

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ATMOSFERİNDE HAZIRLANAN
HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI MELAMİN SÜNGER KOMPOZİT
MATERYALI: KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SORBENT
OLARAK SUDA BULUNAN PETROL TÜREVLERİNİ, YAĞLI MADDELERİ
VE ORGANİK ÇÖZGENLERİ SEÇİCİ BİR ŞEKİLDE GİDERMEDEKİ
PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

Süleyman Mert GÜREŞİR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ATMOSFERİNDE HAZIRLANAN
HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI MELAMİN SÜNGER KOMPOZİT
MATERYALİ: KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SORBENT
OLARAK SUDA BULUNAN PETROL TÜREVLERİNİ, YAĞLI MADDELERİ
VE ORGANİK ÇÖZGENLERİ SEÇİCİ BİR ŞEKİLDE GİDERMEDEKİ
PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

Süleyman Mert GÜREŞİR

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ATMOSFERİNDE HAZIRLANAN
HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI MELAMİN SÜNGER KOMPOZİT
MATERYALI: KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SORBENT
OLARAK SUDA BULUNAN PETROL TÜREVLERİNİ, YAĞLI MADDELERİ
VE ORGANİK ÇÖZGENLERİ SEÇİCİ BİR ŞEKİLDE GİDERMEDEKİ
PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Süleyman Mert GÜREŞİR

KİMYA
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından
221M385 nolu proje ile desteklenmiştir.

ŞUBAT 2024

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ATMOSFERİNDE HAZIRLANAN
HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI MELAMİN SÜNGER KOMPOZİT
MATERYALİ: KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SORBENT
OLARAK SUDA BULUNAN PETROL TÜREVLERİNİ, YAĞLI MADDELERİ
VE ORGANİK ÇÖZGENLERİ SEÇİCİ BİR ŞEKİLDE GİDERMEDEKİ
PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Süleyman Mert GÜREŞİR

KİMYA
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 16/02/2024 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Osman DUMAN (Danışman)

Doç. Dr. Ömer KESMEZ

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

ÖZET

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT ATMOSFERİNDE HAZIRLANAN HALLOYSİT NANOTÜP BAZLI MELAMİN SÜNGER KOMPOZİT MATERYALİ: KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SORBENT OLARAK SUDA BULUNAN PETROL TÜREVLERİNİ, YAĞLI MADDELERİ VE ORGANİK ÇÖZGENLERİ SEÇİCİ BİR ŞEKİLDE GİDERMEDEKİ PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Süleyman Mert GÜREŞİR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman DUMAN

Şubat 2024; 67 sayfa

Bu tezde, saflaştırılan ve yüzey aktivasyonu sağlanan halloysit nanotüpün (HNT'nin) ve metiltrioksolanın (METES'in) süperkritik karbondioksit atmosferinde melamin süngere (MS'ye) kaplanmasıyla hazırlanan MS bazlı yeni bir sorbent materyalinin (MS/METES'in) karakterizasyon çalışmaları, çeşitli petrol türevleri, yağlı maddeler ve organik çözümler için sorpsiyon kapasite değerlerinin belirlenmesi çalışmaları, sorpsiyon kinetiği çalışmaları ve yağ-su veya organik çözümler-su karışımlarını ayırma ve seçici bir şekilde giderme performansının belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. HNT ve METES kaplı MS sorbent materyalinin yüzey morfolojisini ve elementel kompozisyonunu belirlemek için sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılmıştır. Kaplanmamış MS materyalinde pürüzsüz bir yüzey yapısının bulunduğu ve MS yüzeyine kaplama işleminin gerçekleştirilmesiyle kaplanmış MS materyalinde pürüzlü bir yüzey yapısının olduğu gerçekleştirilen SEM analiziyle ispatlanmıştır. Ayrıca, kaplamanın MS materyaline başarılı bir şekilde uygulandığı gerçekleştirilen XPS analiziyle doğrulanmıştır. MS/METES sorbent materyalinin süperhidrofobik ve süperolefilik yüzey özelliğine sahip olduğunu ispatlamak için sırasıyla su ve yağ temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. MS/METES sorbent materyalinin su temas açısı $153,0^\circ$ ve yağ temas açısı 0° olarak ölçülmüştür. Farklı sıcaklıklarda 24 saat muhafaza edilen yeni sorbent materyalinin gerçekleştirilen su temas açısı ölçüm sonuçları, materyalin termal stabilitesinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir. MS/METES sorbent materyalinin kimyasal stabilitesini belirlemek amacıyla sorbent materyalinin HCl, NaOH ve NaCl çözeltilerine maruz bırakılmasının ardından sorbent materyalinde su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 0,01 M'lik HCl çözeltisi, 0,01 M'lik NaOH çözeltisi ve %5 (a/h)'lik NaCl çözeltisi içerisinde bekletilen sorbent materyalinin su temas açısı değeri sırasıyla $152,0^\circ$, $151,9^\circ$ ve $151,2^\circ$ olarak bulunmuştur. 15 kez kullanım sonrasında sorbent materyalinin kaplamasında ciddi bir deformasyonun olup olmadığını tespit etmek için MS/METES sorbent materyaline seçilen model kirleticiler (mazot, makine yağı ve kloroform) ile 15 kez sorpsiyon-sıkma prosesi uygulanmış ve daha sonra, her bir sorbent materyalinin su temas açısı değeri ölçülmüştür. Mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri ile 15 kez sorpsiyon-sıkma işlemi uygulanmış sorbent materyallerinin $148,2^\circ$ - $150,8^\circ$ aralığında elde edilen su temas açısı ölçüm sonuçları, MS/METES sorbent materyalindeki kaplamanın 15 kez kullanım sonrasında

bile ciddi bir deformasyona uğramadığını göstermiştir. Mazot, kloroform ve makine yağı kirleticileri için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve psödo ikinci derece kinetik modelinin deneysel sorpsiyon kinetiği verileriyle uyumunun psödo birinci derece kinetik modeline göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Ayrıca, MS/METES'in farklı kirleticiler için sorpsiyon kapasite değerleri belirlenmiştir. Aralarında benzinin, mazotun, kerosenin, makine yağının, zeytinyağının, toluenin, n-hekzanın, N,N-dimetilformamidin, dimetil sülfoksitin, kloroformun, petrol eterinin, etil alkolün ve ham petrolün yer aldığı çeşitli kirleticiler için MS/METES'in en yüksek sorpsiyon kapasite değerine 122,4 g/g'lık sorpsiyon kapasite değeri ile kloroformda ve en düşük sorpsiyon kapasite değerine de 46,9 g/g'lık sorpsiyon kapasite değeri ile petrol eterinde ulaştığı görülmüştür. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan sorbent materyalinin farklı ayırma metotlarında kullanılabilirliği incelenmiştir. Spontane ayırma metodu kullanılarak kloroform-su karışımında %99,9'luk bir ayırma verimiyle ve 2780 L/(m².sa)'lık akış miktarıyla kloroformun sudan seçimli bir şekilde ayrılması MS/METES sorbent materyali tarafından başarılmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Halloysit nanotüp, Melamin sünger, Modifikasyon, Silan, Sorpsiyon, Sorpsiyon kinetiği, Süperhidrofobik.

JÜRİ: Prof. Dr. Osman DUMAN

Doç. Dr. Ömer KESMEZ

Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL

ABSTRACT

HALLOYSITE NANOTUBE-BASED MELAMINE SPONGE COMPOSITE MATERIAL PREPARED UNDER SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE ATMOSPHERE: CHARACTERIZATION STUDIES AND EVALUATION OF ITS PERFORMANCE AS SORBENT FOR THE SELECTIVE REMOVAL OF PETROLEUM DERIVATIVES, OILY SUBSTANCES AND ORGANIC SOLVENTS FROM WATER

Süleyman Mert GÜREŞİR

MSc. Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Osman DUMAN

February 2024; 67 pages

In this thesis; some studies related with the characterization, the determination of sorption capacity values for various petroleum derivatives, oily substances and organic solvents, the sorption kinetics and the determination of separation and selective removal performance for oil-water or organic solvent-water mixtures were performed for a new MS-based sorbent material (MS/METES) prepared by the coating of sponge with purified- and activated-halloysite nanotube (HNT) and methyltriethoxysilane (METES) in supercritical carbon dioxide atmosphere. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were used to determine the surface morphology and elemental composition of MS sorbent material coated with HNT and METES, respectively. It was proved from SEM analysis that there was a smooth surface on uncoated MS material and a rough surface structure was formed on the coated MS material by performing the coating process on the MS surface. Moreover, it was also verified by XPS analysis that the coating was successfully applied to the MS material. Water and oil contact angle measurements were carried out to prove the superhydrophobic and superoleophilic surface properties of MS/METES, respectively. Water contact angle of 153.0° and oil contact angle of 0° were measured for MS/METES sorbent material. Water contact angle measurements of new sorbent material maintained at different temperatures for 24 h were performed and it was observed that the thermal stability of the material was quite good. For the determination of chemical stability of MS/METES sorbent material, water contact angle measurements were carried out on the sorbent material after exposure of the sorbent material to HCl, NaOH and NaCl solutions. Water contact angle value of the sorbent material kept in 0.01 M HCl solution, 0.01 M NaOH solution and 5% NaCl solution was found to be 152.0°, 151.9° and 151.2°, respectively. The sorption-squeezing process was applied to the MS/METES sorbent material with the selected pollutants (diesel, machine oil and chloroform) for 15 times and then the water contact angle value of each sorbent material was measured to determine whether there is any serious deformation in the coating of sorbent material after 15 uses. For the sorbent materials used in the 15 sorption-squeezing processes of diesel, machine oil and chloroform pollutants, water contact angle measurement results obtained in the range of 148.2°-150.8° exhibited that the coating on the MS/METES sorbent material did not undergo a serious deformation even after 15 uses. Kinetic studies were performed for diesel, chloroform and machine oil pollutants and it was

found that the fitting of pseudo second order kinetic model with experimental sorption kinetics data was better than that of the pseudo first order kinetic model. Furthermore, the sorption capacity values of MS/METES for various pollutants were determined. Among the various pollutants including gasoline, diesel, kerosene, machine oil, olive oil, toluene, n-hexane, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, chloroform, petroleum ether, ethyl alcohol and crude oil, it was observed that MS/METES reached the highest sorption capacity value in chloroform with a sorption capacity value of 122.4 g/g and the lowest sorption capacity value in petroleum ether with a sorption capacity value of 46.9 g/g. In this study, the usability of sorbent material in different separation methods was investigated. Using the spontaneous separation method, the selective separation of chloroform from water was achieved by the MS/METES sorbent material with the separation efficiency of 99.9% and the flux of 2780 L/(m².h) in the chloroform-water mixture.

KEYWORDS: Halloysite nanotube, Melamine sponge, Modification, Silane, Sorption, Sorption kinetics, Superhydrophobic.

COMMITTEE: Prof. Dr. Osman DUMAN

Assoc. Prof. Dr. Ömer KESMEZ

Assist. Prof. Dr. Seda DEMİREL TOPEL

ÖNSÖZ

Günümüzde çevresel sorunların artmasıyla birlikte sürdürülebilir çevresel teknolojiler ve malzemeler üzerine yapılan araştırmalar büyük bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, süperkritik karbondioksit atmosferinde metiltrietoksisilan ve halloysit nanotüp kullanılarak hazırlanan melamin sünger bazlı yeni bir sorbent materyalinin karakterizasyonu ve bu sorbentin suda bulunan petrol türevlerini, yağlı maddeleri ve organik çözümleri seçici bir şekilde uzaklaştırmadaki performansının değerlendirilmesi çevre koruma çabalarını desteklemek adına büyük bir öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasında, süperkritik karbondioksit atmosferinde üretilen melamin sünger/halloysit nanotüp/metiltrietoksisilan kompozit sorbent materyalinin karakterizasyon çalışmaları ve suda bulunan petrol türevi madde, yağlı madde ve organik çözümleri kirleticilerini seçimli ve etkili bir biçimde gidermedeki performans sonuçları sunulmaktadır. Elde edilen veriler, bu kompozit materyalin sularda kirleticiler olarak yer alan petrol türevi maddeleri, yağlı maddeleri ve organik çözümleri seçimli şekilde uzaklaştırmada etkili bir sorbent olduğunu göstermektedir.

Gerçekleştirilen tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TÜBİTAK 1001 programı kapsamında “Deniz/Okyanus Yüzeyindeki Petrol Türevi, Yağlı Madde ve Organik Çözümleri Kirleticilerini Seçici Bir Şekilde Temizlemek İçin CO₂ Ortamında Melamin Sünger/Alkoksilan/Halloysit Nanotüp Kompozit Sorbent Materyallerinin Hazırlanması” başlıklı 221M385 nolu proje ile desteklenmiştir.

Tez çalışmam süresince, bilgi birikimi ve deneyimlerini benimle paylaşan, bana bu konuda çalışma fırsatı sunan, çalışmamı ve tezimi planlayan, tez deneylerinin gerçekleştirilmesinde bana çok fazla miktarda yardımları bulunan, veri işleminin büyük bir kısmını gerçekleştiren, tez yazıma çok fazla emek veren, titizliği, sabrı ve yol göstericiliğiyle tanımaktan ve öğrencisi olmaktan büyük onur duyduğum değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN’a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), süperkritik karbondioksit atmosferinde melamin süngerin kaplanması işlemini gerçekleştiren Sayın Doç. Dr. Uğur CENGİZ’e (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi), her konuda yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ’a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi) ve deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde ve verilerin işlenmesinde katkıları bulunan Sayın Arş. Gör. Ceren ÖZCAN DİKER’e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi) teşekkürlerimi sunmak isterim.

Son olarak; hayatım boyunca arkamda olan, ideallerim ve hedeflerim doğrultusunda beni sürekli cesaretlendiren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen ve sevgileriyle sürekli güç veren değerli aileme ve sevgili eşime sonsuz sevgilerimle teşekkür ederim. Umarım bu çalışma, çevre sorunlarına karşı daha etkili çözümlerin geliştirilmesine katkı sağlar.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Su ve Su Kirliliği.....	1
1.2. Yağlı Maddeler ve Organik Çözümler ile Suların Kirlenmesi.....	1
1.3. Suda Yer Alan Yağlı Madde/Organik Çözümler Kirlenmelerini Temizlemede Kullanılan Metotlar	3
1.4. Yağlı Madde/Organik Çözümler-Su Karışımını Ayırmada Sorpsiyon Metodunun Kullanımı ve Bu Amaçla Kullanılan Sorbent Materyalleri	6
1.5. Kirlenici Sorpsiyonu ve Yaygın Olarak Kullanılan Sorpsiyon Kinetiği Modelleri	7
1.5.1. Psödo birinci derece kinetik model	7
1.5.2. Psödo ikinci derece kinetik model	8
1.6. Temas Açısı ve Temas Açısı Değerlerine Göre Materyallerin Yüzey Özelliklerinin Sınıflandırılması.....	8
1.6.1. Petal ve lotus etkili yüzeyler	9
1.6.2. Temas açısı histeresi ve kayma açısı	10
1.7. 3 Boyutlu Sorbent Materyali Olarak Melamin Sünger ve Melamin Süngerin Özellikleri.....	11
1.8. Melamin Sünger Yüzeyini Hidrofobik veya Süperhidrofobik Hale Getirmek İçin Kullanılan Modifiye Edici Ajanlar.....	12
1.8.1. Organosilanlar ile yüzey modifikasyonu.....	12
1.8.2. Karbon bazlı malzemeler ile modifikasyon	13
1.8.3. Metal organik kafes yapılar ile modifikasyon.....	13
1.8.4. İnorganik oksit bileşiklerin kullanılması ile modifikasyon.....	14
1.9. Sorbent Materyal Yüzeylerinin Hidrofobik veya Süperhidrofobik Hale Getirilmesinde Kullanılan Yüzey Kaplama Metotları.....	14
1.9.1. Daldırma ile kaplama metodu	14

1.9.2. Kimyasal buhar biriktirme ile kaplama metodu	15
1.9.3. Sprey kaplama metodu	15
1.9.4. Süperkritik karbon dioksit ortamında kaplama metodu	16
1.10. Halloysit Nanotüp ve Özellikleri.....	16
1.11. Silan Bileşikleri ve Yüzey Kaplamada Silan Bileşiklerinin Kullanımı	17
1.12. Çalışmanın Amacı	18
2. KAYNAK TARAMASI	19
2.1. Sudan Yağlı Madde/Organik Çözgen Kirleticilerini Seçimli Bir Şekilde Gidermede Melamin Sünger Bazlı Süperhidrofobik Sorbent Materyallerinin Kullanımı ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	19
2.2. Sudan Yağlı Madde/Organik Çözgen Kirleticilerini Seçimli Bir Şekilde Gidermede Süperhidrofobik Diğer Sorbent Materyallerinin Kullanımı ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	21
3. MATERYAL VE METOT	24
3.1. Materyal.....	24
3.2. Metot	24
3.2.1. Simüle Okyanus Suyunun Hazırlanması.....	24
3.2.2. MS'nin hazırlanması	25
3.2.3. HNT'nin saflaştırılması ve aktivasyonu.....	25
3.2.4. MS'nin süperkritik karbondioksit atmosferinde METES ve HNT ile kaplanmasıyla MS/METES sorbent materyalinin hazırlanması	25
3.2.5. Karakterizasyon çalışmaları	25
3.2.6. Stabilite çalışmaları	26
3.2.7. MS/METES sorbent materyali için sorpsiyon kinetiği, sorpsiyon kapasite değerlerini belirleme ve yeniden kullanım sonucunda sorbent materyalinin sorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişimleri belirleme çalışmaları	27
3.2.8. Seçimli şekilde farklı çözelti ortamlarında kirletici damla giderimi ve yağlı madde-su veya organik çözgen-su karışımlarında ayırma çalışmaları	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. MS ve MS/METES Materyallerinin Karakterizasyon Sonuçları	30
4.2. MS/METES Sorbentinin Islanabilirlik Davranışları	32
4.3. MS/METES Sorbentinin Sıvı Temas Açısı ve Stabilite Sonuçları	35
4.4. Mazot, Makine Yağı ve Kloroform İçin MS/METES'in Sorpsiyon Kinetiği Sonuçları.....	39

4.5. MS/METES'in Sorpsiyon Kapasite Değerleri ve Yeniden Kullanım Sonucunda Sorpsiyon Kapasitesinde Meydana Gelen Değişim.....	46
4.6. Farklı Çözelti Ortamlarında MS/METES'in Seçimli Şekilde Kirletici Damla Giderim Performansı	50
4.7. Farklı Ayırma Metotlarının Kullanılması ile Çeşitli Yağ/Organik Çözgen-Su Karışımlarını Ayırmada MS/METES'in Kullanılabilirliği.....	54
5. SONUÇLAR	58
6. KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Süperkritik Karbondioksit Atmosferinde Hazırlanan Halloysit Nanotüp Bazlı Melamin Sünger Kompozit Materyali: Karakterizasyon Çalışmaları ve Sorbent Olarak Suda Bulunan Petrol Türevlerini, Yağlı Maddeleri ve Organik Çözümleri Seçici Bir Şekilde Gidermedeki Performansının Değerlendirilmesi” başlıklı bu çalışmanın, akademik kurallara ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

16/02/2024

Süleyman Mert GÜREŞİR

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°	: Derece
°C	: Santigrat derece, sıcaklık birimi
cm	: Santimetre, uzunluk birimi
cm ⁻¹	: 1/santimetre, dalga sayısı birimi
cm ³	: Santimetreküp, hacim birimi
dk	: Dakika, zaman birimi
eV	: Elektron volt, enerji birimi
g	: Gram, kütle birimi
k ₁	: Psödo birinci derece hız sabiti
k ₂	: Psödo ikinci derece hız sabiti
km ²	: Kilometrekare, alan birimi
km ³	: Kilometreküp, hacim birimi
L	: Litre, hacim birimi
ln	: Doğal logaritma
m	: Sorbent kütlesi
M	: Molarite, konsantrasyon birimi
m ²	: Metrekare, alan birimi
mg	: Miligram, kütle birimi
mL	: Mililitre, hacim birimi
nm	: Nanometre, uzunluk birimi
q _e	: Dengede sorbentin gramı başına sorplanan sorbat miktarı
q _t	: Herhangi bir t anında sorbentin gramı başına sorplanan sorbat miktarı
r ²	: Korelasyon katsayısı

rpm	: Dakikadaki devir sayısı
t	: Zaman
μL	: Mikrolitre

Kısaltmalar

APTES	: Aminopropiltrietoksisilan
AO	: Asit Oranj
CA	: Temas açısı
CAH	: Temas açısı histeresisi
CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CW	: Kandelilla mumu
FTS	: Perflorodesiltriklorosilan
G	: Grafen
GK	: Kondagou sakızı
GO	: Grafen oksit
GPTS	: 3-(Glisidiloksipropil) trimetoksisilan
HDTMS	: Hekzadesiltrimetoksisilan
HNT	: Halloysit nanotüp
IR	: Kızıl ötesi
LDH	: Çift katmanlı hidroksitler
MB	: Metilen Mavisi
METES	: Metiltrietoksisilan
MG	: Malahit Yeşili
MNP	: Manyetik nanoparçacık
MS	: Melamin sünger

MS/METES	: Metiltrietoksisilan ve HNT ile kaplı melamin sünger
OTS	: Oktadesiltrioklorosilan
PAC	: Polialüminyum klorür
PAM	: Poliakrilamid
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PFS	: Poliferrik sülfat
PS	: Poliüretan sünger
PTFE	: Politetrafloroetilen
RESS	: Hızlı genişleme prosesi
SA	: Kayma açısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TDA	: Tetradesilamid
TEHFDS	: Trietoksi (1H, 1H, 2H, 2H-heptadekaflorodesil) silan
TEOS	: Tetraetoksisilan
TFAA	: Trifloroasetik asit
TMHFDS	: Trimetoksi (1H, 1H, 2H, 2H-heptadekaflorodesil) silan
OTS	: Oktadesiltrioklorosilan
VTES	: Viniltrietoksisilan
VTMS	: Viniltrimetoksisilan
WCA	: Su temas açısı
XPS	: X-Işını fotoelektron spektroskopisi
2D	: 2 boyutlu
3D	: 3 boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 1970-2022 yılları arasında tankerlerle petrolün taşınması esnasında tankerlerde meydana gelen petrol sızıntılarının sebepleri ve yüzde miktarları.....	2
Şekil 1.2. Temsili ıslanabilirlik durumları. (a) Young ıslatma durumu, (b) Wenzel ıslatma durumu, (c) Cassie-Baxter ıslatma durumu	9
Şekil 1.3. Süperhidrofobik yüzeylerde petal etki ve lotus etkisi	10
Şekil 4.1. Kaplanmamış melamin süngerin 50 µm’lik ve 10 µm’lik skala barında çekilen SEM görüntüleri.	30
Şekil 4.2. Kaplanmış melamin süngerin 10 µm’lik, 5 µm’lik ve 10 µm’lik skala barında kaydedilen SEM görüntüleri.	30
Şekil 4.3. MS ve MS/METES materyallerinin XPS spektrumları.....	31
Şekil 4.4. Kaplanmamış ve kaplanmış melamin süngerlerin fotoğraf görüntüleri.	33
Şekil 4.5. Kaplanmamış ve kaplanmış melamin süngerlerin sudaki davranışlarına ait fotoğraf görüntüsü.	33
Şekil 4.6. Kaplanmamış ve kaplanmış MS materyallerinin su içerisindeki görüntüleri.	34
Şekil 4.7. MS/METES sorbenti üzerinde damlatılan farklı su, zeytinyağı ve korrozif çözelti damlalarının fotoğraf görüntüleri. (Damlaların daha iyi görünmelerini sağlamak amacıyla 0,01 M’lik HCl çözeltisi Asit Oranj 8 boyarmaddesi ile, 0,01 M’lik NaOH çözeltisi malahit yeşili boyar maddesi ile, zeytinyağı Oil Red O boyarmaddesi ile, %5’lik NaCl çözeltisi Auramin O boyarmaddesi ile ve su Metilen Mavisi boyarmaddesi ile renklendirilmiştir.).....	35
Şekil 4.8. 25, 40, 60 ve 80 °C’de 24 saat muhafaza edilen MS/METES sorbent materyalinin ölçülen su temas açısı değerleri.	36
Şekil 4.9. Farklı korrozif çözeltilere maruz bırakılan MS/METES sorbentinin su temas açısı değerleri.	37
Şekil 4.10. MS/METES sorbent materyaline mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileriyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulandıktan sonra sorbent materyalinin kaydedilen su temas açısı değerleri.....	38
Şekil 4.11. MS/METES sorbent materyaline mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileriyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra, düz zeminde sorbent materyaline damlatılan su damlasının sorbent materyali düz zemine göre 90°’lik bir açıyla çevrildikten sonra temas açısı ölçüm cihazında kaydedilen fotoğraf görüntüleri.	39
Şekil 4.12. Mazot kirleticisi için MS/METES sorbent materyali sorpsiyon kapasite değerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	40
Şekil 4.13. Makine yağı kirleticisi için MS/METES sorbent materyali sorpsiyon kapasite değerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	40

Şekil 4.14. Kloroform kirleticisi için MS/METES sorbent materyali sorpsiyon kapasite değerinin zamana bağlı olarak değişimi.....	41
Şekil 4.15. Mazotun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo birinci derece kinetik model grafiği.	42
Şekil 4.16. Makine yağının MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo birinci derece kinetik model grafiği.....	42
Şekil 4.17. Kloroformun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo birinci derece kinetik model grafiği.....	43
Şekil 4.18. Mazotun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo ikinci derece kinetik model grafiği.	44
Şekil 4.19. Makine yağının MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo ikinci derece kinetik model grafiği.	44
Şekil 4.20. Kloroformun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo ikinci derece kinetik model grafiği.	45
Şekil 4.21. Birbirinden farklı 13 kirletici için MS/METES sorbent materyalinin sorpsiyon kapasite değeri.	46
Şekil 4.22. Mazot kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin mazot sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi.	48
Şekil 4.23. Makine yağı kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin makine yağı sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi.	48
Şekil 4.24. Kloroform kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin kloroform sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi.	49
Şekil 4.25. Simüle okyanus suyu yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	50
Şekil 4.26. 1 M'lık HCl çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	51
Şekil 4.27. 1 M'lık NaOH çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	51
Şekil 4.28. %5'lik NaCl çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	52
Şekil 4.29. Simüle okyanus suyu içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	52

Şekil 4.30. 1 M'lik HCl çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	53
Şekil 4.31. 1 M'lik NaOH çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	53
Şekil 4.32. % 5'lik NaCl çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.	54
Şekil 4.33. Spontane ayırma metodunun kullanılması ile zeytinyağı-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.....	55
Şekil 4.34. Yerçekimi kuvvetine dayalı ayırma metodunun kullanılması ile kloroform-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.....	55
Şekil 4.35. Sürekli ayırma prosesi metodunun kullanılması ile mazot-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.....	56
Şekil 4.36. Manyetik karıştırıcıda dinamik metodunun kullanılması ile mazot-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Suda yer alan yağlı madde/organik çözgen kirleticilerini temizlemede kullanılan metotlar ve bunların avantaj ve dezavantajları.....	5
Çizelge 4.1. MS ve MS/METES materyallerinin XPS elementel analiz sonuçları.	31
Çizelge 4.2. MS/METES sorbent materyali tarafından mazot, makine yağı ve kloroform kirleticilerinin sorpsiyonlanması prosesine ilişkin hesaplanan psödo birinci derece ve psödo ikinci derece kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları.	45



1. GİRİŞ

1.1. Su ve Su Kirliliği

Yaşadığımız dünya üzerinde küresel ısınmanın etkisini iyiden iyiye hissettirmesi, kontrolsüz nüfus artışı ve bu artışın getirdiği endüstrileşmeye duyulan ihtiyaç, suyun önemini ve suya ne kadar bağımlı bir dünyamız olduğu gerçeğini gözler önüne sermektedir. Dünya'daki su kaynaklarının %97,5'ini okyanuslar ve denizler ve %2,5'ini nehirler ve göller oluşturmaktadır. Dünya üzerinde mevcut olarak yararlanabileceğimiz elverişli tatlı su miktarı, bilinenin aksine oldukça yetersizdir. Stratejik ve hayati öneme sahip olan su kaynakları, küresel ısınma sebebiyle her geçen gün tükenmektedir. Mevcut koşullarda sahip olduğumuz su kaynaklarının kirlenmemesi ve hatta kirlenen su kaynaklarının temizlenmesi uzun vadede Dünya'nın geleceği için çok büyük önem taşımaktadır. Dünya yüzeyindeki 1,4 milyar km³'lük su rezervinin sadece %1'i kullanıma uygun olan tatlı su niteliğindedir. Nüfus artış hızının yüksek olduğu yerlerde su kaynakları giderek yetersiz hale gelmektedir ve susuzluk tehdidiyle baş başa kalınmaktadır. Afrika'nın büyük bir bölümü, Ortadoğu, Çin'in güneyi ve Hindistan susuzluk tehdidi yoğun bir biçimde hisseden bölgelerdendir. Bunun yanı sıra yaşadığımız gezegende hızlı bir şekilde gerçekleşen nüfus artışı, gıda talebini tetiklemektedir. Bu nedenle, tarım alanlarının arttırılması kaçınılmaz hale gelmektedir ve dolayısıyla, tarım alanlarının arttırılması ile birlikte sulama ihtiyacı oluşmaktadır. Halen Dünya üzerindeki su tüketiminin yaklaşık %70'ini tarımsal sulama oluşturmaktadır (Yılmaz 2015).

