). Porous hexagonal boron nitride nanosheets from g-C₃N₄ templates with a high specific surface area for CO₂ adsorption. *Ceramics International*, 46(17), 27627-27633.
- Li, Y., Yu, E., Sun, S., Liu, W., Hu, R., & Xu, L.** (2022). Fast and highly efficient adsorption of cationic dyes by phytic acid crosslinked β -cyclodextrin. *Carbohydrate Polymers*, 284, 119231.
- Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., & Luo, S. L.** (2019). Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water. In *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization* (pp. 83-147). Elsevier.
- Liu, M., Xie, Z., Ye, H., Li, W., Shi, W., Liu, Y., & Zhang, Y.** (2021). Waste polystyrene foam–Chitosan composite materials as high-efficient scavenger for the anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127155.
- Liu, X. Q., Zhao, X. X., Liu, Y., & Zhang, T. A.** (2021). Review on preparation and adsorption properties of chitosan and chitosan composites. *Polymer Bulletin*, 1-33.
- Liu, Z., Zhao, K., Luo, J., & Tang, Y.** (2019). Highly efficient synthesis of hexagonal boron nitride short fibers with adsorption selectivity. *Ceramics International*, 45(17), 22394-22401.
- Mabrouk, M., Hammad, S. F., Mansour, F. R., & Abdella, A. A.** (2022). A Critical Review of Analytical Applications of Chitosan as a Sustainable Chemical with Functions Galore. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-17.
- Majety, S., Cao, X. K., Dahal, R., Pantha, B. N., Li, J., Lin, J. Y., & Jiang, H. X.** (2012, January). Semiconducting hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonics. In *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices IX* (Vol. 8268, pp. 607-614). SPIE.
- Nakama, Y.** (2017). Surfactants. *Cosmetic Science and Technology*, 231–244.
- Nga, N. K., Chau, N. T. T., & Viet, P. H.** (2020). Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 65-72.
- Oh, W. D., Lee, M. G. H., Udayanga, W. C., Veksha, A., Bao, Y., Giannis, A., ... & Lisak, G.** (2019). Insights into the single and binary adsorption of copper (II) and nickel (II) on hexagonal boron nitride: performance and mechanistic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102872.

- Okuş, F.** (2018). Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Myclobutanil Tarım İlacının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Park, Y. G., Nam, S. N., Jang, M., Park, C. M., Her, N., Sohn, J., ... & Yoon, Y.** (2022). Boron nitride-based nanomaterials as adsorbents in water: A review. *Separation and Purification Technology*, 120637.
- Piccin, J. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A.** (2011). Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 295-304.
- Pooresmaeil, M., & Namazi, H.** (2020). Application of polysaccharide-based hydrogels for water treatments. In *Hydrogels based on natural polymers* (pp. 411-455). Elsevier.
- Pourhakkak, P. Taghizadeh, M. Taghizadeh, A., Ghaedi, M.** (2021). Chapter 2 - Adsorbent, Interface Science and Technology, Elsevier, 33, 71-210.
- Pylypchuk, I. V., Kolodyńska, D., Koziol, M., & Gorbyk, P. P.** (2016). Gd-DTPA adsorption on chitosan/magnetite nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1-10.
- Queiroz, M. F., Teodosio Melo, K. R., Sabry, D. A., Sassaki, G. L., & Rocha, H. A. O.** (2014). Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?. *Marine drugs*, 13(1), 141-158.
- Raghav, S., & Kumar, D.** (2018). Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering data*, 63(5), 1682-1697.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., & Grossin, D.** (2011). Bioactive Ceramics: Physical Chemistry. *Comprehensive Biomaterials*, 187–221.
- Rezai, B., & Allahkarami, E.** (2021). Wastewater Treatment Processes—Techniques, Technologies, Challenges Faced, and Alternative Solutions. In *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management* (pp. 35-53). Elsevier.
- Roy, S., Zhang, X., Puthirath, A. B., Meiyazhagan, A., Bhattacharyya, S., Rahman, M. M., ... & Ajayan, P. M.** (2021). Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride. *Advanced Materials*, 33(44), 2101589.