Madencilik faaliyetleri, endüstri için çok büyük bir öneme sahip olsa da bu faaliyetler sonucu ortaya çıkan kirlilik insan yaşamını ve çevreyi tehlikeye atmaktadır. Madencilik faaliyeti sırasında kullanılan ya da maden drenajı esnasında kendiliğinden ortaya çıkan yüksek konsantrasyona sahip kimyasallar başta su ekosistemi olmak üzere tüm ekosistemlere büyük zarar vermektedir (Dasgupta 2012). Deniz altında yapılan bir madencilik işleminin günde ortalama 140.000 L suyu kirlettiği bilinmektedir (Guerin 2002).

Maden endüstrisinin dışında, gıda endüstrisi de tüm Dünya'da su kirliliğine neden olan sektörlerin başında gelmektedir. Özellikle atık yağların sulara karışmasıyla oluşan kirlilik günümüzde inanılmaz boyutlara ulaşmıştır. Sadece Avrupa ülkelerinde yıllık 700.000-1.000.000 ton atık yağın üretildiği raporlanmıştır. Çin, Malezya ve Hindistan gibi Asya ülkelerinde bu rakam, ülke başına 40.000 ton olarak bildirilmiştir (Ismail 2005).

1.2. Yağlı Maddeler ve Organik Çözgenler ile Suların Kirlenmesi

Petrokimya endüstrisinin neden olduğu petrol kirliliği çoğunlukla okyanuslarda suyun altından petrol çıkarılması işlemi sırasında meydana gelen sızıntılar ve yer altından çıkarılan petrolün nakliyesi sırasında yaşanan kazalar sebebiyle meydana gelmektedir. Bu durum, acil bir şekilde çözülmesi gereken küresel çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır.

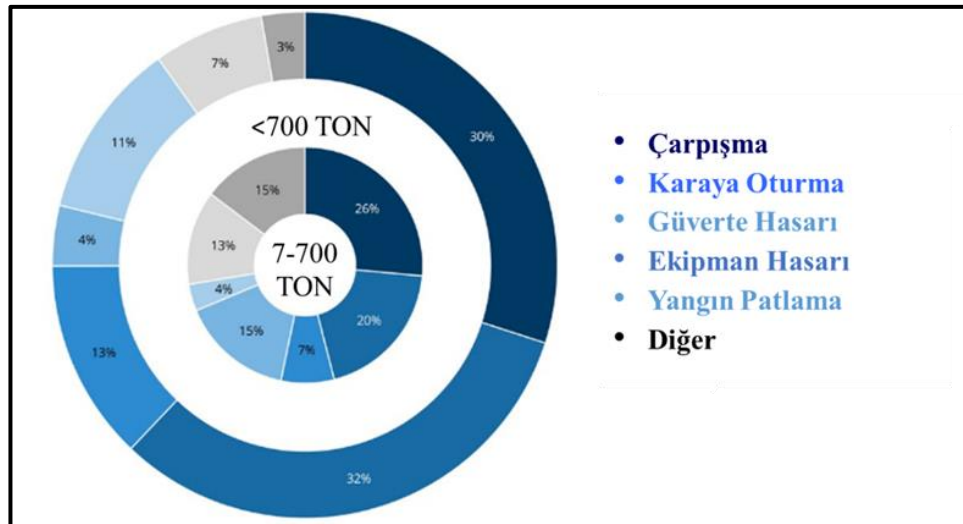
Petrolün okyanuslarda taşınmasından kaynaklanan petrol kirliliği, ciddi çevresel ve ekonomik sonuçlar doğurabilmektedir. Petrolün okyanuslar üzerinde taşınma sırasında meydana gelen bazı sızıntılar ve kazalar, deniz ortamının petrolle kirlenmesine ve bunun neticesinde, okyanus habitatının zarar görmesine neden olmaktadır. Bu durum, balıkçılık

ve turizm endüstrisini de etkileyebilmektedir. Suları petrol kirliliğinden etkilenen ülkeler, sularını temizlemek için çok ciddi miktarlarda harcamalar yapmaktadır. Ayrıca; sularda oluşan petrol sızıntıları, ekosistem ve okyanus ortamındaki canlılar üzerinde uzun vadeli etkilere neden olabilmektedir. Okyanuslarda görülen petrol taşımacılığı kaynaklı kirlilik riskini azaltmak için ülkeler, petrol taşımacılığı konusunda katı düzenlemeler yapmalı, güvenlik önlemleri almalı ve ayrıca, sulara petrol türevi maddelerin dökülmesi durumunda acil müdahale planlarına sahip olmalıdır (Adebajo vd. 2003). Bununla birlikte, karayolu ile yapılan petrol taşımacılığında meydana gelen bazı kazalar sonucunda hızlı müdahale gerçekleştirilemediği için petrol türevi maddeler sızıntı halinde akarsu ve göl gibi çeşitli su kaynaklarına karışmaktadır ve suları kirletmektedir.

Petrolün taşınması sırasında meydana gelen kazaların sayısında özellikle son yıllarda bir artış gözlenmektedir. 2018 yılında Çin’de meydana gelen tanker kazasında, petrol ürünü yüklü bir gemide patlama meydana gelmiş ve bu kaza nedeniyle, 10 km²’lik bir deniz yüzey alanı 113.000 ton petrol türevi yağlı madde ile kirletilmiştir (Pu vd. 2020).

Uluslararası Tanker Sahipleri Kirlilik Federasyonu tarafından yayımlanan raporda yer alan rakamlara bakıldığında, sadece 2022 yılı içerisinde petrol türevi maddelerin okyanuslar üzerinden taşınması sırasında üç büyük petrol türevi madde sızıntısının (>700 ton) ve dört orta ölçekli petrol türevi madde sızıntısının (7-700 ton) kayıtlara geçtiği anlaşılmaktadır. 2022 yılı içerisinde gerçekleşen bu büyük sızıntıların iki tanesi Asya’da ve bir tanesi Afrika’da meydana gelmiştir. Bu sızıntılar sonucunda, 14.000 tondan fazla petrol sulara karışmıştır. Orta ölçekli sızmalar ise Kuzey Amerika, Asya ve Afrika’da gerçekleşmiştir. Sadece 2022 yılında tanker sızıntıları nedeniyle çevreye yayılan toplam petrol hacmi yaklaşık 15.000 ton olmuştur (<https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>).

1970-2022 yılları arasında kaydedilen petrol sızıntılarının çoğu (>7 ton) çarpışma ve karaya oturma sonucunda meydana gelmiştir (Şekil 1.1) (<https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/>).



Şekil 1.1. 1970-2022 yılları arasında tankerlerle petrolün taşınması esnasında tankerlerde meydana gelen petrol sızıntılarının sebepleri ve yüzde miktarları.

Okyanuslarda gerçekleştirilen petrol çıkarma işlemi esnasında da petrol taşınmasında olduğu gibi büyük kazalar yaşanabilmektedir ve bunun sonucunda, ciddi su kirlilikleri meydana gelmektedir. Örneğin, 2010 yılında BP firmasına ait “Deepwater Horizon” isimli petrol sondaj kulesinin patlaması neticesinde 210 milyon galondan fazla petrolün Meksika Körfezi’ne salınması, son 15 yılda görülen en ciddi su kirliliği olaylarından biri olarak nitelendirilmektedir. 2010 yılında meydana gelen bu patlamanın etkileri yıllarca devam etmiş ve birçok canlı türünün nesli yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmıştır. Ayrıca, Meksika Körfezi’nde meydana gelen bu kazanın etkilerini azaltmak için yapılan çalışmalara milyonlarca dolar para harcanmış ve ekonomik olarak ağır faturalarla karşı karşıya kalınmıştır (Wang vd. 2012).

Toksik ve kanserojenik özelliklere sahip organik çözenler, endüstride yaygın bir şekilde büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Bu çözenlerin bir kısmı, gerçekleştirilen proseslerin ardından sulara bırakılmaktadır. Toksik ve kanserojenik özellikteki organik çözenlerin deniz yolu ve karayolu ile taşınması esnasında meydana gelen bazı kazalar neticesinde, bu çözenler sulara karışmaktadır. Tarımsal sulama sularına karışan toksik organik çözenler, sulama yolu ile yetiştirilen bazı bitkilere ulaşmaktadır ve dolaylı olarak da bu bitkileri tüketen canlıların vücutlarına geçebilmektedir.

Endüstride kullanılan petrol türevlerini, yağlı maddeleri ve organik çözenleri içeren atık sular, bazen herhangi bir arıtma veya temizleme işlemine tâbi tutulmadan doğrudan su kaynaklarına (nehirlere, göllere, denizlere ve okyanuslara) yasalara aykırı bir şekilde boşaltılmaktadır. Bunun neticesinde, ciddi çevre felaketleri yaşanmaktadır.

Petrol türevleriyle, yağlı maddelerle veya organik çözenlerle kirlenmiş sular, genellikle insanların sağlığına zarar verebilecek ve hatta ekosistem üzerinde korkunç bir etkiye sahip olabilecek toksik kimyasallar içermektedir. Bu nedenle, sulardan bu tip kirleticilerin seçici bir şekilde toplanması ve uzaklaştırılması için yeni metotların ve materyallerin geliştirilmesi son derece önemlidir.

1.3. Suda Yer Alan Yağlı Madde/Organik Çözen Kirleticilerini Temizlemede Kullanılan Metotlar

Bilim insanları, sulardan yağlı maddelerin ve organik çözenlerin giderilmesi konusunda çeşitli metotların geliştirilmesi veya mevcut metotlar için kullanıma elverişli yeni materyallerin geliştirilmesi konusunda sürekli çalışmalar gerçekleştirmektedir. Son yıllarda bu çalışmaların sayısında hızlı bir yükseliş gözlemlenmektedir (Varjani vd. 2020). Hali hazırda endüstride kullanılan metotlar arasında yüzeyden sıyırma metodu, kirliliğin yerinde yakılması, kimyasal dağıtma işlemi uygulaması, flokülasyon ve sorpsiyon yer almaktadır.

Yüzeyden sıyırma metodu, çok fazla teknolojik olmayan mekanik cihazlarla kirliliğin yüzeyden sıyırılması esasına dayanmaktadır. Bu metot, sınırlı bir şekilde işe yaramaktadır. Yüksek enerji tüketmesi ve dalga büyüklüğünün 1-1,5 metreyi aştığı durumlarda kullanılamaması nedeniyle sıyırma metodu, makul bir temizleme ve ayırma metodu olarak görülmemektedir (Cormack 1999).

Yine zaman zaman uygulandığı bilinen yerinde yakma metodu da hava şartlarına fazla bağımlı olma ve sudaki canlılara zarar verebilme gibi bazı dezavantajlara sahiptir

(Shi vd. 2017). Yerinde yakma metodu, sahip olduğu bu dezavantajlar nedeniyle sadece çok acil durumlarda tercih edilen bir metot olmuştur.

Bir diğer temizleme metodu olan kimyasal dağıtma metodu ise daha çok kötü hava koşullarında kullanılmaktadır (Chandrasekar vd. 2006). Yu ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptıkları bir çalışmada, kullanılan kimyasal dağıtıcıların su yüzeyindeki petrol türevi maddelerin damlacık boyutlarını ciddi anlamda düşürdüğü belirtilmiştir (Yu vd. 2021). Bu metodun en büyük dezavantajı, viskozitesi yüksek olan kirleticilerde işe yaramamasıdır.

Flokülasyon, suyun içinde asılı duran veya çok yavaş bir hızda çökmekte olan partiküllerin dışarıdan bir katkı yardımıyla bir araya getirilmesi ve bir bütün olarak daha büyük birikintiler oluşturmalarını sağlama metodudur. Polialüminyum klorür (PAC), poliferrik sülfat (PFS) ve poliakrilamid (PAM) bu metotta sıklıkla kullanılan kimyasallar arasında yer almaktadır. Bu metot, tam bir ayırma metodundan ziyade bir ön uygulama olarak kullanılmaktadır. Pan vd. (2018), yaptıkları bir çalışmada petrol içeren atık sudan poliakrilamid ilavesiyle yağlı kısmı çöktürmeyi başarmışlar, fakat sudaki bulanıklığın dağılmadığını gözlemlemişlerdir.

Sorpsiyon metodu, kolay bir şekilde uygulanabilen, diğer metotlara kıyasla ucuz ve kullanışlı bir metottur. Bu metotta, sorbent materyalinin seçimi çok büyük öneme sahiptir. Uygun bir sorbent materyali, sorpsiyon metodunda bazen defalarca performansını kaybetmeden kullanılabilir. Sorpsiyon metodu günümüzde kullanılan en önemli metotlar arasındadır ve popülerliğini sürdürmektedir.

Çizelge 1.1’de suda yer alan yağlı madde/organik çözgen kirleticilerini temizlemede kullanılan metotların isimleri, metotlarda kullanılan materyaller ve bu metotların avantaj ve dezavantajları listelenmektedir.

Çizelge 1.1. Suda yer alan yağlı madde/organik çözgen kirleticilerini temizlemede kullanılan metotlar ve bunların avantaj ve dezavantajları (Varjani vd. 2020).

Metot adı	Metotta kullanılan materyal	Metodun avantajı	Metodun dezavantajı
Yüzeyden sıyırma	Sıyırıcı ve süpürücü	Yüksek bir teknoloji gerektirmemesi	Dalga yüksekliğinin 1-1,5 metreyi aştığı durumlarda başarısız olması
Yerinde (<i>in-situ</i>) yakma	Ateş	Hızlı müdahale imkânına sahip olması	Rüzgârlı havalarda başarısız olması ve su ekosistemine zarar vermesi
Kimyasal dağıtma	Çeşitli kimyasallar	Kötü hava koşullarında bile etkili olması	Çok viskoz olan kirleticiler için etkisiz olması
Flokülasyon	Çeşitli kimyasallar	Çabuk müdahale için uygun olması	Yüksek maliyete sahip olması
Sorpsiyon	Seçici sorbent materyali	Bazı sorbent materyalleri ile yüksek sorpsiyon kapasitesi elde edilebilmesi ve seçimli sorpsiyon gerçekleştirilmesi, basit ve pratik bir metot olması	Bazen sorbent materyallerinin tekrar kullanıma uygun olmaması, bazı sorbent materyallerinin yüksek maliyete sahip olması

Sorpsiyon metodunda sünger, aerjel, membran, ızgara vb. formlarda çeşitli sorbent materyalleri kullanılmaktadır. Suda yer alan yağlı madde/organik çözgen kirleticilerini temizlemede kullanılan sorbent materyalleri genellikle düşük sorpsiyon

kapasitesine sahip olmaları, suyu ve yağlı/organik çözgeni aynı anda, seçici olmayan bir şekilde sorplaması ya da düşük bir seçicilik ile ayırma işlemi gerçekleştirmesi gibi sebeplerle ham formlarıyla çok fazla kullanılmamaktadır. Ayrıca, bu tip malzemelerin doğal hallerinde yeniden kullanılması da çok zorlu bir süreç gerektirmektedir. Bu yüzden, sorbent olarak kullanılacak olan materyallerin modifikasyon süreçlerinin araştırılması ve incelenmesi son derece önemlidir. Son yıllarda bu konuda yapılan çalışmaların sayısında ciddi bir artış görülmektedir. Suda yer alan yağlı madde/organik çözgen kirleticilerini temizlemede kullanılacak olan ideal bir sorbent materyalinin sahip olması gereken en önemli özellikler arasında sorbent materyalinin yüksek bir sorpsiyon kapasitesine sahip olması, oldukça hızlı bir şekilde sorpsiyon prosesini gerçekleştirmesi, seçimli bir şekilde ayırma işlemi yapması, yağlı madde-su veya organik çözgen-su karışımlarını yüksek bir ayırma verimi ile ayırması, tekrar kullanım özelliğine sahip olması, düşük maliyetli olması ve çevre dostu olması yer almaktadır (Hou vd. 2017).

Su ve yağ/organik çözgen karışımını ayırma işleminde kullanılan sorpsiyon metodunda, genellikle 3 boyutlu (3D) ve sünger gibi boşluklu bir yapıya sahip materyaller tercih edilmektedir (Ge vd. 2018).

1.4. Yağlı Madde/Organik Çözgen-Su Karışımını Ayırmada Sorpsiyon Metodunun Kullanımı ve Bu Amaçla Kullanılan Sorbent Materyalleri

Sorpsiyon metodu, kolay uygulanabilir ve ucuz olmasından dolayı sulardan kirletici maddelerin gideriminde oldukça yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bu metodun popüler olması ile, sorpsiyon metodunda kullanılan sorbent materyallerinin çeşitliliği de artmıştır. Pamuklar, zeolitler, aktive edilmiş karbonlar ve daha birçok farklı malzeme bu metotta sorbent olarak denenmiştir. Bu materyallerin birçoğu düşük sorpsiyon kapasite değerine sahiptir, seçici değildir (yani suyu ve petrol ürünü maddeyi/yağlı maddeyi/organik çözgeni aynı anda sorplamaktadır) veya yeniden kullanıma elverişli değildir ve bu nedenle, bilim insanlarınca kullanıma uygun bulunmamaktadır (Guo vd. 2017). Bu durum, bilim insanlarını çeşitli alternatif yeni materyaller geliştirmeye yöneltmiştir. Özellikle sünger formundaki materyaller çok fazla miktarda boşluklu yapıları, geniş spesifik yüzey alanları, yüksek termal kararlılıkları ve güçlü mekanik dayanımları gibi avantajları sayesinde bu metotla kullanılabilecek sorbent materyali olarak öne çıkmıştır. Melamin ve poliüretan süngerler bilim insanlarınca sıklıkla araştırmalara konu edilmiş ve bu süngerlerin çeşitli yüzey modifikasyonu ajanlarıyla modifiye edilmesi sonucu hazırlanan modifiye süngerlerin yağlı madde-su veya organik çözgen-su karışımlarını ayırmadaki performansları test edilmiştir (Guan vd. 2019).

Yapılan araştırmalar sonucunda özellikle son yıllarda film ve membran gibi 2 boyutlu (2D) malzemelerin denizler ve okyanuslar gibi geniş dış çevre uygulamalarında üç boyutlu (3D) malzemelere göre filtrelenen kirliliğin depolanmasının mümkün olmaması gibi önemli bir dezavantaja sahip olduğu görülmüş ve 2D malzemelerin belirtilen dış ortamlarda kullanımları sınırlandırılmıştır. Boşluklu yapıya sahip 3D malzemelerde ise böyle bir dezavantajın bulunmadığı ve boşluklu yapının direkt olarak kirliliği bünyesinde tutabildiği belirtilmiştir (Gupta vd. 2017).

Poliüretan sünger, boşluklu yapı ihtiva eden 3D materyallerin başında gelmektedir. Yi vd. (2020), poliüretan sünger üzerinde bir modifikasyon işlemi

gerçekleştirmişler ve yapılan modifikasyonun da etkisiyle yağ-su karışımını ayırmak için yüksek seçicilik gösteren bir sorbent materyali üretmeyi başarmışlardır. Kim vd. (2019), poliüretan köpük yapılı malzemeyi grafen oksit ve zeolitik imidazol karışımı ile modifiye etmişler ve hazırlanan malzeme ile 35 g/g'lık yağ sorpsiyon kapasitesi değerine ulaşmışlardır. Gu vd. (2020) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, hidrofobik ve manyetik özelliklere sahip aerogel formunda bir sorbent materyali geliştirilmiştir. Geliştirilen bu materyalin hazırlanmasında yapıya hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla eklenen oleik asit, hazırlanan sorbent materyalinin yağ sorplama kapasitesini de arttırmıştır.

1.5. Kirletici Sorpsiyonu ve Yaygın Olarak Kullanılan Sorpsiyon Kinetiği Modelleri

Sorpsiyon, kirletici maddenin bir sorbent üzerinde tutunması olayıdır ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu işlem, ara yüzeylerde gerçekleşmektedir ve çoğunlukla katı sorbent üzerinde sıvı ya da gaz fazlarındaki kirletici maddenin tutunması prensibine dayanmaktadır. Sorpsiyon prosesinde, tutunmanın gerçekleştiği maddeye sorbent, tutunan maddeye ise sorbat adı verilmektedir (Walter ve Weber 1985).

Kinetik, kimyasal reaksiyonların hızını belirleyen faktörleri ve bu reaksiyonların ne kadar hızlı gerçekleştiğini açıklamaktadır. Kimyasal reaksiyonların hızı, sorpsiyon kinetiği mekanizmalarıyla ilişkilendirilebilir ve bu mekanizmalar, difüzyon kütlesi veya kimyasal reaksiyon kinetiğine bağlı olabilir. Sorpsiyon kinetiği; deney koşullarına, sıcaklığa ve ortam pH değerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Her bir sorbent-sorbat sistemi, kendine özgü etkileşimlere sahiptir (Masel 1996).

Sorpsiyon kinetiği çalışmalarında en çok kullanılan iki kinetik model arasında psödo birinci derece ve psödo ikinci derece kinetik modelleri yer almaktadır.

1.5.1. Psödo birinci derece kinetik model

Lagergren 1898'de sıvı-katı fazda okzalik asit ve malonik asitin kömür üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiği verilerini incelemek için birinci dereceden bir hız denklemi yazmıştır. Psödo birinci derece kinetik model, sorpsiyon kapasitesine dayalı ilk kinetik modellerden biridir. Psödo birinci derece kinetik model eşitliğinin lineer formu Eşitlik (1.1)'de gösterilmektedir (Lagergren 1898; Qui vd. 2009):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1.1)$$

Burada, q_e ve q_t (g/g) sırasıyla dengede ve t anında gram sorbent başına sorplanan gram kirletici miktarını ve k_1 (dk^{-1}) psödo birinci derece hız sabitini ifade etmektedir. Bu denklem genellikle sıvı sorpsiyon modellemesi için kullanılmaktadır (Shek vd. 2009). Ayrıca; deneysel kinetik veriler psödo birinci derece kinetik model ile iyi bir uyum gösteriyorsa, t 'ye karşı çizilen $\ln(q_e - q_t)$ grafiği doğrusal olmalıdır. Grafikte doğrunun y-eksenini kestiği noktadan (kayım noktasından) q_e değeri ve doğrunun eğiminden de k_1 değeri hesaplanabilmektedir.

1.5.2. Psödo ikinci derece kinetik model

Psödo ikinci derece kinetik model, sorbatın sorbent üzerindeki sorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılmaktadır ve birçok sorpsiyon kinetiği çalışmasında deneysel kinetik verilerle iyi bir uyum göstermektedir. Psödo ikinci derece kinetik model eşitliğinin lineer formu Eşitlik (1.2)'de verilmektedir (Ho ve McKay 1998; Shek vd. 2009):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.2)$$

Eşitlik (1.2)'de k_2 (g/(g.dk)), psödo ikinci derece hız sabitini ifade etmektedir. t 'ye karşı çizilen t/q_t grafiğinde lineer bir grafik elde edilirse, deneysel kinetik verilerinin psödo ikinci derece kinetik model ile iyi uyum gösterdiğinden bahsedilebilir. Ayrıca, bu grafiğin t/q_t eksenini kestiği noktadan ve eğim değerinden k_2 ve q_e değerleri hesaplanabilir (Arasteh vd. 2010).

1.6. Temas Açısı ve Temas Açısı Değerlerine Göre Materyallerin Yüzey Özelliklerinin Sınıflandırılması

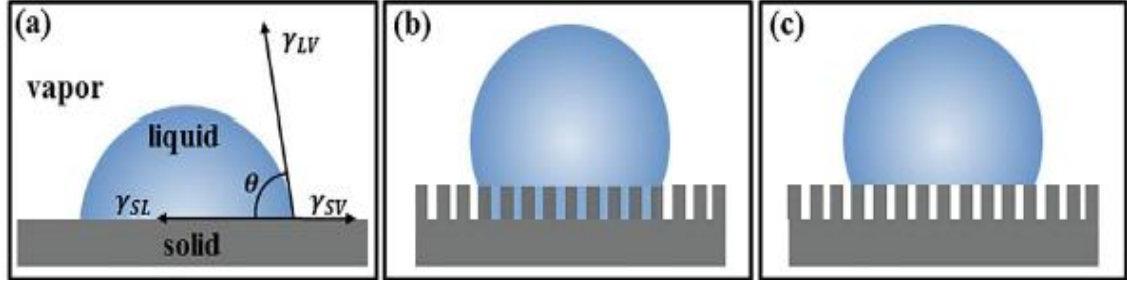
Bir yüzeyin ıslanabilirliğini belirlemek için o yüzeyin temas açısı değerini ölçmek gerekir (Seo vd. 2015). Katı yüzey ile temas eden bir sıvı, belli miktarda bir açı oluşturmaktadır. Bu açı değeri, temas edilen katının ne olduğuna ve temas eden sıvının ne olduğuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Temas açısı değeri, katı yüzeyinin ıslanabilirlik derecesini ifade etmektedir ve bu açının büyüklüğü, kohezyon ve adhezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Ölçülen su temas açısı değeri 90° 'den büyük ise yüzey, hidrofobik özelliğe sahiptir. Şayet materyalin su temas açısı değeri 90° 'den düşükse, bu durumda malzeme hidrofilik özellikli olarak isimlendirilmektedir. Su temas açısı değeri 150° ve üstünde olan materyaller, süperhidrofobik yüzey özellikli materyaller şeklinde tanımlanırken, su temas açısı değeri $<10^\circ$ olan materyaller de süperhidrofilik yüzey özellikli materyaller olarak ifade edilmektedir (Li vd. 2018). Ayrıca, yağ temas açısı değeri 0° olan materyaller için süperoleofilik yüzey özellikli materyal terimi kullanılmaktadır.

Bir katı yüzeyinin temsili ıslanabilirlik durumları (Young ıslatma durumu, Weber ıslatma durumu ve Cassie-Baxter ıslatma durumu) Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Temas açısı ölçümlerinin analizi için yaygın bir şekilde ideal yüzey için Young eşitliği, pürüzlü yüzey için Wenzel eşitliği ve kimyasal heterojen yüzey için Cassie-Baxter eşitliği kullanılmaktadır (Seo vd. 2015).

Young eşitliğinin kullanımı mükemmel derecede düz, çözünmeyen ve kimyasal olarak homojen katı yüzeyler ile sınırlıdır. Yüzey üzerinde bir sıvı damlasının temas açısı değeri, aşağıdaki Young eşitliği ile ifade edilmektedir (Young 1805, Seo vd. 2015):

$$\cos \theta = \left(\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right) \quad (1.3)$$

Buradaki θ temas açısı değerini, γ_{sv} katının yüzey enerjisini, γ_{sl} katı-sıvı ara yüzey enerjisini (ki bu γ_{sv} 'ye ters yönde hareket eder) ve γ_{lv} sıvının yüzey enerjisini ifade etmektedir.



Şekil 1.2. Temsili ıslanabilirlik durumları. (a) Young ıslatma durumu, (b) Wenzel ıslatma durumu, (c) Cassie-Baxter ıslatma durumu (Yu vd. 2021)

Gerçek bir yüzeyin temas açısını tarif etmek için iki adet model (Wenzel modeli ve Cassie-Baxter modeli) bulunmaktadır. İdeal bir yüzeyin aksine gerçek bir yüzeyin, yüzey pürüzlülüğüne ve kimyasal heterojenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Wenzel modeli, kimyasal olarak homojen ve pürüzlü bir yüzeyi tanımlarken; Cassie-Baxter modeli ise kimyasal olarak heterojen olan düz bir yüzeyi göz önüne almaktadır (Cassie ve Baxter 1944, Seo vd. 2015).

Sıvının tamamen pürüzlü boşluklara (oluklara) girdiğini varsayan Wenzel denklemi Eşitlik (1.4)'de verilmektedir (Wenzel 1936; Seo vd. 2015):

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_Y \quad (1.4)$$

Eşitlikteki θ_w ölçülen temas açısı değerini, r gerçek yüzey alanının sanal yüzey alanına oranı olan yüzey pürüzlülüğünü ve θ_Y Young temas açısını ifade etmektedir. r 'nin değeri düzgün yüzeylerde 1 iken, pürüzlü yüzeylerde ise 1'den büyüktür.

Cassie-Baxter denklemi Eşitlik (1.5)'de verilmektedir (Cassie ve Baxter 1944; Seo vd. 2015):

$$\cos \theta_w = f_1 \cdot \cos \theta_Y - f_2 \quad (1.5)$$

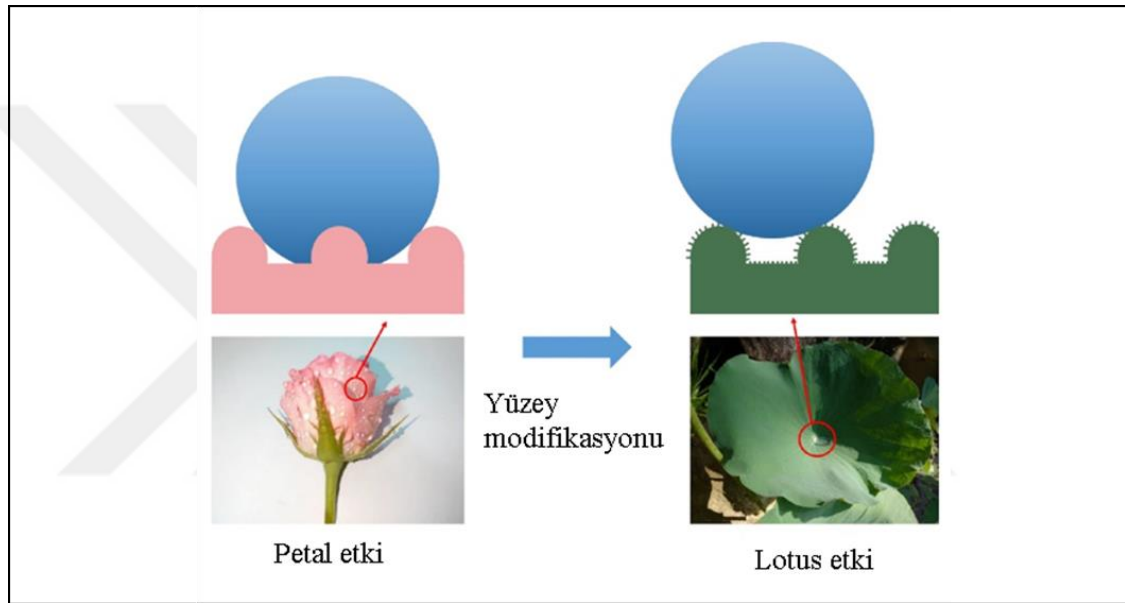
Burada θ_w ölçülen temas açısı değeridir. θ_Y Young temas açısı değeridir. f_1 ve f_2 sırasıyla substrat üzerindeki damlanın altındaki katı fraksiyonunun ve hava fraksiyonunun alanıdır. Cassie-Baxter eşitliğindeki hava fraksiyonu alan değeri (f_2) büyüdükçe, temas açısı değeri artmaktadır (Seo vd. 2015).

1.6.1. Petal ve lotus etkili yüzeyler

Hidrofobik yüzeyler, kendi aralarında farklılık gösterebilmektedir. Örneğin, kırmızı güllerin taç yapraklarının yüzeylerinde hiyerarşik mikro papillaların ve nano kıvrımların var olduğu bilinmektedir. Bu mikro ve nano yapılar, süperhidrofobiklik için yeterli bir pürüzlülük ve aynı zamanda su ile yüksek bir yapışma kuvveti sağlamaktadır. Taç yaprağının yüzeyindeki bir su damlası, taç yaprak ters çevrildiğinde bile

yuvarlanmayan bir küre şeklinde görünüme sahiptir. Bu görünüm, lotus etkili yüzeylerdeki su damlacıklarının yüzeyden kolayca kayması ile karşılaştırıldığında tam tersi bir durumu işaret etmektedir ve taç yaprağı etkisi olarak tanımlanmaktadır (Feng vd. 2008).

Süperhidrofobik yüzeylerdeki petal etki (taç yaprağı etkisi) ve lotus etkisi, Wenzel ve Cassie-Baxter'ın örneklediği durumlar ile açıklanabilmektedir (Şekil 1.3). Petal etki durumu (Wenzel'in durumu), bir su damlasının alttaki tabakaya emdirildiğini, yani pürüzlü yüzeyin ıslak olduğunu ifade etmektedir. Öte yandan; su damlası yüzey pürüzlülüğünü takip etmez ve pürüzlü yerlerin üzerinde durur ise, bu durumda (lotus etkisi durumunda, Cassie-Baxter durumunda) hava, yüzeydeki su damlasının altında kalmaktadır (Park vd. 2011).



Şekil 1.3. Süperhidrofobik yüzeylerde petal etki ve lotus etkisi (Chen vd. 2022)

Materyal yüzeyi, temas açısı histeresisine (CAH'ye) ve kayma açısına (SA'ya) bağlı olarak petal etkili bir yüzey veya lotus etkili bir yüzey olabilmektedir (Chen vd. 2022). Lotus yaprağı etkisinde materyalin yüksek su temas açısı değerine ($>150^\circ$), düşük CAH değerine ($<10^\circ$) ve düşük SA değerine ($<10^\circ$) sahip olduğu bilinmektedir ve bunun sonucunda, su damlacıkları materyal yüzeyinden kolayca kaymaktadır. Petal veya taç yaprağı etkisinde ise materyal, yüksek su temas açısı değerine ($>150^\circ$) ve büyük CAH ve SA değerlerine sahiptir. Bunun sonucunda, materyal yüzeyindeki su damlacıkları sıkı bir şekilde yüzeye tutunmaktadır (Koch vd. 2009).

1.6.2. Temas açısı histeresis ve kayma açısı

Young denkleminde belirtilen sıvı temas açısı (CA), katı yüzeyin düz, kimyasal olarak üniform ve homojen olduğu varsayılarak hesaplanmaktadır. Bununla birlikte; gerçek bir katı yüzey, pürüzlülüğünden, homojen olmayan bir kimyasal bileşimden, kirlenmeden vb. durumlardan etkilenebilir ve bunun sonucunda ölçülen statik CA değeri bir miktar histeresis sergileyebilir. Bu histeresiste üst sınır, ilerleyen CA olarak

tanımlanan θ_{Adv} ve alt sınır ise gerileyen CA olarak tanımlanan θ_{Rec} açılarıdır (Genzer 2006). Genel olarak tanımlandığında, gaz-katı ara yüzeyinin yerini alan sıvı-katı ara yüzeyinin ulaştığı CA'ya "ilerleyen CA", sıvı-katı ara yüzeyinin yerini alan gaz-katı ara yüzeyinden sonra ulaşılan CA'ya "uzaklaşan CA" denir. Genellikle, θ_{Adv} değeri θ_{Rec} değerinden büyüktür ve bunların farkı ($\theta_{Adv} - \theta_{Rec}$) CA histeresisini vermektedir. Bu açı, bir damlacığın eğimli bir katı yüzeyden yuvarlanmasının ne kadar kolay olduğunu belirlemektedir. Histeresis ne kadar büyükse, damlacığın yuvarlanma olasılığı o kadar düşüktür. Belirli bir hacimdeki sıvı damlasının katı bir yüzeyden yuvarlanması için gereken minimum eğim açısını ifade eden kayma açısı (SA, α), CA'ya dair bilgi verebilmektedir. Kayma açısı ile ilerleyen ve geri çekilen CA'lar arasındaki ilişki Furmidge formülü ile verilebilmektedir (Furmidge 1962):

$$m \cdot g \cdot \sin \alpha = \gamma_{LG} W (\cos \theta_{Rec} - \cos \theta_{Adv}) \quad (1.6)$$

Burada m damlacığın kütlesini, g yerçekiminden kaynaklanan ivmeyi, γ_{LG} sıvı-gaz ara yüzey gerilimini ve W katı-sıvı temas yüzeyinin çapını ifade etmektedir. Bu formülden, CA histeresisi ne kadar küçükse damlacığın yuvarlanma açısının o kadar küçük olduğu sonucuna varılabilmektedir (Li vd. 2022).

1.7. 3 Boyutlu Sorbent Materyali Olarak Melamin Sünger ve Melamin Süngerin Özellikleri

Melamin sünger (MS), yağ-su veya organik çözgen-su karışımlarını ayırma sistemlerinde son yıllarda bilim insanları tarafından sıkça tercih edilen bir materyal konumuna gelmiştir. Melamin süngerin bu kadar çok tercih edilen bir materyal olmasındaki en önemli özellikler; düşük maliyetli oluşu, esnek malzeme yapısı ve yüzeyinin modifiye edilmeye oldukça müsait olmasıdır (Zhu vd. 2011).

MS materyali hem yağı hem de suyu sorplamaktadır. Bir başka ifadeyle; MS, yağ ve su için bir seçicilik göstermemektedir. Öte yandan; MS'nin sahip olduğu hidrofilik yüzey özelliği, çeşitli yüzey modifiye edici ajanların ve metotların kullanılmasıyla süperhidrofobik hale dönüştürülebilmektedir. Böylelikle MS'ye su itme özelliği kazandırılmaktadır ve dolayısıyla, MS'nin su-yağ karışımlarındaki yağı seçimli şekilde giderme özelliği iyileştirilmektedir. Süperhidrofobik yüzey özelliğine sahip MS'nin sorplamış olduğu yağ, süngerden basit bir sıkma işlemi ile dışarı atılabilmektedir (Sam vd. 2021).

MS'nin ucuz ve kolay modifiye edilebilir bir materyal olmasının yanı sıra, 3 boyutlu ve son derece yüksek miktarda (> %99) boşluklu yapı içermesi, bu süngerin çok önemli bir diğer özelliği olarak kabul edilmektedir. MS'nin yoğunluğu düşüktür. MS'nin sahip olduğu iskelet yapısı, yağ-su veya organik çözgen-su karışımlarını ayırma sistemlerinde MS-bazlı sorbent materyalinin yüksek sorpsiyon kapasite değerine sahip olması açısından oldukça önemlidir (Xu vd. 2021).

1.8. Melamin Sünger Yüzeyini Hidrofobik veya Süperhidrofobik Hale Getirmek İçin Kullanılan Modifiye Edici Ajanlar

1.8.1. Organosilanlar ile yüzey modifikasyonu

Organosilanlar, karbon silisyum bağı (C-Si) içeren organik bileşiklerdir. Organosilanların sahip oldukları fonksiyonel gruplar, onlara hidrofobik özellik sağlamaktadır ve bu durum, yağ-su veya organik çözgen-su karışımlarını ayırma sistemlerinde kullanılacak sorbent materyallerinin hazırlanması işlemlerinde organosilanları iyi bir yüzey modifikasyon ajanı yapmaktadır. Organosilanlar, genellikle iki farklı formda kullanılmaktadır. Bunlardan ilki polisiloksanlar ve ikincisi de organosilanlardır. Polisiloksanlar uygulandıkları materyal yüzeyine düşük yüzey enerjisi ve yüksek termal stabilite sağlarken, esnek yapıları sayesinde modifiye ettikleri sünger daha elastik bir yapıya sokmaktadır. Organosilanlar, benzer fonksiyonel gruplara sahip olmakla birlikte genellikle triklorosilan veya trialkoksisilan formlarında kullanılırlar (Sam vd. 2021).

MS'lere uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri çeşitli amaçlar için yapılmaktadır. Bu modifikasyonlar; süngerin yüzey sertliğini iyileştirmek, tekrar kullanılabilirliğini geliştirmek, sorpsiyon kapasite değerini arttırmak veya süngere hidrofobik ve süperhidrofobik yüzey özellikleri kazandırmak için uygulanabilmektedir. Pham ve Dickerson (2014), oktadesiltriklorosilan ile MS'yi modifiye ederek kompozit sünger materyalin su temas açısı (WCA) değerini 151,0°'ye çıkartmayı başarmışlardır. Ayrıca, bu çalışmada modifiye süngerin 100 kez kullanım sonrasında bile ilk sorpsiyon kapasitesinin %93'ü oranında sorpsiyon sağlayabildiği bildirilmiştir.

Jin vd. (2011), perflorodesiltriklorosilanın (FTS'nin) hidrolizi ve polikondenzasyonu yoluyla bir 3D ağ yapısında iç içe geçmiş nano ve mikro yapılara sahip süper amfifobik bir MS yüzeyi oluşturmayı başarmışlar ve bunu sudaki yağ damlacıklarını seçimli bir şekilde gidermede kullanmışlardır. Ayrıca; bu çalışmada, modifiye edilen süngerin sadece su üzerindeki kirleticileri değil aynı zamanda suyun altında damlacıklar halinde dağılmış kirleticileri de yüksek bir verimle sorplayarak toplayabildiği belirtilmiştir (Jin vd. 2011).

Ke vd. (2014), oktadesiltriklorosilan içeren etanol çözeltisine MS'yi daldırarak sünger yüzeyinin süperhidrofobik (WCA değeri: 153°) ve süperoleofilik (yağ temas açısı (OCA) değeri: 0°) özellik kazanmasını sağlamışlardır. Ortaya çıkan yapıda, MS'nin yüzeyinde kovalent bağlardan oluşan bir tabakanın olduğu ve bunun da sünger yüzeyine süperhidrofobik özellik kazandırdığı rapor edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları benzer bir çalışmada MS'yi potasyum metil silikat solüsyonunda bekletmişler ve ardından polimetilsilseskioksan modifikasyonu ile süngerin yüzeyinde bir organosilan tabakası oluşturmuşlardır. Bu çalışmada, potasyum metil silikat yapısında yer alan -CH₃ gruplarının, MS'nin yüzey enerjisini düşürdüğü belirtilmiştir (Zhang vd. 2017b).

1.8.2. Karbon bazlı malzemeler ile modifikasyon

Karbon bazlı malzemeler, özellikle grafen, MS'nin modifikasyonunda sıklıkla kullanılan ajanlar arasında yer almaktadır. Grafen oksit (GO) levhaların esnek yapısı sayesinde MS üzerinde oluşturulan yapı, süngerin tekrar tekrar kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. GO kaplı süngerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde sünger ve nano levhalar arasındaki güçlü van der Waals bağlarının varlığı dikkat çeken noktalardan biri olmuştur Karbon bazlı GO'nun kullanılması ile hazırlanan kompozit MS materyallerin yeniden kullanılabilirlik performanslarının çok yüksek olduğu bildirilmiştir (Nguyen vd. 2012).

Yüzey modifikasyonu için kullanılan diğer yaygın karbon bazlı malzemeler arasında grafit, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve nano elmaslar bulunmaktadır. Bu malzemeler, yüzeyin iletkenliğini, dayanıklılığını vb. istenilen diğer özelliklerini iyileştirmek için farklı yüzeylere uygulanabilmektedir (Cao vd. 2017).

1.8.3. Metal organik kafes yapılar ile modifikasyon

Metal organik kafes yapılar, metal kümelerin ve organik yapıların bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Yüksek miktarda boşluk içeren bu yapıların spesifik yüzey alanı değerlerinin son derece yüksek olduğu bilinmektedir (Burch vd. 2014). MS yüzeyinin metal organik kafes yapılar ile modifikasyonu, melamin sünger yüzeyinin çizilme direncini ve kimyasal stabilitesini arttırmak için kullanılmaktadır. MS yüzeylerin metal organik kafesler ile modifikasyonunda birden fazla yaklaşım bulunmaktadır. Literatürde yaygın şekilde kullanılan ilk metot, MS yüzeyinin ince bir metal organik kafes malzeme tabakası ile kaplanmasını içermektedir. Bu metotta genellikle kimyasal buhar biriktirme metodu kullanılmaktadır. Bir diğer metot ise metal organik kafes yapıların ya bir dolgu maddesi olarak ya da imalat süreci sırasında melamin reçine ile harmanlanarak melamin malzemenin kendisine dahil edilmesini içermektedir (Jiang vd. 2016).

Genel olarak, MS yüzey modifikasyonu için metal organik kafes yapıların kullanımı, geliştirilmiş performans ve dayanıklılık özellikleri dahil olmak üzere melamin süngere çok çeşitli faydalar sağlama potansiyeline sahiptir. Bu yapılar farklı endüstrilerde de uygulama alanı bulmaktadır. Tüm bu özelliklerinin yanında kolay sentezlenebilir olması da metal organik kafes yapıları, yağ-su karışımlarını ayırma sistemlerinde kullanılacak yeni sorbent materyallerinin hazırlanmasında potansiyel adaylar haline getirmektedir (Li vd. 2019).

Xu vd. (2019), yaptıkları bir çalışmada; yapıştırıcı özelliğe sahip olmasından ve ileriki modifikasyona ortam hazırlaması açısından MS yüzeyini ilk önce karboksimetilselüloz ile kaplamıştır. Daha sonra; elde edilen kaplanmış MS, HPU-13 isimli bir metal organik kafes yapı bileşimini içeren etanol-su karışımının içerisine daldırılmıştır. Hazırlanan MS/karboksimetilselüloz/HPU-13 kompozit sorbent materyalinin, sudan yağı hızlı ve seçici bir şekilde sorpsiyon yolu ile uzaklaştırdığı rapor edilmiştir.

1.8.4. İnorganik oksit bileşiklerin kullanılması ile modifikasyon

MS yüzeylerinin hidrofobik veya süperhidrofobik hale getirilmesinde inorganik oksit bileşikleri genellikle organosilan bileşikleriyle birlikte kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan inorganik oksit bileşikler arasında SiO_2 , TiO_2 ve Fe_3O_4 yer almaktadır.

Demirel vd. (2019), yapmış oldukları bir çalışmada; süperhidrofilik özellikteki MS materyalini, 3-(glisidiloksipropil) trimetoksilan (GPTS), 3-aminopropiltrietoksilan (APTES), SiO_2 nanopartikülleri ve oktaediltriklorosilan (OTS) kullanarak süperhidrofobik MS haline dönüştürmüşlerdir. Bu çalışmada, GPTS ve APTES, SiO_2 nanopartiküllerinin MS üzerine tutunumlarını arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu işlem, aynı zamanda MS materyalinin yüzey sertliğini de arttırmıştır. Alkoksisilan bileşiği olarak kullanılan oktaediltriklorosilan, MS'ye süperhidrofobik yüzey özelliği kazandırmıştır. Hazırlanan süperhidrofobik MS kompozit materyalinin WCA değerinin $151,4^\circ$ olduğu saptanmış ve ayrıca, mekanik olarak sağlam bir yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir.

Cho vd. (2016), MS yüzeyini trifloroasetik asit (TFAA), TiO_2 nanopartikülleri ve polidimetilsiloksan (PDMS) ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışmada; MS, önce yüzey sertliğini ayarlamak için TFAA'ya maruz bırakılmış ve ardından sünger ile nanopartiküller arasındaki tutunma kuvvetinin artırılabilmesi için MS materyali, toluen/PDMS solüsyonuna daldırılmıştır. Elde edilen modifiye MS, sadece su yüzeyindeki yağı değil, aynı zamanda suyun altındaki yağı da sorpsiyon yolu ile uzaklaştırmayı başarmıştır.

Li vd. (2018), tarafından gerçekleştirilmiş olan bir çalışmada, Fe_3O_4 nanopartikülleri, tetraetoksilan (TEOS) ve trimetoksi (1H,1H,2H,2H-heptadekaflorodesil) silan (TMHFDS) kullanarak poliüretan süngerin yüzey modifikasyonu sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmada; Fe_3O_4 nanopartiküllerinin, TEOS'dan elde edilen SiO_2 tabakası tarafından kaplandığı ve bu durumun oksidasyonu engellediği görülmüştür. Hazırlanan poliüretan sünger/TEOS/TMHFDS kompozit materyalinin WCA değeri $154,7^\circ$ olarak ölçülmüş ve bu nedenle de kompozit sünger materyalinin süperhidrofobik özellik gösterdiği belirtilmiştir.

Yin vd. (2020), kandelilla mumu (CW) ve Fe_3O_4 kullanarak manyetik özelliğe sahip süperhidrofobik yapıda bir MS materyali üretmişlerdir. Bu çalışmada, kullanılan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin MS yüzeyine pürüzlülük kazandırdığı ve kullanılan toksik olmayan özelliğe sahip kandelilla mumunun da süngerin yüzey enerjisini düşürerek yüzeye süperhidrofobiklik sağladığı belirtilmiştir.

1.9. Sorbent Materyal Yüzeylerinin Hidrofobik veya Süperhidrofobik Hale Getirilmesinde Kullanılan Yüzey Kaplama Metotları

1.9.1. Daldırma ile kaplama metodu

Daldırma ile kaplama metodu, hidrofobik veya süperhidrofobik sorbent materyallerinin elde edilmesinde kullanılan en yaygın metotlardan biridir. Daldırma ile kaplama metodunun bu kadar çok tercih edilen bir metot olmasının nedenleri arasında az ekipmanla uygulanabilmesi ve uygulama için özel bir metot gerektirmemesi sayılabilir.

Daldırma ile kaplama metodunda, modifiye edilmek istenen sorbent materyali, kaplama ajanları ile dolu bir kaba daldırılır ve burada belirli bir süre bekletilir. Bu işlemi, kurutma safhası ve bazen de kürleme safhası takip etmektedir. Daldırma ile kaplama metodunun bir diğer önemli özelliği, kaplama materyali ile kaplanmak istenen sorbent materyalinin birkaç saat içinde hazır duruma gelmesidir. Organosilanlar ile modifiye edilmiş hidrofobik veya süperhidrofobik sünger materyalleri, genellikle daldırma ile kaplama metodu kullanılarak hazırlanmaktadır. Daldırma ile kaplama metodu, nanomateriyallerin kullanıldığı süspansiyonlarda da çok etkili bir kaplama metodudur. Qiang vd. (2017), poliüretan sünger grafen nanoçubuklarla kaplamak istedikleri çalışmalarında daldırma ile kaplama metodunu tercih etmişler ve iyi derecede elektrik direncine ve çok iyi derecede sorpsiyon kapasitesine sahip bir modifiye sünger materyali elde etmeyi başarmışlardır. Dahası, bu metot ile bağlayıcı ajan kullanımının etkisinin de en üst düzeye çıkarıldığı gözlemlenmiştir.

Daldırma ile kaplama metodunda çok fazla kaplama solüsyonu harcanması, bu metodun en önemli dezavantajlarından biridir. Ayrıca, bu metot ile kaplanan sorbent materyallerinin kurutulması gerekmektedir. Daldırma ile kaplama metodunda, kaplama kalınlıklarının tüm sorbent materyallerinde homojenlik göstermesi güçtür (Peng vd. 2019).

1.9.2. Kimyasal buhar biriktirme ile kaplama metodu

Orijinal ismi Chemical Vapor Deposition (CVD) olan kimyasal buhar biriktirme metodu, yüksek saflıkta ve performansta hidrofobik materyaller üretmek için kullanılmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme metodunun temel prensibi, kapalı bir ortamda ısıtılan substrat yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan bir malzeme ile kaplanmasına dayanmaktadır.

Özellikle pirol gibi bazı spesifik maddelerle modifiye edilen sorbent materyaller için bu metot tercih edilmektedir (Zhou vd. 2013). Daldırma ile kaplama metoduyla karşılaştırıldığında, kimyasal buhar biriktirme metodunun avantajı, kaplama sırasında birçok parametrenin kontrol edilebilir olmasıdır (Kong vd. 1998). Kimyasal buhar biriktirme ile kaplama metodu, sorbent yüzeyinde eşit yoğunlukta ve kalınlıkta bir kaplamanın gerçekleştirilmesini sağlamaktadır (Pour vd. 2019). Bu metodun en büyük dezavantajı, nispeten daha pahalı ekipmana ve sarf malzemelere ihtiyaç duymasındır. Zhang ve Seeger (2011), bu metodu kullanarak triklorometilsilan ile polyester bir kumaşı modifiye etmişler ve sonucunda süperhidrofobik ve süperoleofilik özelliklere sahip bir malzeme elde etmeyi başarmışlardır.

1.9.3. Sprey kaplama metodu

Sprey kaplama metodu, birçok alanda kullanılan oldukça basit ve hızlı bir kaplama metodudur. Bu kaplama metodu, sadece küçük substrat alanlarını değil aynı zamanda geniş substrat yüzeylerini de kaplamak için kullanılabilir. Aerosolleşen ve mikro düzeye düşen damlacıkların hava akımı yardımıyla yüzeye püskürtülmesiyle başlayan süreç, kuruma safhasının sona ermesiyle birlikte son bulmaktadır ve yüzey, amaca göre uygulanan solüsyonun etkisiyle hidrofobik yüzey özelliği, termal veya mekanik dayanıklılık özelliği gibi birtakım fonksiyonel özellikler kazanabilmektedir (Atta vd. 2020).

Yan vd. (2023), melamin köpük yüzeyini polidimetilsiloksan (PDMS) ve asidifiye edilmiş karbon nanotüpler (CNT'ler) ile modifiye etmişler ve su-kloroform karışımını %97'lik bir verimle ayırmayı başarmışlardır. Bu çalışmada yüzey modifikasyonu için spreyle kaplama metodu kullanılmış ve bu metodun yüksek yüzey kaplama verimine sahip olduğu vurgulanmıştır.

1.9.4. Süperkritik karbon dioksit ortamında kaplama metodu

Süperkritik akışkanlar kendine özgü özellikleri sayesinde birçok kimyasal işlemde kullanılmaktadır. Süperkritik akışkanlar, özellikle endüstride, çevre dostu özellikleri nedeniyle birçok malzemenin yerini almaktadır. Süperkritik akışkanlar içerisinde açık ara en çok kullanılan süperkritik karbondioksittir. Süperkritik karbondioksit, toksik ve yanıcı olmaması, nispeten ucuz olması ve ozon tabakasına zarar vermemesi gibi özelliklerinden dolayı, en çok kullanılan süperkritik akışkanlardan biridir. Süperkritik akışkanlar, yüzey kaplama uygulamaları içinde büyük bir potansiyel vaat etmektedirler. Union Carbide isimli bir şirket, süperkritik karbondioksiti çözgen olarak kullanarak bir spreyle kaplama metodu geliştirmiştir. Bu metotta, kaplama malzemeleri süperkritik karbondioksit içinde çözündürülmekte ve atomize bir spreyle kullanılarak substrat yüzeyine uygulanmaktadır. Bu metod ile son derece eşit ve homojen bir biçimde kaplanmış modifiye bir yüzeyin oluşturulduğu bildirilmiştir. Ne yazık ki kaplama sürecinde kaplama materyali olarak kullanılan birçok bileşik, süperkritik karbondioksit atmosferinde çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Bu yüzden, metanol gibi birtakım bileşikler kaplama malzemelerinin çözünürlüğünü arttırmak için yardımcı çözücü olarak kullanılmaktadır. Yardımcı çözücü kullanımına bir alternatif şeklinde, stabilizatör olarak florlanmış akrilat kullanımı önerilmiştir. Süperkritik akışkanların yüzey kaplamasında kullanımı için geliştirilen bir diğer metod ise süperkritik çözgenden hızlı genleşme (RESS) prosesi uygulamasıdır. Bu uygulamada, yüksek basınç içinde çözünen çözgen düşük basınç altında çökmeye uğramaktadır. Bu esnada sıcaklık ve basınç, çökecek ürünlerin yapısının belirlenmesinde kilit bir rol oynamaktadır ve değiştirilmeye müsaittir. Sıcaklık ve basıncın kontrol edilebilir olması, süperkritik akışkanların çözücü özelliğinde önemli bir rol oynamaktadır (Kazarian 2000).