- Saeed, T., Naeem, A., Din, I. U., Farooq, M., Khan, I. W., Hamayun, M., & Malik, T.** (2022). Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127902.
- Saha, D., & Grappe, H. A.** (2017). Adsorption properties of activated carbon fibers. In *Activated Carbon Fiber and Textiles* (pp. 143-165). Woodhead Publishing.
- Sahoo, T. R., & Prelot, B.** (2020). Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. In *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants* (pp. 161-222). Elsevier.
- Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., Correa-Murrieta, M. A., Sánchez-Duarte, R. G., Cruz-Flores, P., & de la Mora-López, G. S.** (2019). Chitosan. In *Nonvitamin and nonmineral nutritional supplements* (pp. 485-493). Academic Press.
- Shah, G., Sahota, S., Vijay, V. K., Pant, K. K., & Ghosh, P.** (2021). Recent developments in pressure swing adsorption for biomethane production. *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*, 93-116.
- Sharma, V., Kagdada, H. L., Jha, P. K., Śpiwak, P., & Kurzydłowski, K. J.** (2020). Thermal transport properties of boron nitride based materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109622.
- Singh, A. K.** (2016). Nanoparticle Ecotoxicology. *Engineered Nanoparticles*, 343–450.
- Sudeep, P. M., Vinod, S., Ozden, S., Sruthi, R., Kukovecz, A., Konya, Z., ... & Narayanan, T. N.** (2015). Functionalized boron nitride porous solids. *RSC advances*, 5(114), 93964-93968.
- Tu, Y. J., You, C. F., Zhang, Z., Duan, Y., Fu, J., & Xu, D.** (2016). Strontium removal in seawater by means of composite magnetic nanoparticles derived from industrial sludge. *Water*, 8(8), 357.
- Usman, U. L., Allam, B. K., Singh, N. B., & Banerjee, S.** (2022). Adsorptive removal of Cr (VI) from wastewater by hexagonal boron nitride-magnetite nanocomposites: Kinetics, mechanism and LCA analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 354, 118833.
- Wang, F., Li, L., Iqbal, J., Yang, Z., & Du, Y.** (2022). Preparation of magnetic chitosan corn straw biochar and its application in adsorption of amaranth dye in aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 199, 234-242.

- Wang, J., Ma, F., & Sun, M.** (2017). Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC advances*, 7(27), 16801-16822.
- Wang, X.** (2018). Removal of Bromophenols from Wastewater by Sorption (Master's thesis, University of Waterloo).
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S.** (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S.** (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373.
- Yaşar Eynur, S.** XAD-7 reçinesi üzerindeki Kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yıldız, H.** (2010). Sülfürik asitle muamele edilmiş fındık zuru ile kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu.
- Zahid, M., Nadeem, N., Tahir, N., Majeed, M. I., Naqvi, S. A. R., & Hussain, T.** (2020). Hybrid nanomaterials for water purification. In Multifunctional hybrid nanomaterials for sustainable agri-food and ecosystems (pp. 155-188). Elsevier.
- Zhang, J., Zhang, H. L., Zhou, P., Qing, P. H., Xu, H. B., & Zhang, Y.** (2018). Porous hexagonal boron nitride nanosheets with large adsorption capacity for Cu²⁺ synthesized through a two-step roasting process. *Materials Letters*, 213, 211-213.
- Zhang, N., Liu, H., Kan, H., Wang, X., Long, H., & Zhou, Y.** (2014). The preparation of high-adsorption, spherical, hexagonal boron nitride by template method. *Journal of alloys and compounds*, 613, 74-79.
- Zhao, X., Wang, X., & Lou, T.** (2022). Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan/electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges. *Carbohydrate Polymers*, 276, 118728.