RESS prosesi ile yüzey kaplama çalışmaları, literatürde oldukça sınırlı sayıdadır. 2009 yılında Quan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, kâğıt yüzeyi RESS prosesi kullanılarak alkil keten dimeri ile kaplanmış ve kâğıdın üzerinde 1-2 µm kalınlığında pul şeklinde yapıların oluştuğu ve kaplanmış kâğıdın su temas açısının 151° olarak ölçülmesiyle kaplanan kâğıt materyalinin süperhidrofobik bir yüzey özelliğine sahip olduğu rapor edilmiştir (Quan vd. 2009).

1.10. Halloysit Nanotüp ve Özellikleri

Halloysit nanotüp (HNT), nano yapıya sahip olan doğal bir kil mineralidir. Boşluklu bir yapıya sahip olan HNT, genellikle 10-15 tabakadan oluşur ve yoğunluğu yaklaşık 2,53 g/cm³ civarındadır. HNT'nin iç kısımları alüminol (Al-OH) grupları ile kaplıyken, dış kısımları ise siloksan (Si-O-Si) grupları ile kaplıdır ve uç kısımlarında Si-O-H grupları mevcuttur. HNT'nin kimyasal formülü Al₂Si₂O₅(OH)₄.nH₂O şeklindedir (Massaro vd. 2020). HNT'nin bir süngerin yapısına dâhil edilmesinin, geleneksel sünger malzemelere göre çeşitli avantajlar sağladığı bilinmektedir. Vahabi ve arkadaşları (2020),

tarafından yapılan bir çalışmada, HNT'nin bu tür sistemlerde kullanılma sebepleri ve avantajları şu şekilde belirtilmektedir:

i) Geliştirilmiş sorpsiyon: Küçük boyutu ve yüksek spesifik yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle HNT, çok çeşitli maddeleri sorplamada oldukça etkilidir. Bu durum, HNT'yi süngerlerde ve diğer sorbent materyallerinde kullanım için ideal hale getirmektedir.

ii) Geliştirilmiş mekanik özellikler: HNT'nin bir sünger materyale dâhil edilmesi, sünger materyalinin gerilme mukavemeti ve dayanıklılığı gibi mekanik özelliklerini iyileştirebilmektedir. Sünger/HNT kompozit materyali, süngeri yırtılma vb. hasarlara karşı daha dayanıklı hale getirmektedir.

iii) Geliştirilmiş biyoyumluluk: HNT, doğal kil minerallerinden türetildiği için biyolojik olarak uyumludur ve toksik değildir. Bu özellik, onları çevreci ve biyoyumluluğun önemli olduğu diğer uygulamalarda kullanıma uygun hale getirmektedir.

iv) Geliştirilmiş kararlılık: HNT, çeşitli sıcaklıklarda ve pH seviyelerinde kararlı bir yapıya sahiptir ve bu durum, onları çeşitli ortamlarda kullanım için uygun hale getirmektedir. Geniş bir sıcaklık ve pH ortamında yüksek stabiliteye sahip olan HNT, yeni sünger materyallerinin hazırlanmasında kullanıldığında sünger materyalinin kullanım ömrünün uzamasına yardımcı olabilmektedir.

Literatürde HNT'nin kullanılmasıyla hazırlanmış az sayıda sünger formunda sorbent materyali mevcuttur. Massaro vd. (2017), gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, inorganik-organik hibrit yapıda HNT/siklodekstrin nano sünger materyali hazırlamışlar ve HNT ile siklodekstrinin kullanılmasıyla hazırlanan hibrit materyalin iyi bir nano-sorbent olduğunu rapor etmişlerdir. Zhao vd. (2019), yapmış oldukları bir çalışmada, kitin ve HNT'yi birlikte kullanarak MS materyalin yağlı madde-su karışımını ayırmada seçicilik miktarını %98,7 seviyesine çıkarmışlar ve ayrıca, sünger materyalinin mekaniksel dayanım özelliklerini iyileştirmişlerdir.

1.11. Silan Bileşikleri ve Yüzey Kaplamada Silan Bileşiklerinin Kullanımı

Silanlar ya da diğer adıyla silikon hibritler, en saf haliyle bir silisyum atomunun etrafında bağlı 4 H atomuna sahiptir. Basit formülleri Si_nH_{2n+2} şeklindedir. Polisiloksanlar, klorosilanlar ve alkoksisilanlar, düşük yüzey enerjileri ve yapılarındaki hidroksil grupları sayesinde hidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında en çok tercih edilen ajanlar arasındadır. Hidroliz, fiziksel adsorpsiyon ve yoğunlaşma yoluyla substrat yüzeyleri üzerine kaplanan hidroliz edilebilir gruplara sahip perflorlusilanlar, alkilklorosilanlar veya alkilalkoksisilanlar, benzersiz bir mikro/nano yapıya sahip yüksek düzeyde çapraz bağlı 3D ağlar oluşturmaktadır ve bu sayede uygulandıkları yüzeylerin yüzey enerjilerini düşürüp hidrofobisitelerini arttırmaktadır (Tan ve Zhang 2022).

Silanların alkil zincir uzunluğunun düzenlenmesi, yüzeylerin sahip olduğu hidrofobisitede bir değişime yol açabilmektedir. Çoğunlukla, silanların yapısında yer alan fonksiyonel alkil zincir uzunluğundaki artış ile yüzeyin hidrofobikliği doğru orantılı olarak artmaktadır. Yüzeyin hidrofobik özelliğini arttıran silan bazlı çapraz bağlayıcılar,

3D ağ yapısının oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Roe ve Zhang 2009). Alkil zincir uzunluğunun hidrofobik özelliğe olumlu yönde etki etmesi, uzun alkil zincirlerinin hidrofilik özellikteki silika yüzeyini örtmesi ile açıklanmaktadır (Mahltig ve Böttcher 2003).

Ramakrishnan vd. (2021), gözenekli yüzey üzerinde triklorometilsilanın kimyasal buhar biriktirme (CVD) metodu ile hazırlanan, biyolojik olarak parçalanabilen ve yüksek miktarda seçimli yağ/organik çözücü sorpsiyonu gerçekleştirebilen hidrofobik bir sünger materyali geliştirmişlerdir. Ayrıca, geliştirilen bu kompozit sünger materyalin su temas açısı değerinin 133° olduğu belirtilmiştir.

Zhang vd. (2020a), viniltrietoksisilan (VTES) ve hekzadesiltrimetoksisilan (HDTMS) fonksiyonel ajanları ile silanladığı SiO₂ mikro küreleri hem hidrofobik hem de yeniden kullanılabilir bir MS materyali hazırlamak için kullanmışlardır. Yapılan çalışma ve uygulanan sıkıştırma testleri sonucunda üretilen yeni süngerin sıkıştırmaya karşı oldukça dayanıklı olduğu rapor edilmiştir.

1.12. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, metiltrietoksisilan'ın (METES'in) ve aktive edilmiş halloysit nanotüpün (HNT'nin) literatürde ilk kez süperkritik karbondioksit atmosferi altında melamin sünger (MS) yüzeyine kaplanması sonucunda hazırlanmış yeni bir sorbent materyalinin çeşitli tekniklerle karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi, mazot, makine yağı ve kloroform için sorpsiyon kinetiği çalışmalarının gerçekleştirilmesi, on üç adet farklı petrol türevi madde, yağlı madde ve organik çözügen kirleticisi için sorpsiyon kapasite değerinin belirlenmesi, su temas açısı ölçümleriyle kimyasal ve termal stabilitesinin ortaya konulması, sorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesinin tekrar kullanım sayısı ile nasıl bir değişim gösterdiğinin tespiti, su ve çeşitli korrozif çözelti ortamlarında yer alan yağlı madde ve organik çözügen damlalarını seçimli şekilde gidermedeki başarısının belirlenmesi ve yağlı madde-su veya organik çözügen-su karışımında yer alan kirletici maddeyi ayırma performansının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Sudan Yağlı Madde/Organik Çözgen Kirleticilerini Seçimli Bir Şekilde Gidermede Melamin Sünger Bazlı Süperhidrofobik Sorbent Materyallerinin Kullanımı ile İlgili Literatür Çalışmaları

Yağlı madde-su ve organik çözgen-su karışımlarını ayırma sistemlerinde kullanılmak üzere tüm dünyada özellikle son 10 yılda kayda değer birçok çalışma yapılmış, bu sistemlerde kullanılmak üzere çok sayıda yeni sorbent materyali denenmiş ve bu materyallerin hidrofobik ve süperhidrofobik özelliklerini arttırmak amacıyla çeşitli formülasyonlar ve metotlar uygulanmıştır. Kullanılan metotlar, formülasyonlar ve malzemeler farklı olsa da çalışmaların sonunda elde edilmek istenen özellikler benzerlik göstermektedir.

Li vd. (2019), hazırladıkları çalışmada MS'yi, sudaki yağlı kirleticileri seçimli bir şekilde gidermede kullanılabilir yapmak amacı ile manyetik nanoparçacıklar (MNPs) ile modifiye ettikleri trietoksi (1H, 1H, 2H, 2H-heptadekaflorodesil) silanı (TEHFDS'yi) MS üzerine kaplamışlar ve MS/TEHFDS/MNPs adında yeni bir kompozit sorbent materyali geliştirmişlerdir. Bu yeni sorbent materyalinin yağ sorpsiyon kapasite performansını ölçmek için fıstık yağı, makine yağı ve silikon yağı ile sorpsiyon kapasitesi belirleme testleri gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda bu yağlar için sorbent materyalinin sahip olduğu yağ sorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 78,7 g/g, 39,8 g/g ve 56,4 g/g olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, bu değerlerin ileriki çalışmalar için umut verici olduğu bildirilmiştir.

Lei vd. (2017), MS'yi Fe_3O_4 nanopartikülleri ile modifiye etmek için daldırma ile kaplama metodunu kullanmışlardır. Bu çalışma ile Lei ve arkadaşları, sadece yüksek miktarda kirletici tutma ve su itme yeteneğine sahip bir sünger materyali değil, aynı zamanda yağı sudan manyetik etkiyle de ayırabilecek bir yeni bir MS materyali geliştirmeyi başarmışlardır. Elde edilen bu yeni modifiye sünger materyali, sıkıştırma testine maruz bırakılmış ve 1000 kez ardışık sıkıştırma işlemi uygulaması sonrasında bile sünger materyalinin %60 oranında elastikliğini koruduğu gözlemlenmiştir.

MS'ye, sol-jel metoduyla hazırlanan SiO_2 nanopartikülleri ve viniltrimetoksisilan (VTMS) takviyesi, 2018 yılında Gao ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Gao vd. 2018). Çalışma sonucunda, hazırlanan kompozit MS materyalinin sorpsiyon kapasite değeri soya yağı için 61 g/g, mazot için 73 g/g ve n-hekzan için 60 g/g olarak bildirilmiş ve 12 döngüye kadar süngerlerin yeniden kullanımlarında sorbent materyalinde ciddi bir performans düşüşü gözlemlenmediği belirtilmiştir. Ayrıca; farklı pH değerine sahip sulu çözelti ortamlarında belirli bir süre bekletilen sorbent materyalinin kaplama yapısında meydana gelen tahribatı görmek amacıyla farklı pH ortamlarında belirli bir süre bekletilen sorbent materyallerinin her birinin WCA değeri ölçülmüş ve sorbent materyalinin çok düşük (pH=1) ve yüksek pH (pH=13) değerlerine sahip sulu çözelti ortamlarında belirli bir süre bekletilmesi sonrasında MS/ SiO_2 /VTMS sorbent materyalinin WCA değeri 20°'lik bir azalma göstererek 135°'den 115°'ye düşmüştür.

Fang vd. (2020), tarafından yayımlanan bir makalede, MS yüzeyi uruşiol adı verilen doğal bir bileşikle hidrofobik hale getirilmiştir. Uruşiolün uzun alkil zincirli yapısı ve doymamış çift bağları sayesinde MS yüzeyine kolayca tutunup hidrofobiklik sağladığı

bildirilmiştir. Uruşiol ile kaplanan MS yüzeyinin WCA değeri 139° olarak ölçülmüştür. Ayrıca, süngerin fiziksel dayanımı ve yeniden kullanılabilirliği için yapılan basma testlerinde yüksek gerinim değerlerinde bile sünger materyalinin dayanıklı olduğu görülmüştür.

Zhang vd. (2020b), sudaki kirleticilerin temizlenmesi amacıyla MS'yi zirkonyum iyonları ile modifiye etmişlerdir. Tek aşamada ve melamin süngerin $ZrOCl_2$ solüsyonunda 4 saat bekletilmesi ile gerçekleştirilen bu modifikasyon işlemi ile hidrofobik MS (WCA: 130°) üretimi başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca; bu çalışmada, n-hekzan kirleticisi için 7 kez sorpsiyon-desorpsiyon döngüsü uygulanmış ve 7 döngü boyunca modifiye süngerin n-hekzan sorpsiyon kapasite değerinde kayda değer bir azalma saptanmamıştır.

Zeng ve Taylor (2020), yaptıkları bir çalışmada emülsiyon halindeki su-yağ karışımını ayırmak için yeni bir sorbent materyali geliştirmişlerdir. Bunun için modifiye edici ajan olarak bees-vaks ve carnauba-vaks isimli biyovaksları kullanmışlardır. Bu çalışmada ham MS'ye tannik asit/ Fe^{3+} uygulaması, süngerin $FeCl_3$ ve tannik asit içeren solüsyona batırılması ile yapılmış ve bu uygulamanın MS'nin yağ tutma kapasitesi üzerindeki etkisine yer verilmiştir. Ayrıca, carnauba-vaks ile modifikasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra yapılan ısıtma işleminin modifikasyona önemli katkı sağladığı vurgulanmıştır.

Yang vd. (2021), süperhidrofobik özelliğe sahip bir MS materyali hazırlamak amacıyla yaptıkları çalışmada, MS'yi önce TiO_2 nanoparçacıklarıyla modifiye etmişler ve sonrasında ise MS/ TiO_2 kompozit süngerini n-hekzan/PDMS solüsyonunda 3,5 saat bekleterek sünger yüzeyinin PDMS ile kaplanmasını sağlamışlardır. Bu çalışmada, kaplama formülasyonunda farklı PDMS konsantrasyonları kullanılmıştır. Kaplama formülasyonunda farklı PDMS konsantrasyonlarının kullanılmasıyla hazırlanan MS/ TiO_2 /PDMS modifiye sünger materyallerinin FTIR-ATR görüntüleri incelendiğinde Si-O bağına ait gerilme piklerinin 1011 cm^{-1} ve 1084 cm^{-1} civarında ve Si-C bağına ait gerilme titreşim piklerinin 866 cm^{-1} ve 795 cm^{-1} civarında gözlemlendiği belirtilmiştir. Kompozit sünger materyalindeki $-CH_3$ gruplarına ait pikler 2962 cm^{-1} civarında kaydedilmiştir ve bu piklerin PDMS'nin karakteristik pikleri olduğu belirtilmiştir. MS/ TiO_2 /PDMS kompozit materyalindeki PDMS konsantrasyonu arttıkça Si-O ve Si-C bağları için pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Kaplama formülasyonunda kullanılan PDMS konsantrasyonu arttıkça MS'nin hidrofobikliğinde bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. Optimum PDMS konsantrasyonunun kullanılmasıyla hazırlanan yeni MS/ TiO_2 /PDMS sorbent materyalinin WCA değeri 149° olarak kaydedilmiştir.

Tan ve Zhang (2022), çevre dostu ve uygun maliyetli bir kompozit MS hazırlamak için 3-merkaptopropiltrisiloksan ile MS modifikasyonu çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada ham MS dip daldırma metodu ile modifiye edilmiş ve oluşan modifikasyon sonucu yeni süngerin (3Si/MS'nin) WCA değeri $139,3^\circ$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca, ham ve modifiye edilmiş süngerlerin XPS spektrumları incelenmiştir. MS sünger için C1s, N1s ve O1s pikleri sırasıyla 285 eV'de, 401 eV'de ve 530,5 eV'de kaydedilmiştir. Modifiye edilen süngerde ise N1s pik şiddetinin çok fazla miktarda azaldığı ve Si2p, Si2s, S2p ve S2s pikleri için sırasıyla 101 eV'de, 151 eV'de, 163 eV'de ve 227 eV'de bağlanma enerjilerinin gözlemlendiği belirtilmiştir. Bu sonuçlar, modifiye edilen MS'nin EDS

sonuçları ile doğrulanmış ve ham süngerde bulunmayan Si elementinin kompozit süngerde yüksek miktarda saptandığı bildirilmiştir.

Xue vd. (2021), MS'nin sorpsiyon kapasitesini ve hidrofobikliğini arttırmak amacıyla tetradesilamid (TDA) ve MXen ($Ti_3C_2T_x$) modifikasyon ajanlarını kullanmışlardır. Modifiye edilen sorbent materyalinin EDS analizinde C (%45,9), O (%42,1), N (%9,5) ve Ti (%2,5) elementlerine rastlanılmıştır. Ti elementinin varlığı, modifikasyonun başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermiştir. Yeni sorbent materyalinin n-hekzan sorpsiyon kapasite değeri 70,0 g/g olarak bildirilmiştir. Ayrıca, diklorometan ve toluen için sorbentin akış miktarı değeri sırasıyla 1800 g/m².sa ve 1500 g/m².sa olarak ve su-toluen karışımı için ayırma verimi değeri %96,8 olarak hesaplanmıştır.

Lin vd. (2021) tarafından MS, n-oktadesiltrioklorosilan (OTS) ve çift katmanlı hidroksit (LDH) ile süperhidrofobik özelliğe sahip bir sorbent materyali hazırlanmıştır. Fıstık yağı kullanılarak sorbent materyaline 100 kez sorpsiyon-desorpsiyon prosesi uygulanmış ve 100 döngü sonunda, fıstık yağı için sorbentin sorpsiyon kapasite değerinin 21,1 g/g'den 13,7 g/g'ye ve ayrıca, WCA değerinin de 152,5°'den 90,5°'ye düştüğü rapor edilmiştir.

2.2. Sudan Yağlı Madde/Organik Çözgen Kirleticilerini Seçimli Bir Şekilde Gidermede Süperhidrofobik Diğer Sorbent Materyallerinin Kullanımı ile İlgili Literatür Çalışmaları

Bhushan (2019), lotus bitkisinin hidrofobik özelliklerinden ilham alınarak hazırlanan ve ağ şeklindeki hidrofobik paslanmaz çelik levhalar ile hidrofobik özellik kazandırılmış boşluklu yapıdaki kumaş parçalarının yağ-su karışımlarını ayırma performansını, bir derleme çalışmasında kıyaslamıştır. Çalışma sonucunda, yağ-su karışımlarını ayırma işlemlerinde boşluklu yapıya sahip kumaşların, paslanmaz çelik ağ levhalara kıyasla daha etkili olabileceği belirtilmiştir.

Chauhan vd. (2019), hekzadesiltrimetoksisilan (HDTMS) ile modifiye ettikleri pamuklu kumaşın yüzeyine süperhidrofobik bir özellik kazandırmayı başarabilmiştir. Yapılan WCA testleri sonunda 150°'lik bir WCA değerine ulaşıldığı ve dolayısıyla, yağ-su karışımının birbirinden ayrılmasında kullanılabilir bir malzeme olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, kumaş yüzeyindeki su kayma açısı (SA) değerinin 10° olduğu ve bu sayede süperhidrofobik kumaşın aynı zamanda kendini temizleyebilir özellikte olduğu vurgulanmıştır.

Wu vd. (2014), okyanus suyundan kirleticileri temizleyebilecek ucuz ve güvenilir bir kompozit malzeme üretmek amacıyla yaptıkları bir çalışmada poliüretan süngeri TiO_2 nanoparçacıklarıyla modifiye etmişlerdir. Kaplama formülasyonunda kullanılan TiO_2 nanoparçacıklarının poliüretan süngerin yüzey sertliğini ve pürüzlülüğünü arttırdığı ve hazırlanan sorbent materyalinin su temas açısı değerini 118°'ye ulaştırdığı rapor edilmiştir. Çalışmada aynı zamanda modifiye edilen poliüretan süngerin 12 kez uygulanan sorpsiyon-sıkma döngüsü sonrasında yağ sorpsiyon kapasite değerini %70 oranında koruduğu bildirilmiştir.

Poliüretan köpüğün 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (ticari adı: KH-570) ile modifiye işlemi, Xiong vd. (2017) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon işlemi sırasında poliüretan köpüğün üzerinde bulunan izosiyanat gruplarının hidrolize olmuş alkoksilan molekülleriyle reaksiyona girerek poliüretan köpük üzerinde ince bir film oluşturduğu ve bu filmin köpüğe yüksek hidrofobik özellik sağlarken aynı zamanda köpüğün esneklik özelliklerini de koruduğu belirtilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda sorbent materyalinin WCA değeri 132° olarak saptanmıştır. Hazırlanan sorbent materyalinin ham petrol sorpsiyon kapasite değeri ilk kullanımda 70 g/g iken, bu değer 8. kez kullanım sonrasında 60 g/g'ye düşmüştür.

Wang vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, poliüretan sünger materyali etanol ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra, 1,3-oksazolidin solüsyonunda $100-120^\circ\text{C}$ 'de 1 saat bekletilmiştir. Son aşamada, kurumuş sünger materyali, 150 mL 1,4-dioksan, 10 mL stearoil klorür ve 100 mg NaHCO_3 içeren bir solüsyona daldırılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen yeni modifiye sünger materyalinin, eski haline göre 23 kat daha fazla sorpsiyon kapasite değerine sahip olduğu rapor edilmiştir.

Feng vd. (2004), yağ-su karışımlarını ayırma süreçlerine pozitif bir katkı sağlayıp sağlamadığını görmek için spreyl kaplama tekniğini kullanarak paslanmaz çelik tellerden oluşan elek yüzeyini politetrafloroetilen (PTFE) çözeltisi ile kaplamıştır. Yüzeyi modifiye edilen malzemenin WCA değeri 150° ve yağ temas açısı değeri 0° olarak ölçülmüştür. Ayrıca, yüzeyi PTFE ile film şeklinde kaplanan bu modifiye materyalin %95'lik ayırma verimiyle mazot-su karışımını ayırdığı belirtilmiştir.

Yağ-su karışımlarını seçici bir şekilde ayırmak için kullanılan sorbent materyallerinin en büyük problemlerinden olan mekaniksel dayanım ve sertlik problemini, Huang vd. (2019) ele almıştır. Huang ve arkadaşları (2019), tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada, lateks sünger kullanılmış ve literatürde ilk kez sünger materyalinin güçlendirilmesi ve süperhidrofobik özellik kazandırılması amacıyla lateks süngere tek kapta sentez metoduyla epoksi reçine, tetraetoksisilan (TEOS) ve heksametildisilan (HMDS) modifikasyonu uygulanmıştır. Çalışma sonucunda üretilen lateks süngerin, modifiye edilmemiş eski süngere kıyasla çok daha yüksek mekaniksel ve kimyasal dayanıklılık gösterdiği ve bunun da gerçek yaşam uygulamaları için oldukça umut verici bir sonuç olduğu belirtilmiştir.

Poliüretan süngerin Fe_3O_4 nanoparçacıkları, TEOS ve trimetoksi-(1H, 1H, 2H, 2H-heptadekaflorodesil) silan (TMHFDS) ile modifiye edildiği bir çalışmada, hazırlanan sorbent materyalinin fıstık yağı, makine yağı ve silikon yağı sorpsiyon kapasite değeri sırasıyla 40,3 g/g, 39,3 g/g ve 46,3 g/g olarak rapor edilmiştir (Li vd. 2018).

Kong vd. (2017), poliüretan süngeri grafen ile modifiye etmişler ve bu modifikasyon sırasında grafen levhaların sünger yüzeyine sağlam bir şekilde tutunması amacıyla N-metilpirolidon kullanmışlardır. Grafen ile N-metilpirolidon arasındaki güçlü dipol etkileşimlerin bu tutunmada önemli bir rol oynadığı rapor edilmiştir. Ayrıca, modifiye poliüretan sorbentinin WCA değeri $151,8^\circ$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca; 1 M'lik HCl çözeltisi, 1 M'lik NaOH çözeltisi, sıcak okyanus suyu ve soğuk okyanus suyu ortamlarında bile sorbent materyalinin ayırma verimi değerinin %99'dan fazla olduğu bulunmuştur.

Poliüretan köpüğün grafen tabakalar ve Fe_3O_4 ile modifikasyonu, Anju ve Renuka (2020) tarafından başarılmıştır. Mezo gözenekli Fe_3O_4 partiküllerinin varlığı, sadece sünger yüzeyinin pürüzlendirilmesine yardımcı olmamış aynı zamanda yağları mezo gözeneklerinde tutarak sorpsiyon için ekstra hacim sağlama konusunda sünger materyaline katkıda bulunmuştur. Ayrıca, sorbent materyalinde yer alan Fe_3O_4 partiküllerinin paramanyetik davranışı sayesinde yağ karışımlarındaki polar bileşikleri elektrostatik olarak çekerek yağ emilimini kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen kompozit sorbent malzemenin WCA değerinin 151° olduğu ve sorpsiyon kapasitesi değerini mazot için 120 kez tekrar kullanıma kadar ve kloroform için 140 kez tekrar kullanıma kadar koruduğu rapor edilmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada süperhidrofobik/süperolefilik özelliğe sahip melamin sünger-bazlı sorbent materyalinin hazırlanmasında substrat olarak kullanılan MS materyali yerel bir firmadan satın alınmıştır. Melamin süngerlerin hazırlanmasında silan türevi bileşik olarak Evonik firmasından satın alınmış olan metiltrietoksisilan (METES) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan yüksek spesifik yüzey alanına sahip halloysit nanotüp (HNT), Aldrich (Almanya) firması üretimidir. Tez çalışmasında kirletici olarak kullanılan makine yağı Castrol firmasından, zeytinyağı büyük bir market zincirinden ve mazot ile benzin Antalya'daki bir akaryakıt istasyonundan temin edilmiştir. Deneyler sırasında kullanılan kloroform, dimetilsülfoksit, toluen, etil alkol, hidrojen peroksit, n-hekzan, N,N-dimetilformamid ve petrol eteri Isolab firmasından tedarik edilmiştir. Sodyum hidroksit ve hidroklorik asit sırasıyla Merck ve Isolab firması üretimidir. NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, CaCl₂, KCl, NaHCO₃, H₃BO₃ ve SrCl₂ bileşikleri, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Çalışmada suyun ve kirletici maddelerin daha iyi görünmelerini sağlamak amacıyla Sigma-Aldrich firmasından temin edilen Metilen Mavisi (MB), Malahit Yeşili (MY), Asit Oranj 8 (AO8), Oil Red O ve Auramin O (AO) isimli boyarmaddeler kullanılmıştır. Karl-Fischer titrasyonunda kullanılan reaktiflerden Hydranal working medium K ve Hydranal composite 5K çözeltileri Sigma-Aldrich firması ürünleridir.

Deneyler esnasında gerekli bazı ısıtma ve kurutma işlemleri için Nüve marka EV 018 model vakum etüvünden yararlanılmıştır. Tartımlarda yüksek hassasiyete sahip Mettler Toledo marka ML204 model hassas terazi kullanılmıştır. Çalışmada karıştırma işlemlerinde IKA marka Werke RT 15 model ısıtıcılı çoklu manyetik karıştırıcıdan faydalanılmıştır. Santrifüj işlemleri, Nüve marka NF 1200R model santrifüj cihazında gerçekleştirilmiştir. Karl-Fischer titrasyon işlemleri için Mettler Toledo marka Karl-Fischer titrasyon cihazı kullanılmıştır.

SEM ve XPS analizleri sırasıyla JEOL marka JSM-7100-F model taramalı elektron mikroskobu cihazında ve Thermo Scientific marka K-Alpha model X-ışını fotoelektron spektrometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri için Dataphysics marka TBU OCA 11 model temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Simüle Okyanus Suyunun Hazırlanması

Petrol türevi madde-su, yağlı madde-su veya organik çözügen-su karışımlarındaki kirletici maddeyi MS/METES sorbent materyali ile seçimli bir şekilde gidermek veya uzaklaştırmak için gerçekleştirilen çalışmalarda su olarak simüle okyanus suyu kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan simüle okyanus suyunu hazırlamak için ilk önce 1 L'lik bir balon joje alınmış ve balon jojenin içerisine 24,3 g NaCl, 5,2 g MgCl₂, 4,09 g Na₂SO₄, 1,16 g CaCl₂, 0,695 g KCl, 0,201 g NaHCO₃, 0,101 g H₃BO₃ ve 0,025 g SrCl₂ eklenmiştir. Daha sonra, balon jojenin içerisine bir miktar ultra saf su ilavesi yapılmış ve balon jojenin içerisindeki katı maddelerin çözünmesi sağlanmıştır. Katı maddelerin

çözünmesi işlemi tamamlandıktan sonra, balon jojenin toplam hacmi ultra saf su ilavesi ile 1 L'ye tamamlanmış ve çalışmada, simüle okyanus suyu olarak kullanılmıştır (Zakowski vd. 2014).

3.2.2. MS'nin hazırlanması

Büyük plakalar halinde temin edilen MS'ler bir cetvel ve bistüri yardımıyla uygun büyüklüklerde kesilmiştir. Sünger yüzeyinde olması muhtemel kirlilikleri süngerden temizlemek için süngerler önce etil alkol ile ve sonra, saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından süngerler, vakumlu fırında 80 °C'de kurutulmuştur.

3.2.3. HNT'nin saflaştırılması ve aktivasyonu

Çalışmada kullanılmak üzere satın alınmış olan HNT'ye saflaştırma ve aktivasyon işlemleri uygulanmıştır. HNT'nin saflaştırılmasında belirli bir miktar kil minerali tartılmış ve üzerine belirli konsantrasyonda ve hacimde H₂O₂ çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra, elde edilen karışım manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmış ve ardından ultrasonik banyoda 10 dakika muamele edilmiştir. Ultrasonikasyon işleminin ardından karışıma 10000 rpm'de iki defa santrifüj işlemi uygulanmış ve katı kil mineralinin karışımdan ayrılması sağlanmıştır. Santrifüj işlemi ile ayrılan kil mineralleri, önce etüvde ve sonra vakum etüvünde kurutulmuştur (Zeng vd. 2014).

Aktivasyon işleminde amaç HNT'nin dış silindirik yüzeylerinde reaktif hidroksil grupları oluşturmaktır. Bu işlem için belirli bir miktar kil minerali, içerisinde seyreltik NaOH çözeltisi içeren bir kabın içerisine eklenmiş ve belirli bir süre karıştırılmıştır. Ardından, santrifüj işlemi ile katı kil mineralleri sulu NaOH çözeltisinden ayrılmıştır. Ayrılan kil minerallerine yıkama suyunun pH değeri nötr oluncaya kadar ultra saf su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Son olarak, yıkanan ve santrifüj işlemi ile süspansiyondan ayrılan kil mineralleri, etüvde ve vakum etüvünde kurutulmuştur (Zeng vd. 2014).

3.2.4. MS'nin süperkritik karbondioksit atmosferinde METES ve HNT ile kaplanmasıyla MS/METES sorbent materyalinin hazırlanması

Melamin süngerin süperkritik karbondioksit atmosferinde METES ve aktifleştirilmiş HNT ile kaplanması işlemi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda Doç. Dr. Uğur Cengiz tarafından gerçekleştirilmiştir. Tüm tez çalışmasında, sorbent materyali olarak bu materyal kullanılmıştır.

3.2.5. Karakterizasyon çalışmaları

Kaplama işlemi uygulanmamış ve süperkritik karbondioksit atmosferi altında METES ve HNT ile kaplanmış MS materyallerinin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla JEOL marka JSM-7100-F model taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında sünger numunelerinin SEM analizi gerçekleştirilmiştir.

Kaplama işlemi uygulanmamış ve süperkritik karbondioksit atmosferi altında METES ve HNT ile kaplanmış MS materyallerinin XPS analizi, Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde

bulunan Thermo Scientific marka K-Alpha model X-ışını fotoelektron spektrometre cihazında gerçekleştirilmiş ve kaplama işleminden sonra süngerin elementel kompozisyonundaki değişim belirlenmiştir.

Temas açısı ölçümleri, malzemelerin hidrofobisitesine veya hidrofilisitesine dair önemli kanıtlar sunan önemli bir veridir. Çalışmada gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri, Dataphysics marka TBU OCA 11 model temas açısı ölçüm cihazında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin temas açısı ölçümlerini gerçekleştirmeden önce temas açısı ölçüm cihazında gerekli ayarlar yapılmış, cihazın şırınga kısmına ultra saf su veya yağ eklenmiş ve temas açısı ölçümü gerçekleştirilecek sünger materyalinin üzerine 5 μ L hacminde su veya yağ damlası damlatılarak sünger materyali yüzeyinde temas açısı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri, süngerin en az 5 farklı noktasında gerçekleştirilmiş ve bunların ortalama değerleri kullanılmıştır. Sorbent materyalinin kullanım öncesi ve sonrasında kayma açısını tespit etmek için de ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Stabilité çalışmaları

Elde edilen malzemenin endüstriyel uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılabilmesi için süngerlerin kimyasal ve mekaniksel stabilitesini koruması hayati bir öneme sahiptir.

MS/METES'in termal kararlılığını belirlemek için sorbent malzemesi, 25°C ile 80°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda 24 saat tutulmuştur. Daha sonra, her bir sıcaklıkta bekletilen sorbent materyalinin WCA değeri ölçülerek sorbent materyalinin termal stabilitesi test edilmiştir.

MS/METES'in kimyasal stabilitesini belirlemek için sorbent materyali farklı korrozif çözeltilerde (farklı derişimlere sahip HCl ve NaOH çözeltilerinde ve %5 (a/h)'lik NaCl çözeltisinde) 16 saat boyunca ayrı ayrı bekletilmiş ve ardından kurutulmuştur. Tüm bu süreçlerden sonra, her bir süngerin WCA değeri ölçülmüş ve işlemiden önce ölçülen MS/METES materyaline ait WCA değeri ile kıyaslanmıştır.

MS/METES materyaline çeşitli kirleticiler (mazot, makine yağı ve kloroform) ile 15 kez sorpsiyon-elle sıkma ile boşaltma döngüsü işlemi uygulanmıştır. Bu testte, ilk önce MS/METES sorbent materyallerinin çeşitli kirleticilerle doyurulması sağlanmış ve ardından, elle kuvvetlice sıkma işleminin uygulanması ile kirletici maddelerin doymuş süngerlerden desorbe ettirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler, 15 kez tekrar edilmiştir. Farklı kirleticiler için 15 kez sorpsiyon-sıkma prosesine maruz bırakılan sünger materyalleri 15. kez kullanım sonrasında kurumaya bırakılmış ve her bir sorbent materyalinin WCA değeri ölçülmüştür. Elde edilen WCA değerlerinin hiç kullanılmamış sorbent materyalinin WCA değeri ile karşılaştırılmasıyla, elle mekaniksel sıkma işlemine maruz bırakılan MS/METES sorbent materyalinin kaplamasında herhangi bir deformasyonun meydana gelip gelmediği belirlenmiştir.

3.2.7. MS/METES sorbent materyali için sorpsiyon kinetiği, sorpsiyon kapasite değerlerini belirleme ve yeniden kullanım sonucunda sorbent materyalinin sorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişimleri belirleme çalışmaları

Çeşitli petrol türevi ürünler, yağlı maddeler ve organik çözenler için MS/METES sorbent materyalinin sorpsiyon kapasite değerini belirlemeden önce seçilen model kirleticiler ile sorpsiyon kinetiği çalışması gerçekleştirilmiş ve kirletici maddelerin denge sorpsiyon süreleri belirlenmiştir. Sorpsiyon kinetiği çalışmasında, 2 cm x 1 cm x 1 cm'lik sorbent materyallerinin kütleleri tartılmış ve daha sonra, her bir sorbent materyali 25°C'de mazot, makine yağı ve kloroform içeren kapların içerisine bırakılmıştır. Çeşitli zaman aralıklarında sorbent materyalleri bu kirletici maddelerin içerisinden çıkarılmış ve hassas terazide kirletici madde sorplamış sorbent materyallerinin kütleleri tartılmıştır. Bu işlem, 10 dk süresince belirli zaman aralıklarında tekrarlanmıştır. Her bir zaman aralığı için kirletici madde sorplamış sorbent materyali kütesinden başlangıç sorbent materyali kütesinin çıkarılıp başlangıç sorbent materyali kütesine bölünmesiyle t zamanda sorbentin gramı başına sorplanmış gram kirletici madde miktarı değeri hesaplanmış ve zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sorpsiyon kinetiği verilerinin kinetik modellerle uyumunu belirlemek için psödo birinci derece ve psödo ikinci derece kinetik model eşitlikleri kullanılmıştır.

MS/METES sorbent materyalinin sorpsiyon kapasite değeri 13 farklı kirletici için belirlenmiştir. Çalışmada, sorpsiyon kapasite değeri çalışılan kirleticiler arasında benzin, mazot, kerosen, makine yağı, zeytinyağı, toluen, n-hekzan, N,N-dimetilformamid, dimetilsülfoksit, kloroform, petrol eteri, etil alkol ve ham petrol yer almaktadır. Sorpsiyon kapasite deneylerinde ilk önce MS/METES'in kütlesi tartılmış (M_0) ve ardından 25°C sıcaklığa sahip kirletici madde içeren beherlere ayrı ayrı daldırılmıştır. Sorpsiyon kapasite deneylerinde 10 dk'lık dengelenme süresi kullanılmıştır. 10 dk sonra, MS/METES sorbenti her bir kirleticiden uzaklaştırılmış ve kütlesi M_1 olarak yeniden tartılmıştır. MS/METES'in sorpsiyon kapasitesi değeri Eşitlik (3.1)'de verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$\text{Sorbent kapasitesi} = \frac{(M_1 - M_0)}{M_0} \quad (3.1)$$

Süperhidrofobik MS/METES sorbent materyalinin tekrar kullanımla birlikte sorpsiyon kapasite değerindeki değişimi belirlemek için model kirletici olarak mazot, makine yağı ve kloroform kullanılmıştır. MS/METES sorbent materyalinin her bir kirletici madde ile doygunluğa kadar sorpsiyonlanması sağlandıktan sonra, sorbent materyaline elle sıkma işlemi uygulanarak sorbent materyalinden kirletici maddenin giderimi sağlanmıştır. Daha sonra, sorbent materyalinin sorpsiyon prosesi öncesinde ve elle sıkma işlemi uygulaması sonrasında g kütlesi başına sorplanan g kirletici madde kütle değeri hesaplanmıştır. Bu işlem 15 döngü boyunca tekrar edilmiştir. Böylelikle, 15 kez kullanım sonrasında MS/METES sorbentinin farklı kirleticiler için sorpsiyon kapasitesindeki değişim miktarının kullanım sayısı ile birlikte nasıl bir değişim sergilediği tespit edilmiştir.

3.2.8. Seçimli şekilde farklı çözelti ortamlarında kirletici damla giderimi ve yağlı madde-su veya organik çözgen-su karışımlarında ayırma çalışmaları

MS/METES sorbent materyalinin su içerisinde, 1 M'lik HCl çözeltisinde, 1 M'lik NaOH çözeltisinde ve %5 (a/h)'lik NaCl çözeltisinde ayrı ayrı kloroform ve makine yağı damlalarını seçimli bir şekilde giderme performansı test edilmiştir. Gerçekleştirilen deneylere ait prosesler fotoğraf çekimleriyle görüntülenmiştir.

Ayırma deneyleri için aralarında spontane ayırma, yer çekimi kuvveti etkisi ile ayırma, dinamik ayırma ve sürekli ayırma metodlarının yer aldığı dört farklı ayırma metodu kullanılmıştır. Bir başka ifade ile, MS/METES sorbent materyalinin dört farklı ayırma metodunda da kullanılabilirliği test edilmiştir.

Spontane ayırma metodu, 1:1 oranında zeytinyağı ve simüle okyanus suyu karışımını içeren üç yollu bir cam adaptör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spontane ayırma metodunda, MS/METES sorbent materyali adaptörün bir ucuna yerleştirilmiştir. Ardından, üç yollu cam adaptörün üst kısmından zeytinyağı-su karışımı boşaltılmıştır. Sorbent materyalinden seçimli bir şekilde zeytinyağı geçirilmiş ve bir beherin içerisinde toplanmıştır. Bu çalışmada, zeytinyağı ve su sırasıyla Oil Red O ve Metilen Mavisi boyarmaddeleri ile renklendirilmiştir. MS/METES sorbentinin zeytinyağı-su karışımını ayırma verimi Eşitlik (3.2)'de verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$\text{Ayırma verimi (\%)} = \left[\frac{(V_0 - V_1)}{V_0} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Buradaki V_0 ve V_1 sırasıyla ayırma prosesi öncesinde ve sonrasında üç yollu cam adaptörde bulunan zeytinyağı hacmini ifade etmektedir.

Yerçekimi kuvveti etkisine dayalı ayırma metodunda, dikey konumda silindirik bir cam boru kullanılmış ve ayırma işlemi yerçekimi kuvveti etkisiyle gerçekleştirilmeden önce sorbent materyali bu cam borunun alt tarafına yerleştirilmiştir. Daha sonra, ayırma işlemini gerçekleştirmek için kloroform ve simüle okyanus suyu karışımı (1:1 oranında), üst taraftan cam boruya dökülmüştür. Bu deneyde kullanılan kloroform ve su sırasıyla Oil Red O ve Metilen Mavisi boyarmaddeleri ile renklendirilmiştir. MS/METES materyalinden seçimli olarak geçen kloroform, bir beherde toplanmış ve Mettler Toledo-DL31 Karl-Fischer titrasyon cihazı kullanılarak süzüntü içindeki su miktarı hesaplanmıştır. Ayrıca; bu deneyde, sorbent materyalinin akış miktarı (J) ve % ayırma verimi değerleri sırasıyla Eşitlik (3.3)'te ve Eşitlik (3.4)'te sunulan denklemlerle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (3.3)$$

$$\text{Ayırma verimi (\%)} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerdeki V süzöntü kloroformun hacmini, A kullanılabilir sorbent alanını, t süzme süresini, m_0 , karışımdaki su miktarını ve m_1 süzme işlemi sonrası karışımdaki su miktarını belirtmektedir.

Dinamik ayırma metodunda, Oil Red O ile renklendirilmiş 4 mL mazot ve 25 mL simüle okyanus suyu karışımı ve bir adet manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. MS/METES sorbent materyali tarafından mazot-su karışımından mazotun seçimli bir şekilde giderimi türbülanslı bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Proses sonrasında, sorbent materyalindeki mazot elle sıkılarak bir deney tüpünün içerisine aktarılmış ve mazot içerisindeki su miktarı Mettler Toledo-DL31 Karl-Fischer titrasyon cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Ardından, prosese ait ayırma verimi değeri belirlenmiştir.

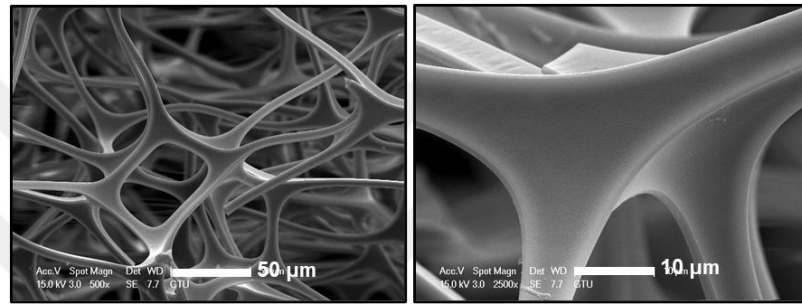
MS/METES'in sürekli ayırma metodundaki etkinliğini görmek için vakum pompalı bir ayırma sistemi ve mazot-simüle okyanus suyu karışımı (1:1 oranında) kullanılmıştır. Bu sistemde, sorbent materyalinin bir kısmı hortumun bir ucuna sıkıştırılmış ve hortumun diğer ucu vakum pompasına bağlı olan cam toplama kabına takılmıştır. Gerçekleştirilen deneyde mazot-su karışımından seçimli bir şekilde MS/METES sorbenti tarafından giderilen mazot, Nuche erleninde toplanmıştır. Deney sonrasında, Nuche erleninde toplanan süzöntüdeki su miktarı Karl-Fischer titrasyon cihazı ile ölçülmüş ve ayırma verimi Eşitlik (3.4)'ün kullanılmasıyla hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

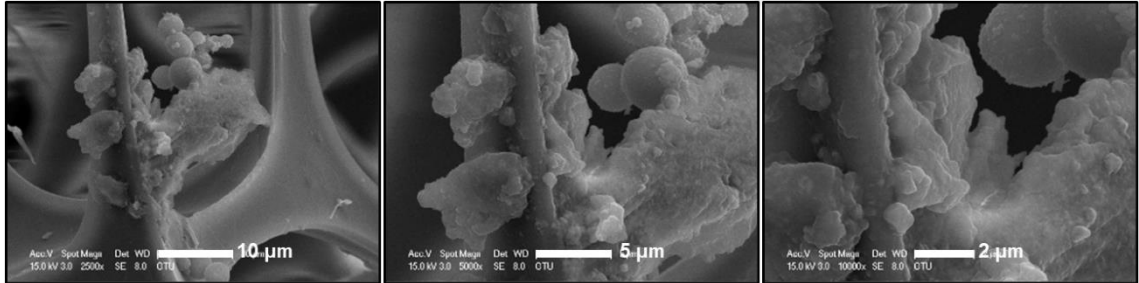
4.1. MS ve MS/METES Materyallerinin Karakterizasyon Sonuçları

Kaplanmamış melamin sünger ve kaplanmış MS/METES sorbentinin karakterizasyon çalışmaları, iki sünger materyali arasında kaplama sonucu oluşan farklılıkları göstermek ve bu farklılıkların doğurduğu sonuçları daha iyi anlamak amacıyla yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları için SEM ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1’de kaplanmamış MS materyalinin 50 μm ’lik ve 10 μm ’lik skala barında çekilen SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.2’de ise kaplanan melamin süngerin 10 μm ’lik, 5 μm ’lik ve 10 μm ’lik skala barında kaydedilen SEM görüntüleri sunulmaktadır.



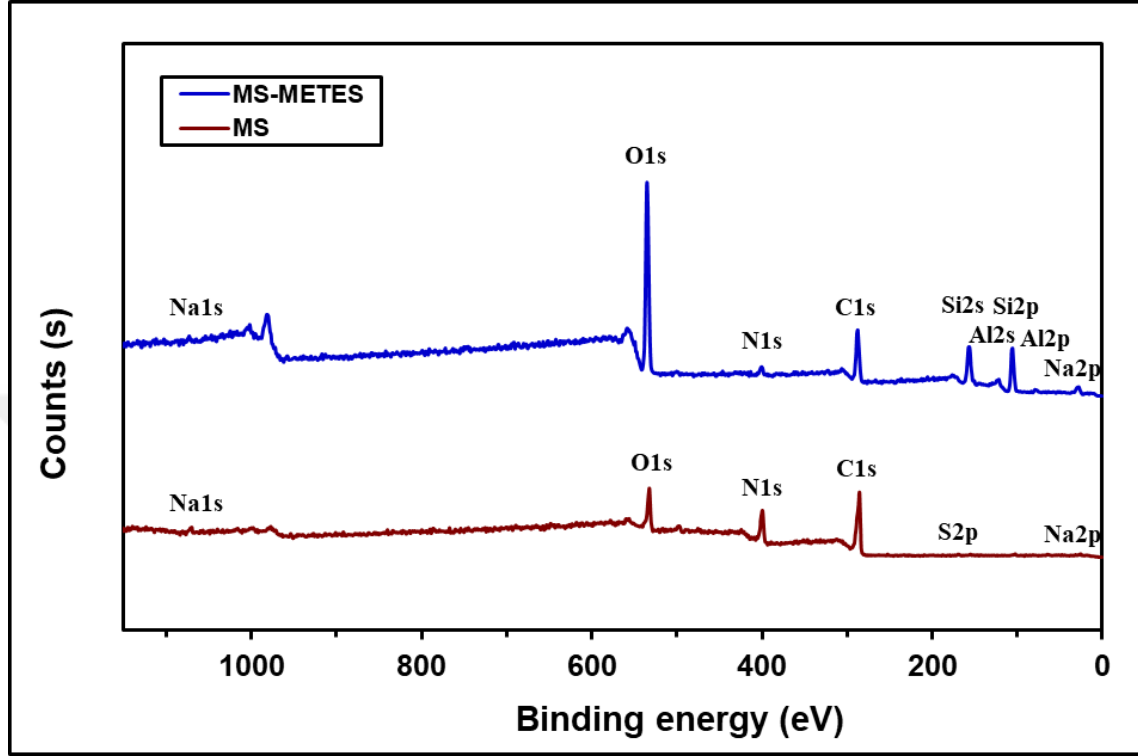
Şekil 4.1. Kaplanmamış melamin süngerin 50 μm ’lik ve 10 μm ’lik skala barında çekilen SEM görüntüleri.



Şekil 4.2. Kaplanmış melamin süngerin 10 μm ’lik, 5 μm ’lik ve 10 μm ’lik skala barında kaydedilen SEM görüntüleri.

Kaplanmamış MS, gözenekli ve birbirine bağlı bir ağ yapısına sahiptir (Şekil 4.1). MS’nin sahip olduğu pürüzsüz iskelet yüzeyi ve petrol türevlerinin, yağlı kirleticilerin ve organik çözücülerin emiliminde önemli bir rol oynayan gözenekleri Şekil 4.1’de yer alan SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Şekil 4.2’de gösterilen MS/METES’in SEM görüntüleri incelendiğinde, süperkritik karbondioksit atmosferi altında gerçekleştirilen kaplama işlemi sonrasında MS’nin iskelet yapısının METES ve HNT maddeleri ile kaplandığı ve halihazırda MS’nin sahip olduğu gözenekli yapıya eklendiği net bir şekilde anlaşılmaktadır. MS’ye bazı partiküller ince tabakalar halinde kaplanırken, bazıları da HNT ve METES’in birleşip kümeleşmesi nedeniyle daha büyük partiküller halinde kaplanmıştır (Şekil 4.2).

Kaplamanın MS'nin moleküler yapısında oluşturduğu değişiklikleri kalitatif ve kantitatif olarak görmek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. MS ve MS/METES materyallerinin XPS spektrumları ve elementel analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.3'te ve Çizelge 4.1'de sunulmaktadır.



Şekil 4.3. MS ve MS/METES materyallerinin XPS spektrumları.

Çizelge 4.1. MS ve MS/METES materyallerinin XPS elementel analiz sonuçları.

Sünger	C (%)	O (%)	N (%)	Na (%)	S (%)	Si (%)	Al (%)
Kaplanmamış MS	66,60	13,81	18,67	0,44	0,48	-	-
MS/METES	30,07	35,94	3,16	0,27	-	28,59	1,98

MS/METES sorbentinin üretiminde, HNT yüzeyindeki -OH grupları ile MS yapısındaki -NH grupları arasında H-bağı oluşturulmuştur. Daha sonra, MS'nin HNT ve METES ile kaplanması işlemi kondenzasyon ile tamamlanmıştır. MS ve MS/METES materyallerinin XPS spektrumları karşılaştırıldığında, kaplama işlemiyle birlikte MS yapısındaki O1s piki şiddetinin arttığı ve N1s piki şiddetinin azaldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca; kaplama işlemi sonrasında, MS yapısında Si2s ve Si2p pikleri ile birlikte Al2s ve Al2p pikleri yeni pikler olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 4.3).

Çizelge 4.1'ye yer alan MS'ye ve MS/METES sorbentine ait elementel XPS analiz sonuçları incelendiğinde, karbon (C) ve azot (N) elementleri miktarının kaplanmamış MS materyalinde sırasıyla %66,60 ve %18,67 olduğu ve kaplama işlemi sonucunda elde edilen MS/METES sorbent materyalinde C elementi miktarının %30,07'ye ve N elementi miktarının %3,16'ya düştüğü görülmüştür. Ayrıca, kaplanmamış MS yüzeyinde silisyum (Si) ve alüminyum (Al) elementlerine rastlanmazken, MS/METES sorbent materyalinde %28,59 miktarında Si ve %1,98 miktarında Al tespit edilmiştir.

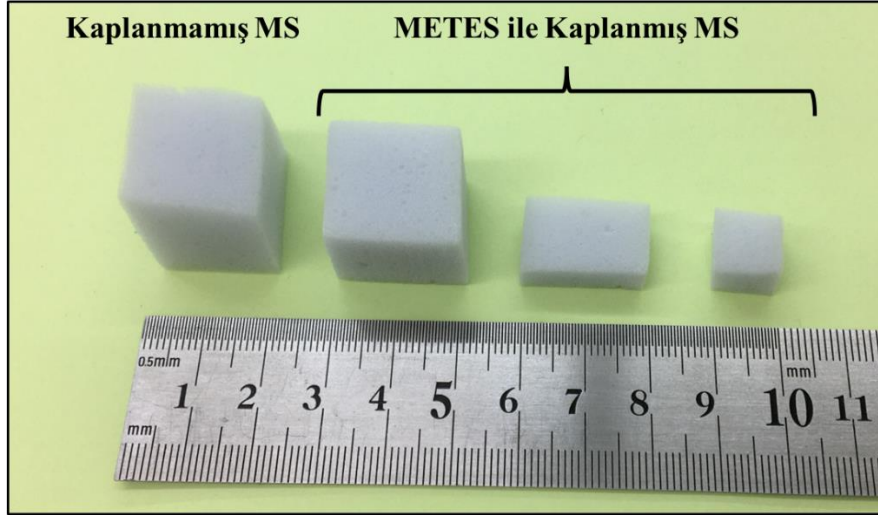
SEM ve XPS analizlerinden elde edilen sonuçlar, sünger malzemenin HNT ve METES ile kaplandığını göstermektedir.

Peng vd. (2018) tarafından gerçekleştirilen MS'ye süperhidrofobik yüzey özelliği kazandırmak için kaolin ve grafen oksit (GO) ile MS'nin modifiye edildiği bir çalışmada, kaplanmamış MS'nin XPS spektrumundaki bağlanma enerji değerleri C1s, N1s ve O1s için sırasıyla 284,97 eV, 398,97 eV ve 531,97 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ile Şekil 4.3'te sunulan mevcut çalışmadaki bağlanma enerji değerleri uyumludur. Peng ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan bu çalışmada, MS materyalinin GO ile kaplanmasının ardından GO'nun başarılı bir şekilde MS yapısına tutunması nedeniyle sünger materyalindeki C ve O element miktarlarında bir artışın meydana geldiği rapor edilmiştir. MS'nin kaolin ile modifikasyonunda ise MS yapısındaki C ve N elementlerinin miktarında bir azalma ve yeni bir element olarak sünger yapısında Si elementi tespit edilmiştir (Peng vd. 2018). Şekil 4.3'te de MS'nin HNT ve METES ile modifikasyonu sonrasında spektrumda C ve N atomu miktarının yüzdesel olarak azaldığı ve sünger yapısına Si ve Al elementlerinin yeni elementler olarak dahil olduğu görülmektedir.

4.2. MS/METES Sorbentinin Islanabilirlik Davranışları

MS/METES materyalinin ıslanabilirlik davranışı deneyi bu yeni sorbentin ne tür maddeleri ittiğini ne tür maddeleri sorpladığını, kaplamanın MS/METES sorbent materyalinin görünümünde nasıl bir fark yarattığını ve bu yeni sorbent materyalin su içinde ve dışında nasıl bir davranış gösterdiğini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

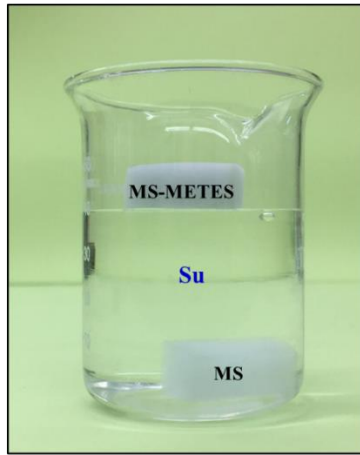
Şekil 4.4'te 2 cm x 2 cm x 2 cm ebatındaki kaplanmamış MS'nin fotoğraf görüntüsü ve farklı ebatlarda kaplanmış MS/METES sorbentinin fotoğraf görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.4. Kaplanmamış ve kaplanmış melamin süngerlerin fotoğraf görüntüleri.

Şekil 4.4'ten görüldüğü üzere, kaplanmamış MS materyali ile MS/METES sorbenti arasında görüntü olarak bir fark bulunmamaktadır. Bu sonuç, kaplamanın MS'nin boyutlarında veya renginde herhangi bir değişime neden olmadığını göstermektedir.

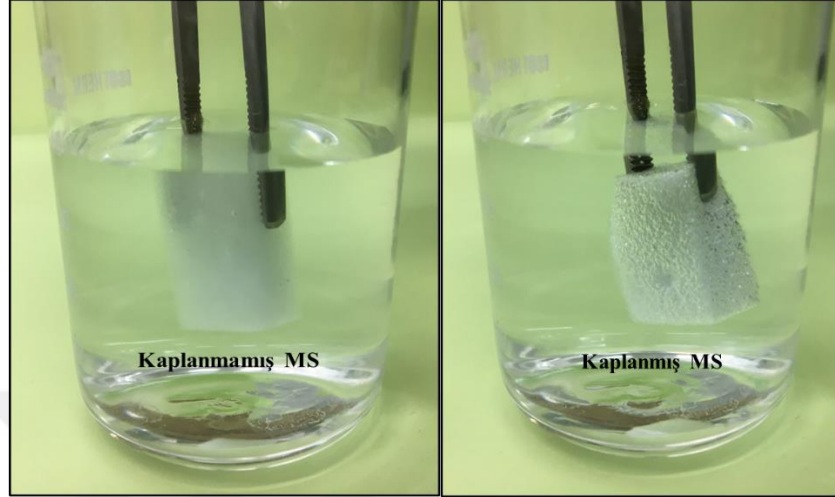
MS ve MS/METES materyallerinin suda nasıl davrandığını belirlemek için her bir materyal, içerisinde su bulunan bir beherin içerisine atılmış ve daha sonra, beherin fotoğrafı çekilmiştir. MS ve MS/METES materyallerinin sudaki davranışları Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Kaplanmamış ve kaplanmış melamin süngerlerin sudaki davranışlarına ait fotoğraf görüntüsü.

Şekil 4.5 incelendiğinde, kaplanmamış MS'nin hidrofilik bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Kaplanmamış MS, içine atıldığı su dolu beherde suyu sorplayarak yoğunluğunu arttırmış ve beherin dibine batmıştır. Öte yandan; MS/METES sorbent materyali, kaplamanın etkisiyle süperhidrofobik özellik kazanmış ve suyun üstünde suya batmadan kalmıştır.

Kaplanmamış ve kaplanmış MS materyallerinin su içerisindeki görüntülerini kaydetmek için hem MS hem de MS/METES materyali bir pens yardımıyla tutularak içerisinde su bulunan beherlerin içerisine ayrı ayrı daldırılmış ve fotoğraf görüntüleri kaydedilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Kaplanmamış ve kaplanmış MS materyallerinin su içerisindeki görüntüleri.

Şekil 4.6'daki fotoğraf görüntüleri incelendiğinde, MS materyalinin aksine MS/METES sorbent materyali dışarıdan bir kuvvet uygulanmasıyla suyun içerisine daldırıldığında, sorbent materyalinde tipik bir gümüş ayna benzeri görüntünün meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, Cassie-Baxter'ın sulu ortamda yüzey tabanının ıslanmama davranışıyla açıklanmaktadır (Cassie ve Baxter 1944). Fang vd. (2020), uruşiol ile modifiye ettiği ve UMS adını verdiği süperhidrofobik MS'nin suya daldırıldığında sünger yüzeyinde gümüş renginde kabarcıkların belirdiğini gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde, PDMS ile modifiye ettiği poliüretan süngerin suya batırılmasıyla sünger yüzeyinde ayna görünümlü gümüş renkli kabarcıkların oluştuğu Guo vd. (2017) tarafından rapor edilmiştir.

Farklı maddelere ait damlaların (su, zeytinyağı ve korozif çözelti damlalarının) MS/METES sorbenti yüzeyinde nasıl bir davranış sergilediğini görmek amacıyla çeşitli maddelerin birer damlası sorbent materyali yüzeyine damlatılmış ve sonrasında, sorbent materyalinin fotoğraf görüntüsü çekilmiştir. Elde edilen fotoğraf görüntüsü Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



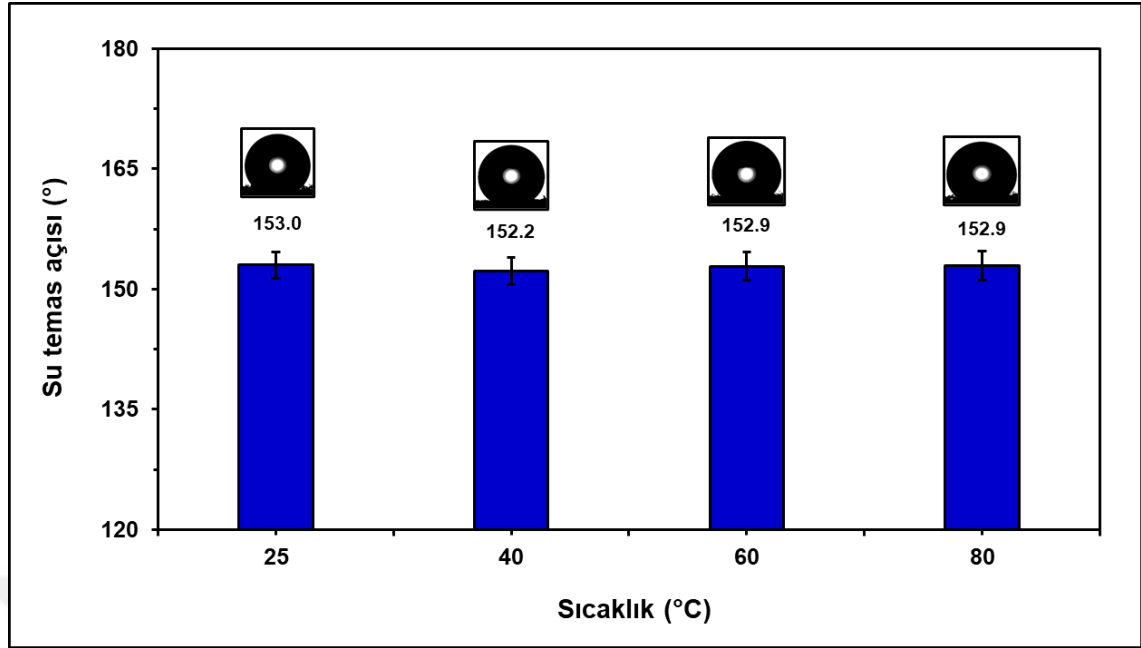
Şekil 4.7. MS/METES sorbenti üzerinde damlatılan farklı su, zeytinyağı ve korrozif çözelti damlalarının fotoğraf görüntüleri. (Damlaların daha iyi görünmelerini sağlamak amacıyla 0,01 M’lik HCl çözeltisi Asit Oranj 8 boyarmaddesi ile, 0,01 M’lik NaOH çözeltisi malahit yeşili boyar maddesi ile, zeytinyağı Oil Red O boyarmaddesi ile, %5’lik NaCl çözeltisi Auramin O boyarmaddesi ile ve su Metilen Mavisi boyarmaddesi ile renklendirilmiştir.)

Şekil 4.7’den görüldüğü üzere, sorbent materyali korrozif sıvı damlacıklarını süperhidrobik yüzey özelliği sayesinde itmektedir ve zeytinyağını ise emmektedir. Bu sonuç, MS materyalinin HNT ve METES ile başarıyla kaplandığını ve MS/METES’in su itici ve süperoleofilik bir yüzey karakterine sahip olduğunu göstermektedir.

4.3. MS/METES Sorbentinin Sıvı Temas Açısı ve Stabilite Sonuçları

MS/METES sorbentinin WCA değeri $153,0 \pm 1,7^\circ$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.8). Bu sonuç, hazırlanan sorbent materyalinin süperhidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, MS/METES sorbentinin yağ temas açısı 0° olarak ölçülmüş ve sorbent materyalinin süperoleofilik bir yüzey özelliğine sahip olduğunu kanıtlamıştır.

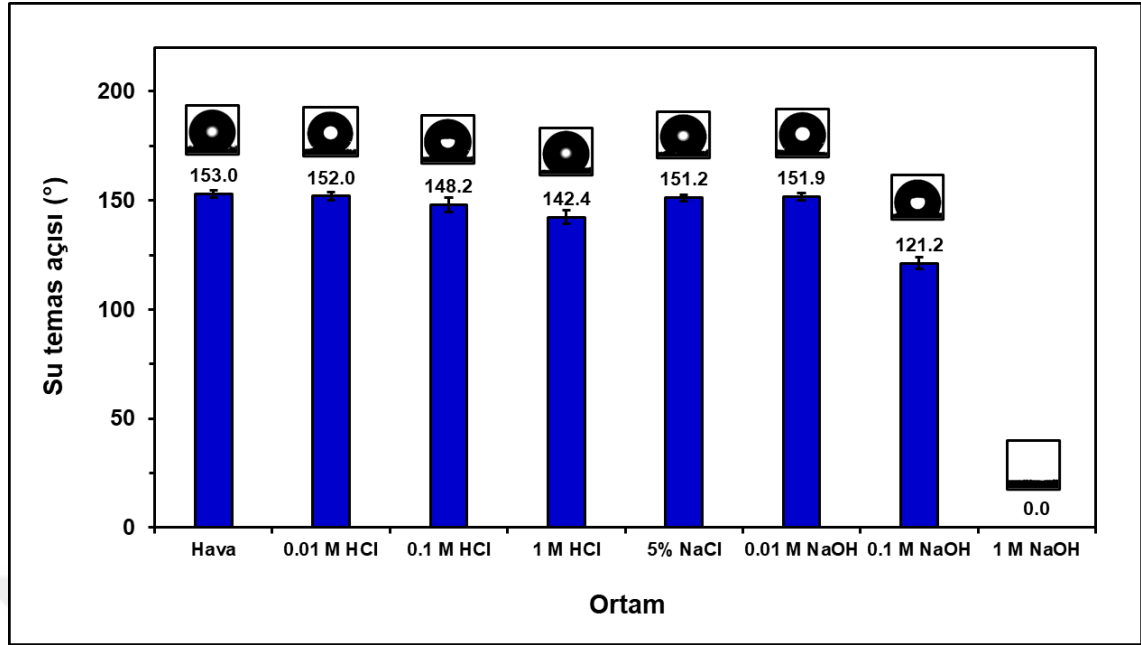
Sorbent materyalinin termal stabilitesini belirlemek için 25, 40, 60 ve 80°C ’de 24 saat muhafaza edilen MS/METES sorbent materyalinin WCA değerleri ölçülmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. 25, 40, 60 ve 80 °C’de 24 saat muhafaza edilen MS/METES sorbent materyalinin ölçülen su temas açısı değerleri.

24 saat boyunca farklı sıcaklıklara (25, 40, 60 ve 80 °C’ye) maruz bırakılan sorbent materyalinin süperhidrofobik yüzey özelliğinde ciddi bir azalma görülmemiştir (Şekil 4.8). Bu durum, sentezlenen sorbent materyalin termal stabilitesinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmaların birinde Xue vd. (2021), tetradesilamin-MXene ile modifiye ettiği MS’de sıcaklığın süngerin süperhidrofobik yüzey özelliğine olan etkisini görmek için farklı sıcaklıklara maruz bırakılmış ve bırakılmamış modifiye süngerlerin WCA değerlerini kıyaslamıştır. 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 180 °C’de gerçekleştirilen deneylerde, 80 °C’den sonra MS/tetradesilamin-MXene sorbent materyalinin süperhidrofobik yüzey özelliğinin kaybolduğu ve 160 °C’den sonra ise süngerin zarar gördüğü bildirilmiştir. Lee vd. (2019); melamin formaldehit sünger, kalsiyum karbonat ve polidimetilsiloksan ile modifiye etmiş ve hidrofofik MFS/CC/PDMS sorbent materyalinin hazırlamışlardır. MFS/CC/PDMS sorbent materyalinin termal stabilitesini belirlemek için hazırlanan sorbent materyali 25 °C’den 200 °C’ye kadar farklı sıcaklıklarda bekletilmiş ve daha sonra, her bir materyalin WCA değeri ölçülmüştür. Lee vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, 25 °C’de 142° olarak ölçülen MFS/CC/PDMS sorbent materyalinin WCA değeri, 200°C’ye kadar önemli bir değişim göstermemiştir.

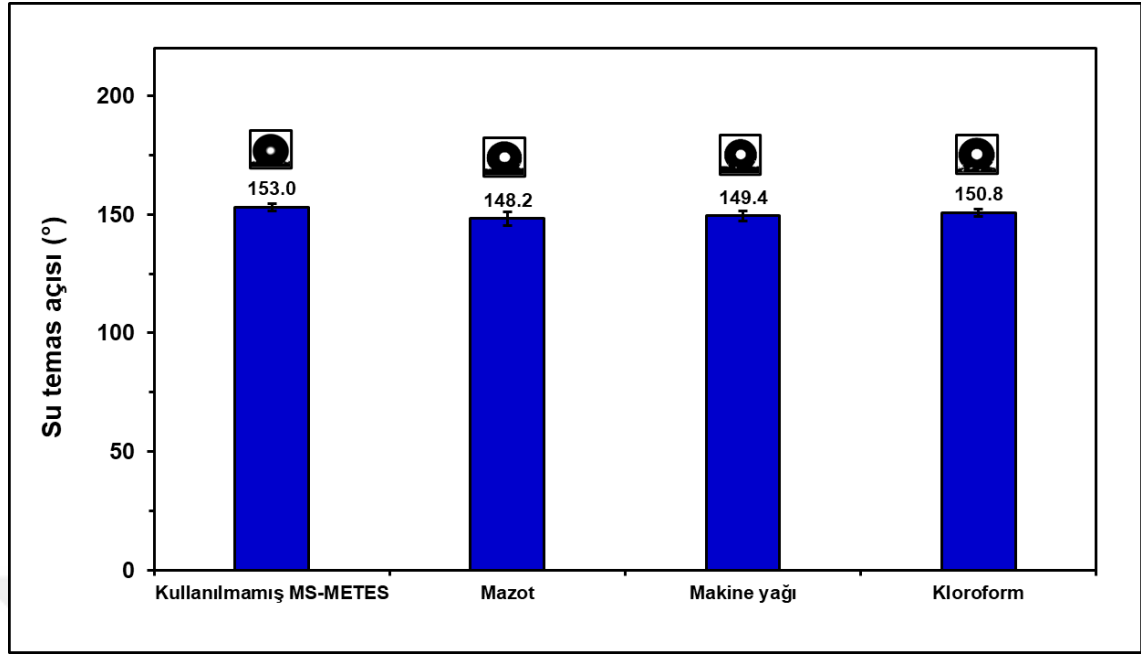
Sorbent materyalinin kimyasal stabilitesini tespit etmek için farklı korrozif çözelti ortamlarında 16 saat bekletilen MS/METES sorbent materyallerinin WCA değerleri ölçülmüştür. Elde edilen WCA değerleri Şekil 4.9’da sunulmaktadır.



Şekil 4.9. Farklı korrozif çözeltilere maruz bırakılan MS/METES sorbentinin su temas açısı değerleri.

0,01 M'lik HCl, 0,01 M'lik NaOH ve %5 (a/h)'lik NaCl çözeltilerinde 16 saat bekletilen MS/METES sorbentinin WCA ölçüm sonuçları 150°'den yüksek çıkmış ve sorbent materyali, bu çözelti ortamlarında süperhidrofobik yüzey özelliğini korumuştur. Sorbent materyalinin bekletildiği asit çözeltisinin derişimi arttırıldığında, MS/METES sorbentinin WCA değerinde 152°'den 148,2°'ye çok az bir düşüş meydana gelmiştir. MS/METES sorbent materyalinin daldırıldığı bazik çözelti ortamında NaOH derişimi 0,1 M'ye çıkarıldığında sorbent materyalinin kaplamasında bir deformasyon meydana gelmektedir ve deformasyon miktarı artan NaOH derişimi ile birlikte daha da şiddetlenmektedir. Literatürde Gao vd. (2018), MS'yi SiO₂ ve viniltrimetoksisilan (VTMS) ile modifiye etmiş ve hidrofobik bir malzeme elde etmeye çalışmıştır. Bu malzemeye uygulanan kimyasal kararlılık testleri sonucunda en nötr ortamda dahi ulaşılabilen WCA değerinin 140° olduğu bildirilmiştir. Elde edilen hidrofobik MS/SiO₂/VTMS sorbent materyali hafif asidik (pH: 4) ve hafif bazik (pH: 10) çözelti ortamlarında deformasyona uğramazken, yüksek asidik (pH: 1) ve yüksek bazik (pH: 13) çözelti ortamlarında deforme olmuş ve sorbent materyalinin WCA değerleri 140°'den 115°'ye kadar düşmüştür (Gao vd. 2018).

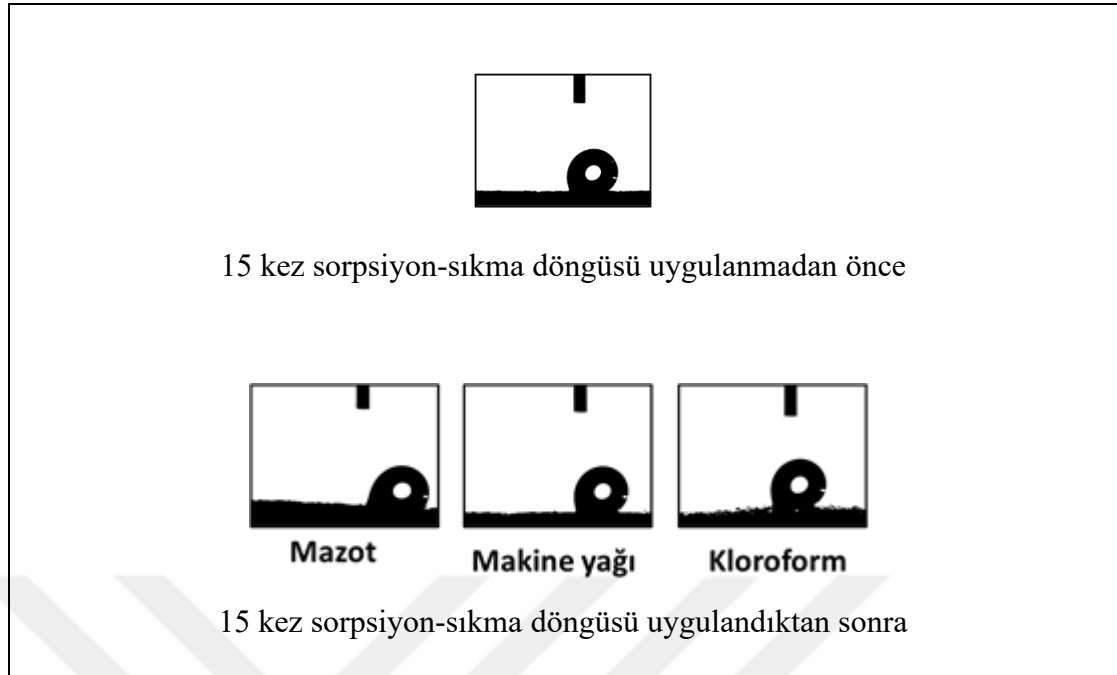
MS/METES sorbent materyalinin mekaniksel stabilitesi, çeşitli kirleticiler ile sorbent materyaline 15 döngü boyunca sorpsiyon-elle sıkma ile boşaltma işlemi uygulanması sonrasında oda sıcaklığında kurutulan sünger materyallerinin WCA değeri ölçümüyle belirlenmiştir. MS/METES sorbent materyaline mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileriyle 15 sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulandıktan sonra sorbent materyalinin kaydedilen su temas açısı değerleri Şekil 4.10'da sunulmaktadır.



Şekil 4.10. MS/METES sorbent materyaline mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileriyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulandıktan sonra sorbent materyalinin kaydedilen su temas açısı değerleri.

MS/METES sorbent materyaline 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulandıktan sonra sorbent materyalinin WCA değerinde 5°'den daha az bir düşüş meydana gelmiştir (Şekil 4.10). Bu sonuç, MS/METES sorbent materyalinin iyi bir mekaniksel dayanıma sahip olduğunu göstermektedir.

15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanmadan önce ve mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri ile 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulandıktan sonra MS/METES sorbentinin kayma açısı değeri ölçüm çalışması gerçekleştirilmiştir. MS/METES sorbent materyaline mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileriyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra, düz zeminde sorbent materyaline damlatılan su damlasının sorbent materyali düz zemine göre 90°'lik bir açıyla çevrildikten sonra temas açısı ölçüm cihazında kaydedilen fotoğraf görüntüleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

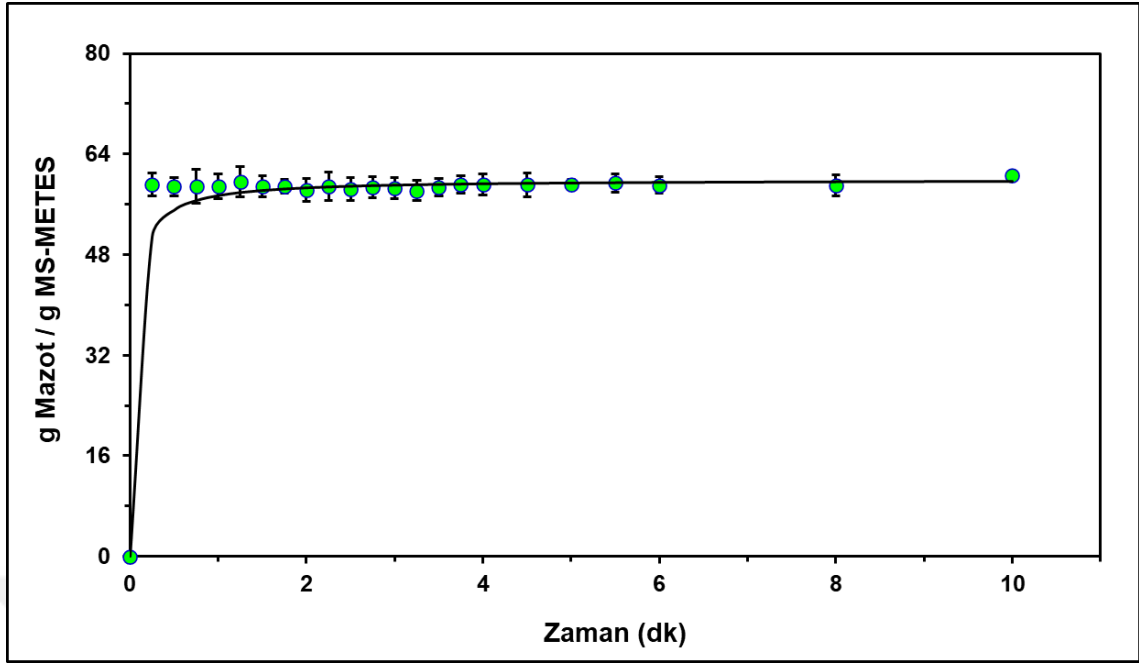


Şekil 4.11. MS/METES sorbent materyaline mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileriyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanmadan önce ve uygulandıktan sonra, düz zeminde sorbent materyaline damlatılan su damlasının sorbent materyali düz zemine göre 90°'lik bir açıyla çevrildikten sonra temas açısı ölçüm cihazında kaydedilen fotoğraf görüntüleri.

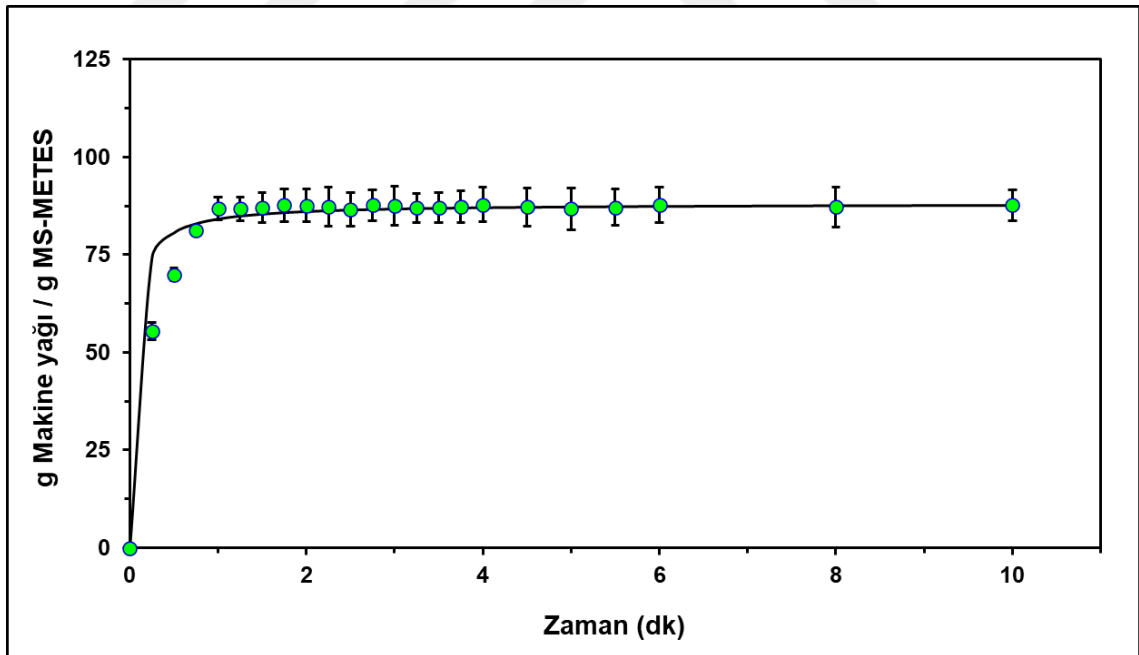
Şekil 4.11'de yer alan sonuçlar, tüm sorbent materyallerinde sorbent materyali yüzeyine damlatılan su damlasının 90°'lik kayma açısında bile yüzeyden kayıp gitmediğini göstermektedir. Bu durum, MS/METES sorbent materyali yüzeyinin petal bir etkiye sahip olduğunu belirtmektedir.

4.4. Mazot, Makine Yağı ve Kloroform İçin MS/METES'in Sorpsiyon Kinetiği Sonuçları

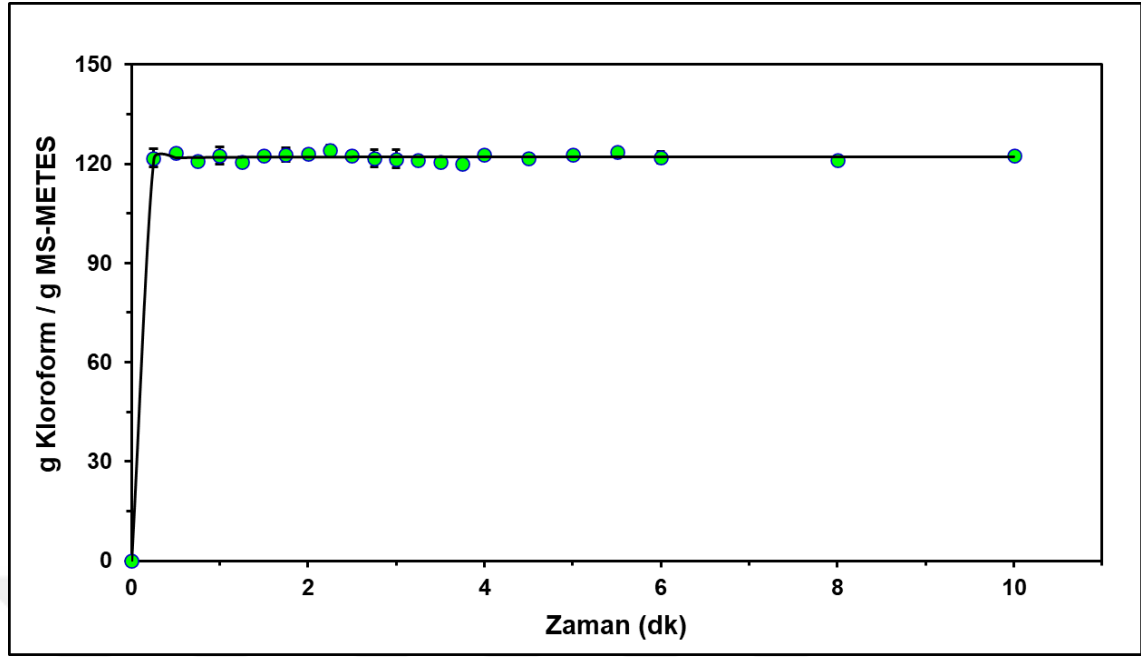
Çalışmada model kirletici olarak mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri seçilmiş ve bu kirleticiler için sorpsiyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. MS/METES sorbent materyalinin mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri için sorpsiyon kapasite değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.12'de, Şekil 4.13'te ve Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Mazot kirleticisi için MS/METES sorbent materyali sorpsiyon kapasite değerinin zamana bağlı olarak değişimi.



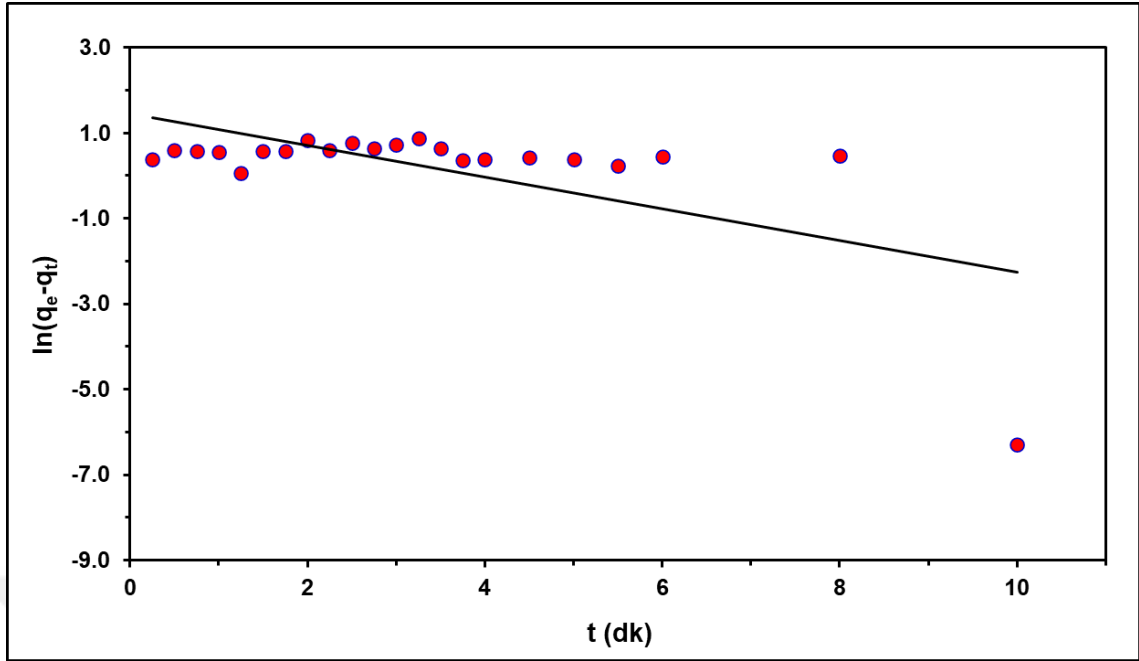
Şekil 4.13. Makine yağı kirleticisi için MS/METES sorbent materyali sorpsiyon kapasite değerinin zamana bağlı olarak değişimi.



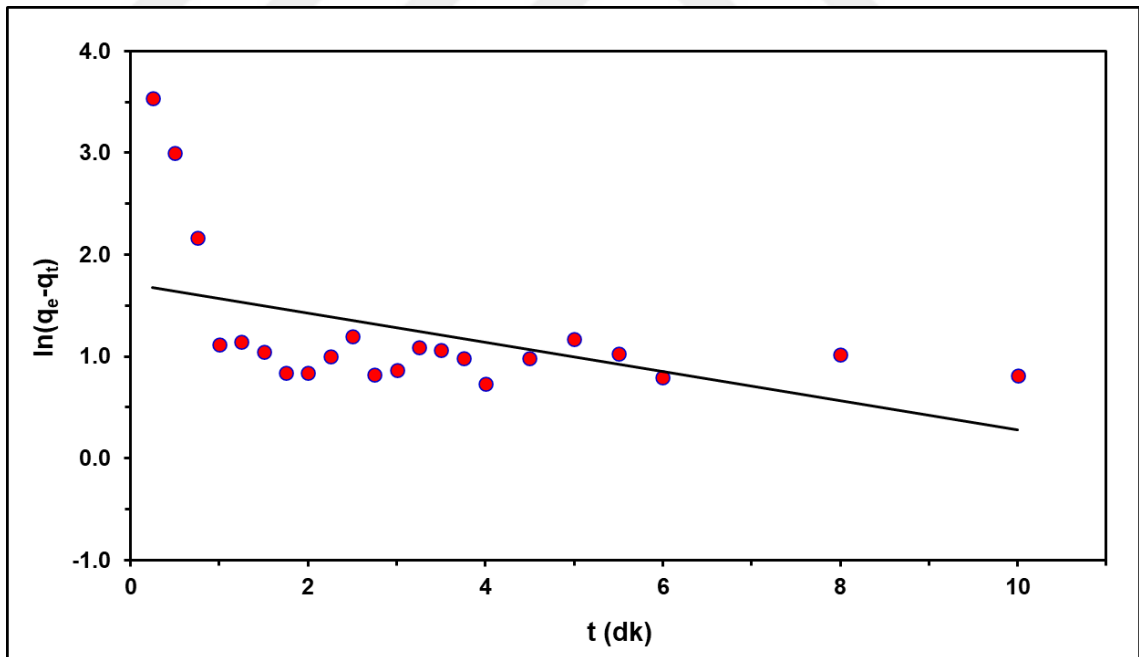
Şekil 4.14. Kloroform kirleticisi için MS/METES sorbent materyali sorpsiyon kapasite değerinin zamana bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.12-4.14'te yer alan veriler incelendiğinde, her üç kirleticisi maddenin MS/METES sorbenti tarafından sorpsiyonunda yaklaşık 1 dk'de sorpsiyon dengesine ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, MS/METES sorbent materyalinin en yüksek sorpsiyon kapasite değerine kloroform kirleticisi ile ulaştığı anlaşılmaktadır.

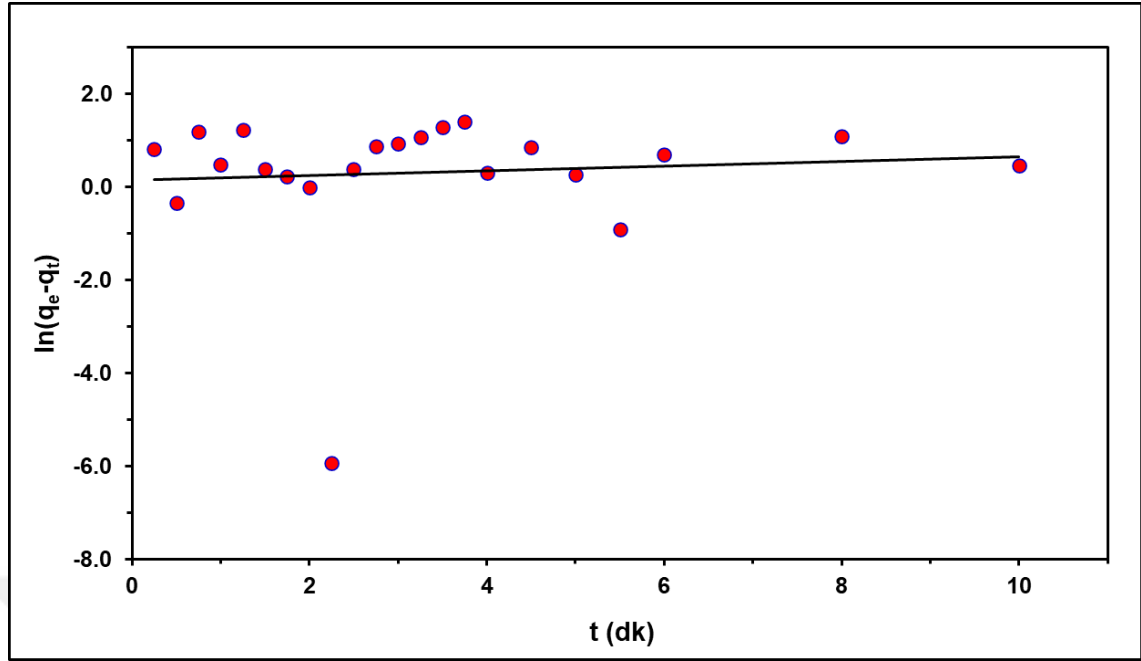
MS/METES sorbent materyalinin farklı kirleticilere ait deneysel kinetik verilerinin psödo birinci derece kinetik modelle göstermiş olduğu uyumu belirlemek için Şekil 4.12-4.14'te sunulan verilerin ve Eşitlik (1.1)'in kullanılmasıyla t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafikleri çizilmiştir. Mazot-sorbent, makine yağı-sorbent ve kloroform-sorbent sistemlerinin t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.15'te, Şekil 4.16'da ve Şekil 4.17'de sunulmaktadır.



Şekil 4.15. Mazotun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo birinci derece kinetik model grafiği.



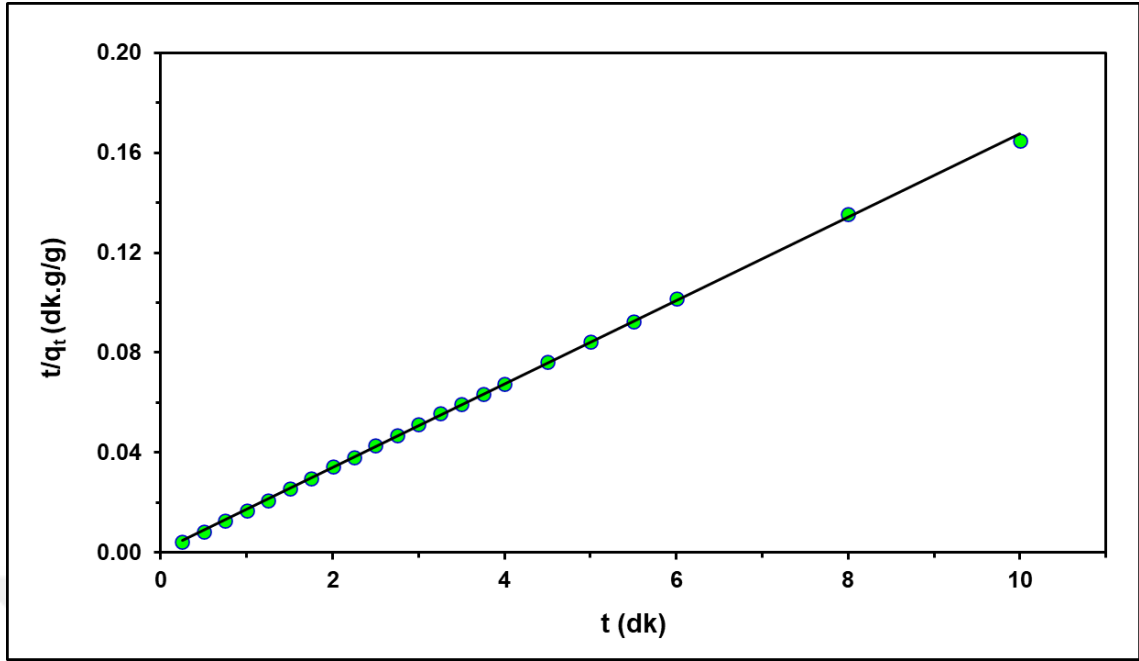
Şekil 4.16. Makine yağının MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo birinci derece kinetik model grafiği.



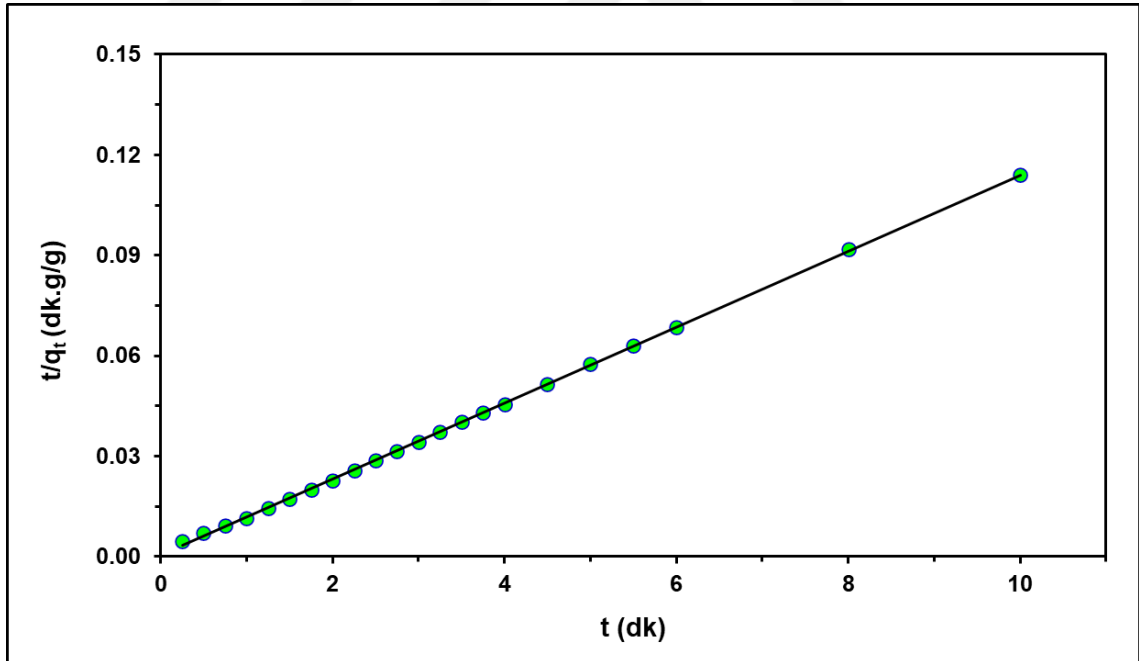
Şekil 4.17. Kloroformun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo birinci derece kinetik model grafiği.

Şekil 4.15-4.17’de yer alan grafik verileri, lineer bir davranış sergilememiştir. Bu durum; mazot, makine yağı ve kloroform kirleticilerinin MS/METES sorbenti tarafından sorplanmasında kinetik verilerin psödo birinci derece kinetik modelle iyi uyum göstermediğini belirtmektedir.

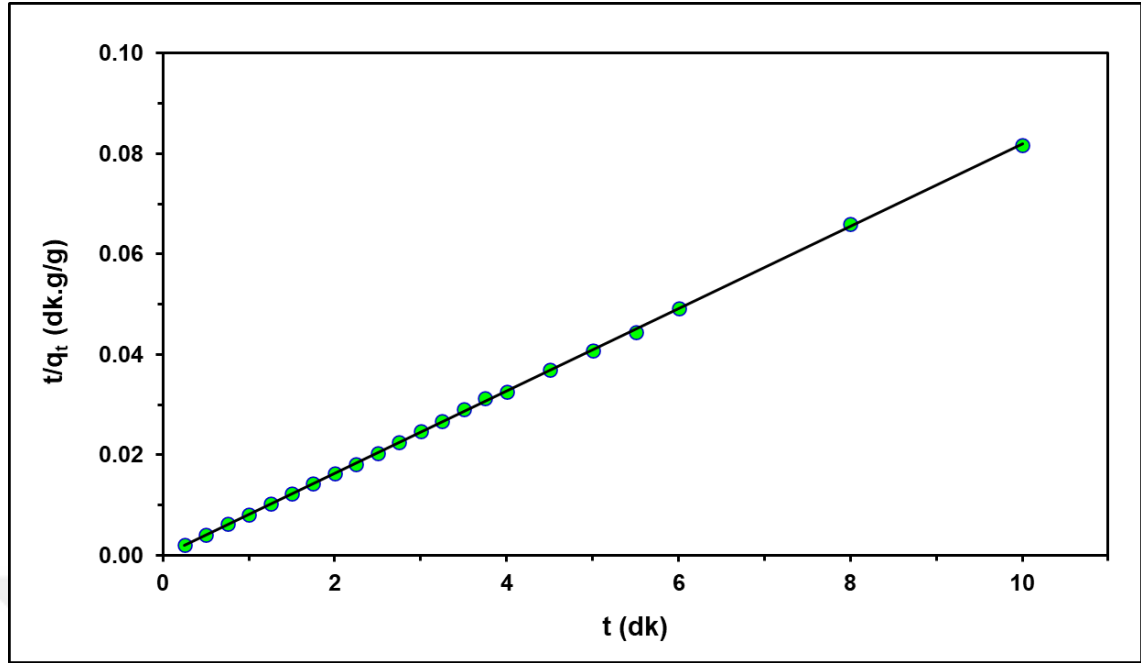
MS/METES sorbent materyalinin mazot, makine yağı ve kloroform sorpsiyon kinetik verilerinin psödo ikinci derece kinetik modeliyle uyumunu test etmek için t/q_t karşı t/q_t grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.18-4.20).



Şekil 4.18. Mazotun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo ikinci derece kinetik model grafiği.



Şekil 4.19. Makine yağının MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo ikinci derece kinetik model grafiği.



Şekil 4.20. Kloroformun MS/METES sorbent materyaline sorpsiyonlanması prosesi için çizilen psödo ikinci derece kinetik model grafiği.

Mazot-sorbent, makine yağı-sorbent ve kloroform-sorbent sistemlerine ait kinetik veriler, psödo ikinci mertebeye kinetik model eşitliği ile lineer bir uyum göstermiştir (Şekil 4.18-4.20). Çalışılan kinetik sistemler için Şekil 4.15-4.17’de ve Şekil 4.18-4.20’de yer alan grafiklerin eğim ve/veya kayım değerlerinin kullanılmasıyla hesaplanan psödo birinci derece ve psödo ikinci derece kinetik model parametre değerleri korelasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 4.2’de verilmektedir.

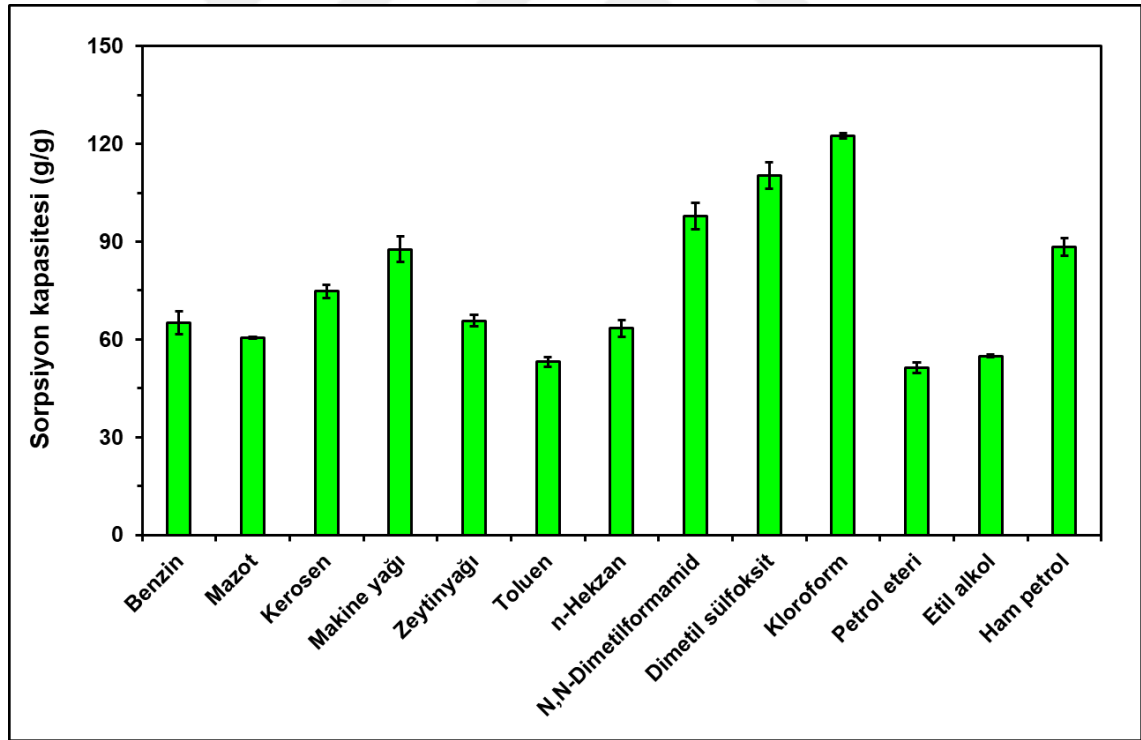
Çizelge 4.2. MS/METES sorbent materyali tarafından mazot, makine yağı ve kloroform kirleticilerinin sorpsiyonlanması prosesine ilişkin hesaplanan psödo birinci derece ve psödo ikinci derece kinetik model parametreleri ve korelasyon katsayıları.

Kirletici madde	$q_{e(deneysel)}$ (g/g)	Psödo birinci derece kinetik model		Psödo ikinci derece kinetik model		
		k_1 (1/dk)	r^2	$q_{e(model)}$ (g/g)	k_2 (g/g.dk)	r^2
Mazot	60,63	0,3718	0,3888	59,96	0,3789	0,9996
Makine yağı	87,68	0,1435	0,2391	88,14	0,2458	0,9998
Kloroform	122,4	-0,0513	0,0070	122,1	6,048	0,9998

Mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri için MS/METES sorbent materyalinin sorpsiyon kinetiği verilerinin hangi kinetik modelle daha iyi uyum gösterdiğini belirlemek için Çizelge 4.2’de verilen korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Bu çizelgede yer alan r^2 değerleri incelendiğinde, psödo ikinci derece kinetik modele ait r^2 değerlerinin psödo birinci derece kinetik modele ait r^2 değerlerine kıyasla daha büyük ve 1’e daha yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.2’deki deneysel q_e değerlerinin psödo ikinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durumda, mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri için MS/METES sorbent materyalinin sorpsiyon kinetiği verilerinin psödo birinci derece kinetik modele göre psödo ikinci derece kinetik modelle daha uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. Literatürde, çeşitli yağlı madde-grafen modifiyeli melamin sünger (MS/G) sorbent sisteminde (Du vd. 2016) ve kloroform-MS/METES/TEOS sorbent sisteminde (Mu vd. 2022) benzer sonuçlar rapor edilmiştir.

4.5. MS/METES’in Sorpsiyon Kapasite Değerleri ve Yeniden Kullanım Sonucunda Sorpsiyon Kapasitesinde Meydana Gelen Değişim

MS/METES sorbent materyalinin farklı kirleticilere karşı sorpsiyon kapasitesi performansının değerlendirilmesi için çeşitli petrol türevlerine, yağlı maddelere ve organik çözüenlere ait 13 farklı kirletici ile sorpsiyon kapasite değeri belirlenmiştir (Şekil 4.21).

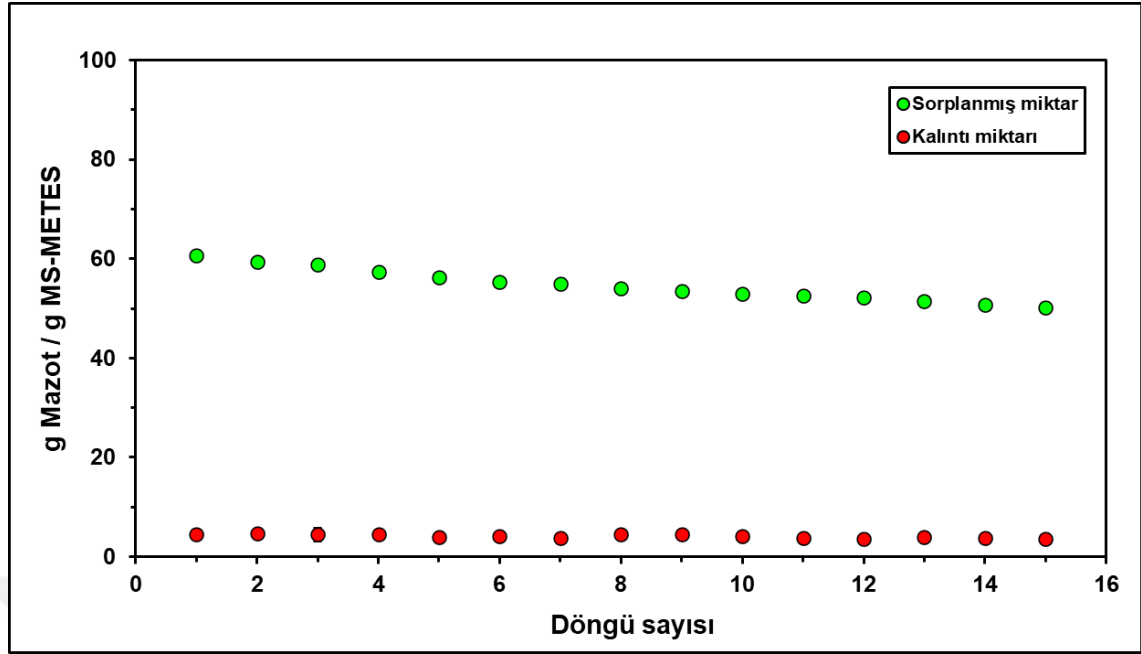


Şekil 4.21. Birbirinden farklı 13 kirletici için MS/METES sorbent materyalinin sorpsiyon kapasite değeri.

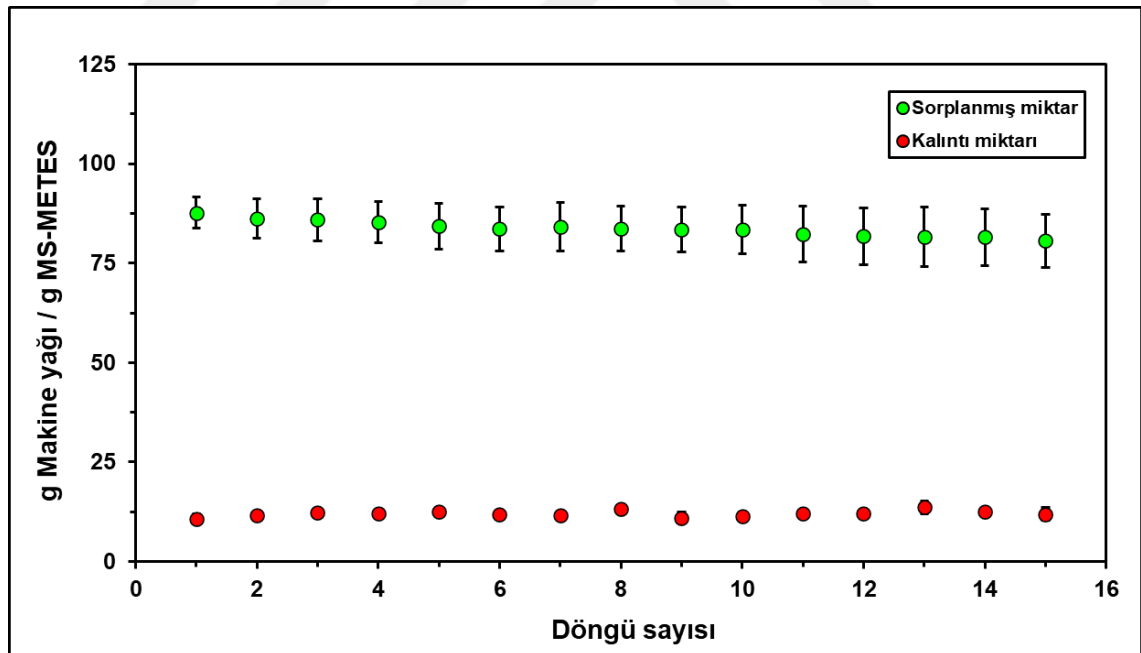
Şekil 4.21’deki grafiğe bakıldığında, MS/METES sorbenti için en düşük sorpsiyon kapasite değerine petrol eterinde ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Sorbent materyali için en yüksek sorpsiyon kapasite değeri kloroform için elde edilmiştir. Literatürde Li vd.

(2019), manyetik nanoparçacıklar ve trietoksi (1H, 1H, 2H, 2H-heptadekaflorodesil) silan (TEHFDS) ile modifiye ettiği melamin süngerin (TEHFDS/MNP/MS) kloroform için 88,1 g/g'lik sorpsiyon kapasitesi sağladığını bildirmişlerdir. Stearik asit katkılı poliüretan sünger (PU/SA) materyalinin kloroform, n-hekzan, toluen ve mazot kirleticileri için sorpsiyon kapasite değeri sırasıyla 41,2 g/g, 23,0 g/g , 33,6 g/g ve 22,6 g/g olarak rapor edilmiştir (Wang ve Zheng, 2017). Su vd. (2017), Fe₃O₄ ve kitosan perfloronoat ile modifiye ettiği manyetik özelliğe sahip sünger bazlı MSHO sorbent materyalinin soya yağı, makine yağı ve silikon yağı sorpsiyon kapasite değerini soya yağı için 96 g/g, makine yağı için 97 g/g ve silikon yağı için 94 g/g olarak belirlemişlerdir. Polidimetilsiloksan modifiyeli melamin süngerin n-hekzan ve makine yağı sorpsiyon kapasite değeri Chen vd. (2016) tarafından sırasıyla 45 g/g ve 46,3 g/g olarak hesaplanmıştır. Zhou vd. (2013), pirol ve 1H, 1H, 2H, 2H-perflorooktiltrietoksilan (PTES) ile modifikasyonunu gerçekleştirdiği poliüretan sünger kompozit sorbent materyalinin (PP/PTES/PS) motor yağı sorpsiyon kapasite değerini 24 g/g, silikon yağı sorpsiyon kapasite değerini 31 g/g ve soya yağı sorpsiyon kapasite değerini 27,4 g/g olarak belirlemişlerdir. Huang vd. (2015), tannik asit ve FeCl₃ ile modifiye ettiği melamin süngerin dimetilformamid ve etanol kirleticileri için sorpsiyon kapasite değerini sırasıyla 85 g/g ve 72 g/g şeklinde bildirmiştir. Literatürdeki diğer süperhidrofobik kompozit sorbent materyallerle kıyaslandığında, mevcut çalışmadaki MS/METES sorbent materyalinin benzer kirleticiler için çok daha iyi sorpsiyon kapasite değerleri sağladığını söylemek mümkündür.

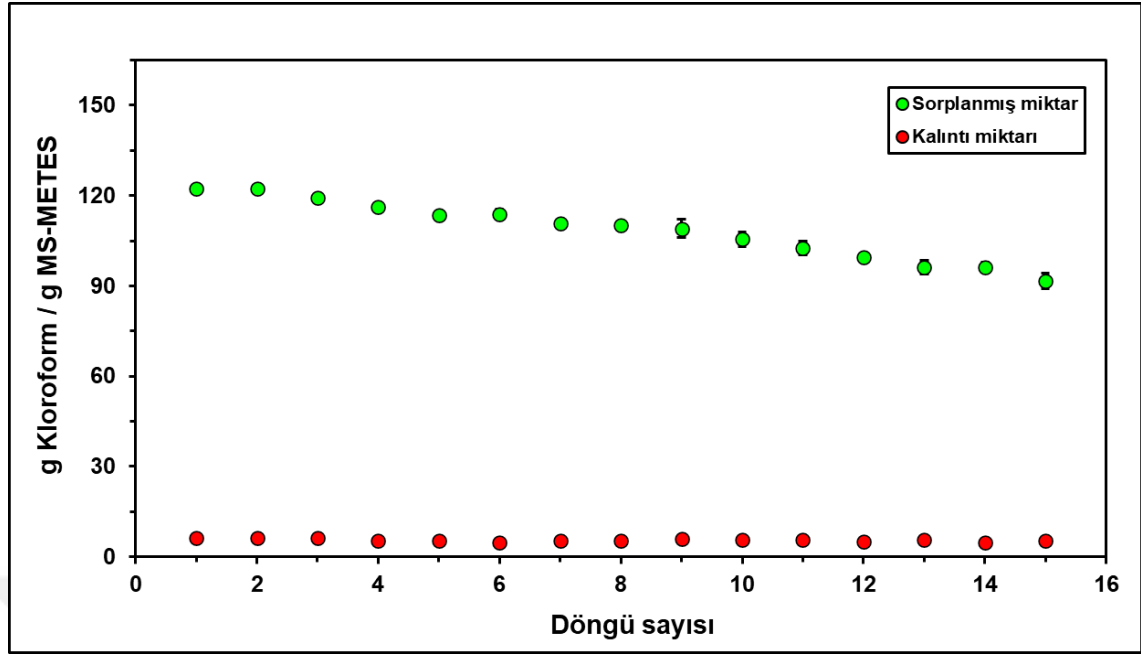
MS/METES sorbentinin yeniden kullanılabilirliği, 15 döngü boyunca mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri ile ardışık bir sorpsiyon-sıkma işlemi ile test edilmiştir. Mazot kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin mazot sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.22'de, makine yağı kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin makine yağı sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.23'te ve kloroform kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin kloroform sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi Şekil 4.24'te gösterilmektedir. Kirleticiler sorpsiyon-sıkma prosesinde süngere uygulanan sıkma işleminin manuel olarak ve parmakla sıkılarak gerçekleştirilmesi, kirleticilerin MS/METES'ten tamamen uzaklaştırılmadığını göstermektedir (Şekil 4.22-4.24).



Şekil 4.22. Mazot kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin mazot sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.23. Makine yağı kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin makine yağı sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi.

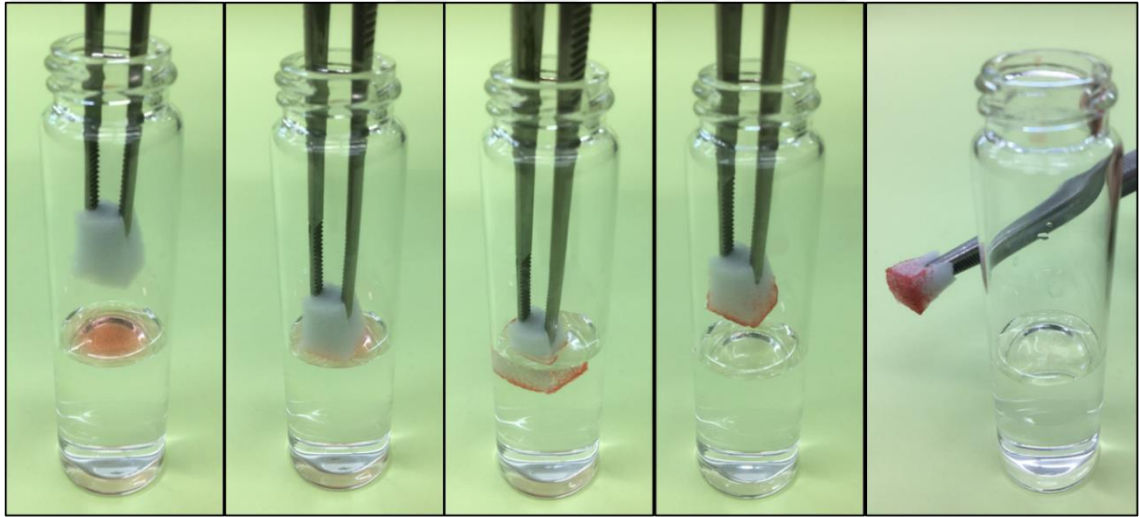


Şekil 4.24. Kloroform kirleticisiyle 15 kez sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulanan MS/METES sorbent materyalinin kloroform sorpsiyon kapasitesinin döngü sayısına bağlı olarak değişimi.

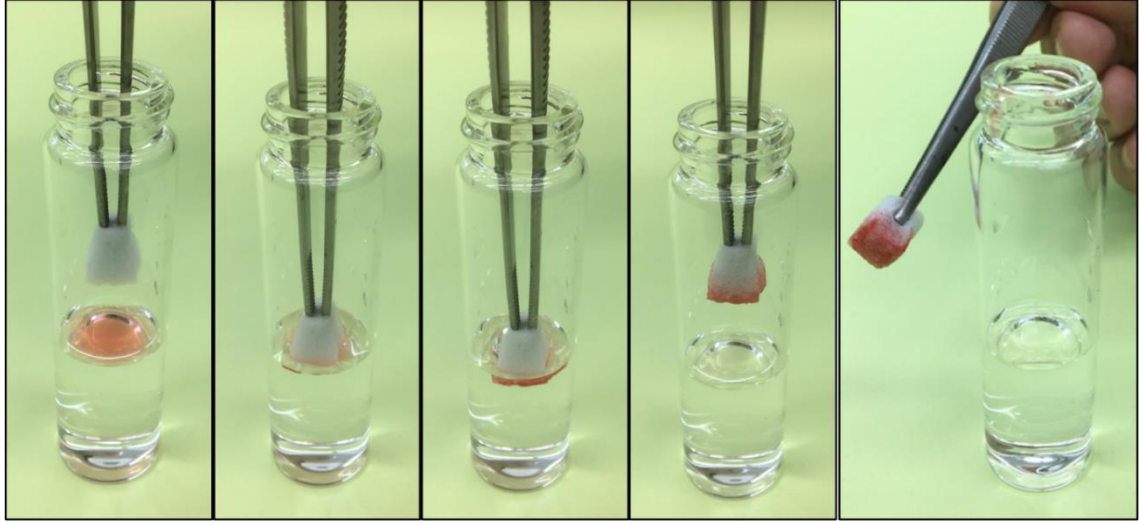
Şekil 4.22-4.24 incelendiğinde; mazot, makine yağı ve kloroform kirleticileri için sorbent materyali sorpsiyon kapasite değeri, ilk kullanımla karşılaştırıldığında 15 kez kullanım sonrasında %25'ten daha düşük bir kayıp göstermektedir. Bu sonuç, sorbent materyalinin çok sayıda kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Zhou vd. (2013), pirol ve PTES modifiyeli melamin sünger sorbent materyaline makine yağı, silikon yağı ve soya yağı kirleticileri ile 5 defa sorpsiyon-sıkma döngüsü uygulamış ve tüm kirleticiler için en düşük sorpsiyon kapasite değerini 17 g/g olarak bildirmiştir. Gao vd. (2018), SiO₂ ve VTMS ile modifiye ettiği melamin süngerin (MS/SiO₂/VTMS'nin) yeniden kullanılabilirliğini test etmek amacıyla n-hekzan kirleticisi ile 12 defa sorpsiyon-sıkma prosesi uygulamış ve başlangıçta 60 g/g olan sorpsiyon kapasite değerinde 12 kez kullanım sonrasında önemli bir düşüş gözlemlememiştir. Wu vd. (2015), CVD metoduyla poliüretan süngeri tetraetoksisilan, Fe₃O ve floro polimerler kullanarak modifiye ettiği çalışmada süperhidrobik hale getirdiği sorbent materyaline toluen ve kloroform kirleticileriyle 10 döngülük bir sorpsiyon-sıkma işlemi uygulamış ve her iki kirletici için de sorbent materyalinin sorpsiyon kapasite değerinde kullanım sayısı ile birlikte kayda değer bir kayıp yaşanmadığını bildirmiştir. Kondagou sakızı (GK) ve sodyum aljinat kullanarak modifiye edilen MS sorbentinin ham petrol sorpsiyon kapasite değerinin 10 kez kullanım sonrasında 28,5 g/g'den 20,85 g/g'ye ve mazot sorpsiyon kapasite değerinin 10 kez kullanım sonrasında 26,0 g/g'den 21 g/g'ye düştüğü rapor edilmiştir (Ramakrishnan vd. 2021).

4.6. Farklı Çözelti Ortamlarında MS/METES'in Seçimli Şekilde Kirletici Damla Giderim Performansı

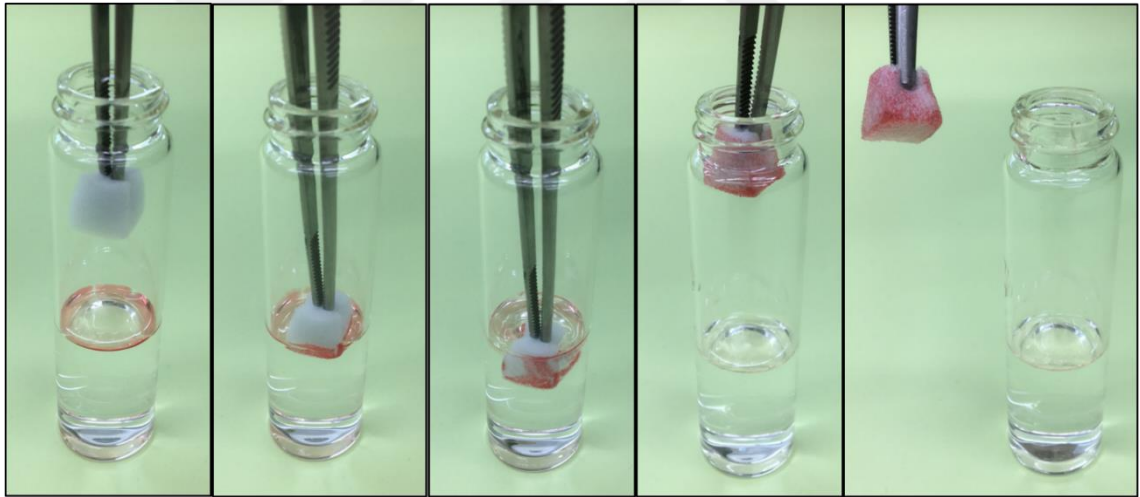
Simüle okyanus suyu ve farklı korrozif çözelti ortamlarında yer alan kloroform ve makine yağı damlalarının MS/METES materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilip giderilemediği belirlenmiştir. Simüle okyanus suyu, 1 M'lik HCl çözeltisi, 1 M'lik NaOH çözeltisi ve %5 (a/h)'lik NaCl çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderimi esnasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri sırasıyla Şekil 4.25'te, Şekil 4.26'da, Şekil 4.27'de ve Şekil 4.28'de ve simüle okyanus suyu, 1 M'lik HCl çözeltisi, 1 M'lik NaOH çözeltisi ve %5 (a/h)'lik NaCl çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderimi esnasında kaydedilen fotoğraf görüntüleri sırasıyla Şekil 4.29'da, Şekil 4.30'da, Şekil 4.31'de ve Şekil 4.32'de yer almaktadır.



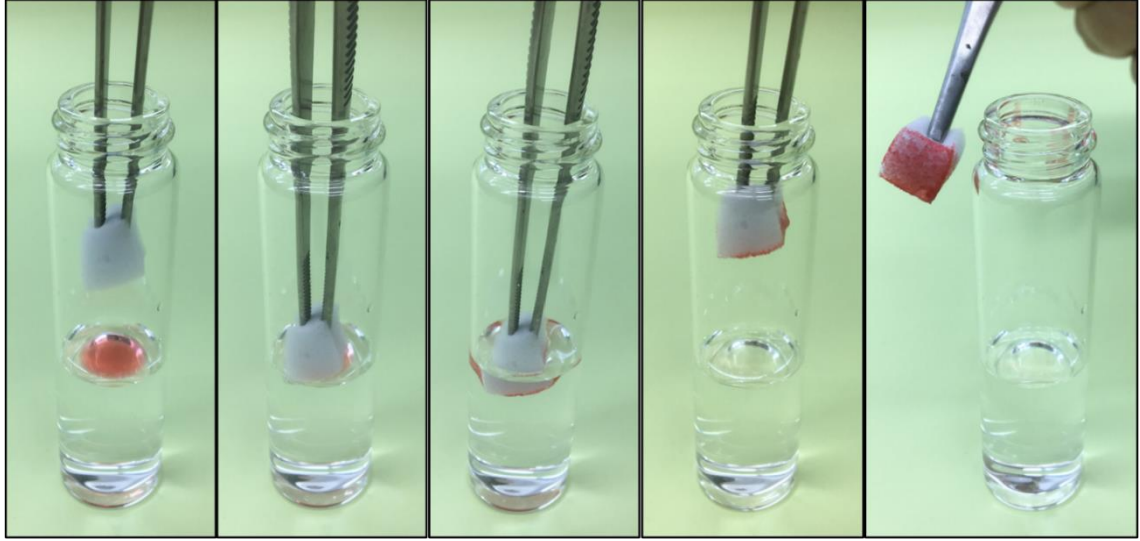
Şekil 4.25. Simüle okyanus suyu yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



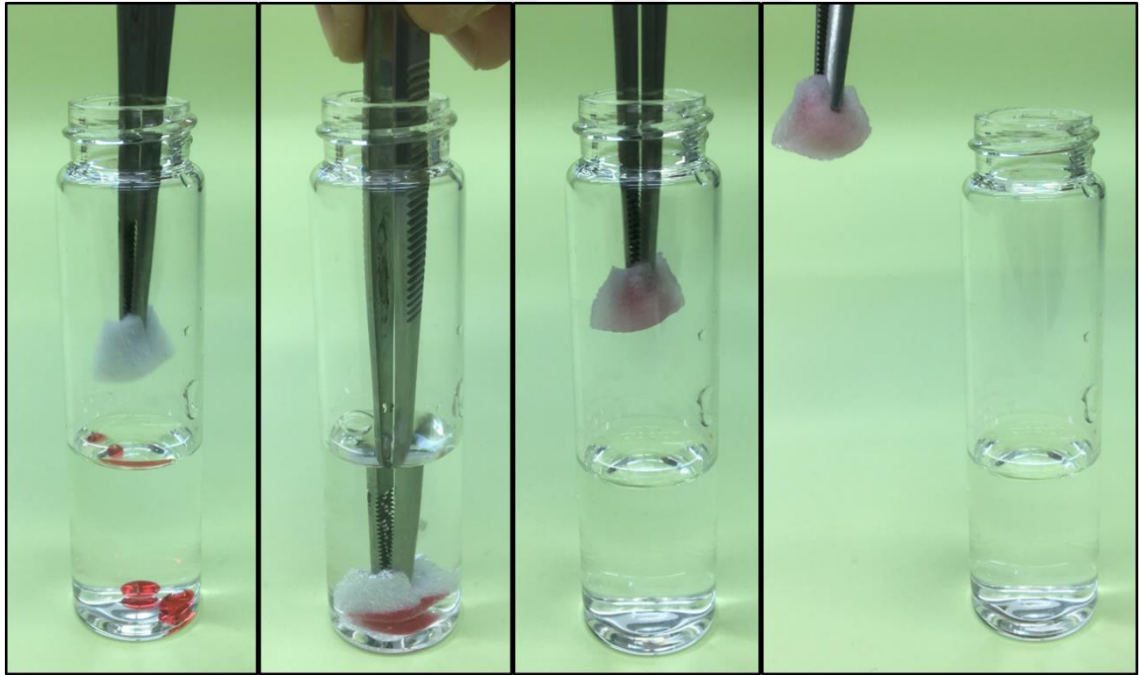
Şekil 4.26. 1 M'lık HCl çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



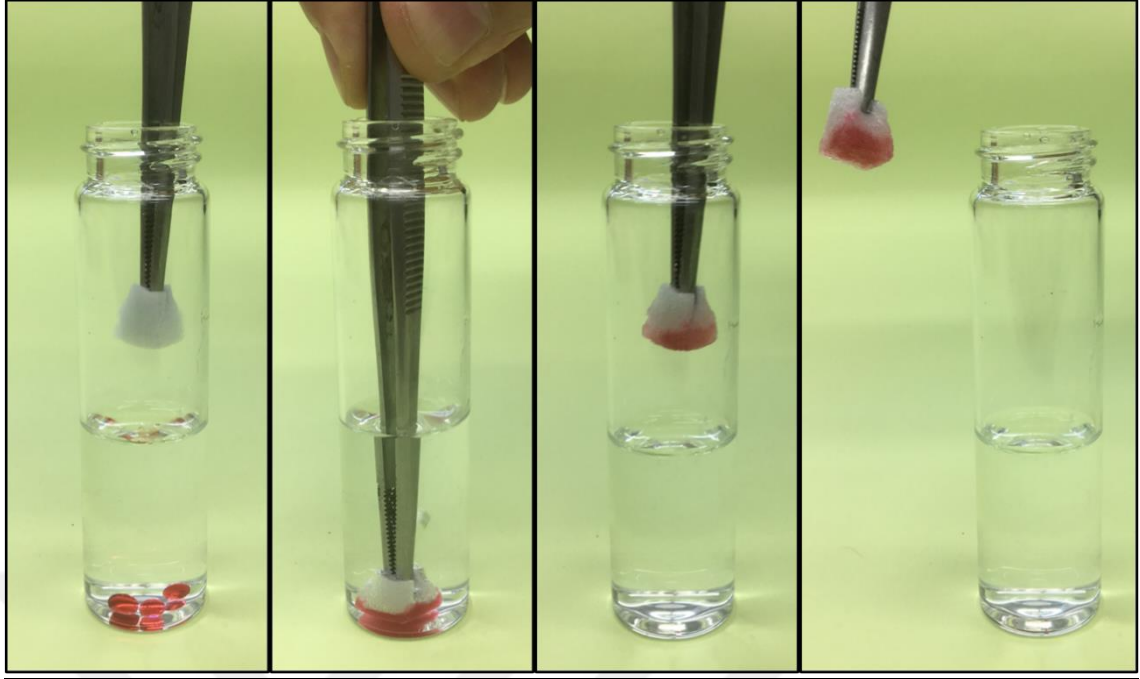
Şekil 4.27. 1 M'lık NaOH çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



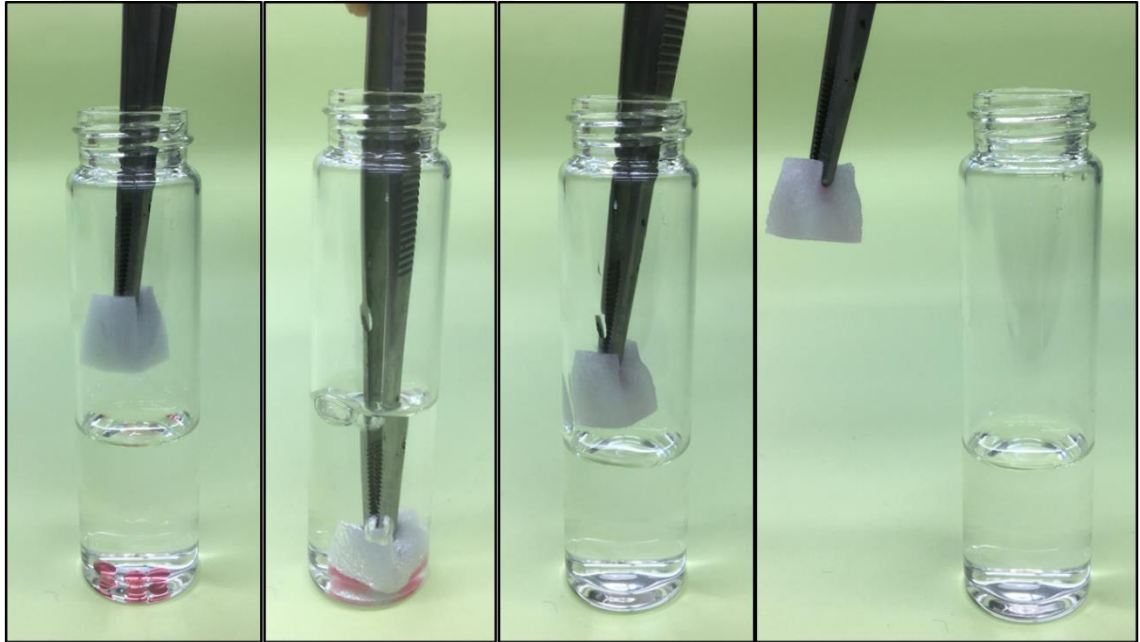
Şekil 4.28. %5'lik NaCl çözeltisi yüzeyinde yer alan makine yağı damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



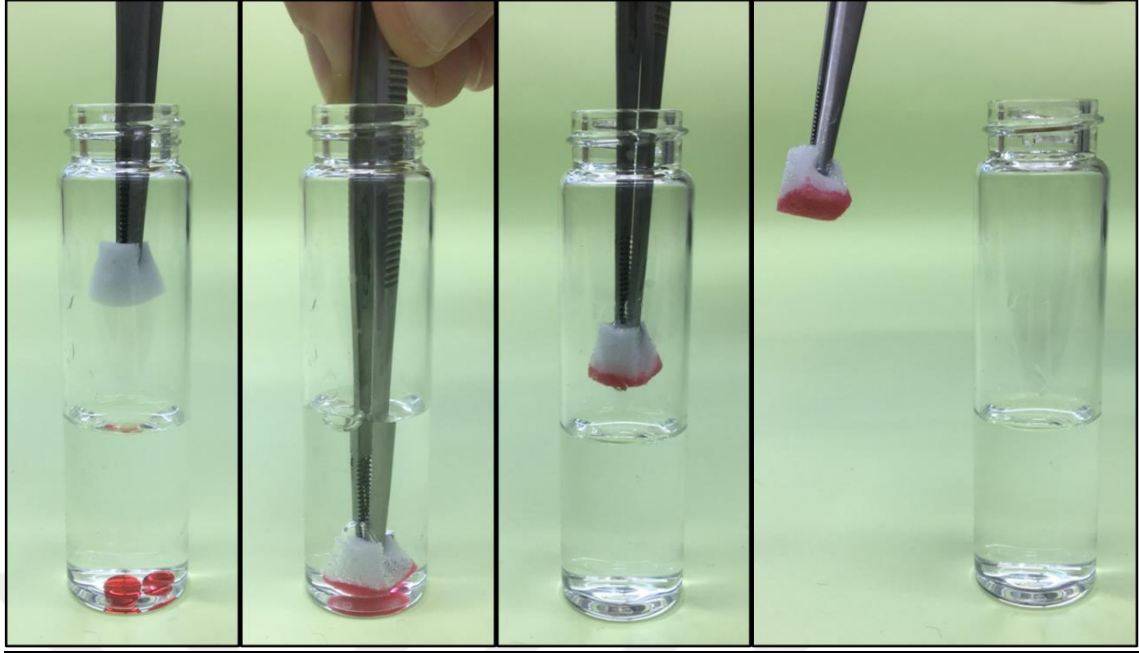
Şekil 4.29. Simüle okyanus suyu içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



Şekil 4.30. 1 M'lik HCl çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



Şekil 4.31. 1 M'lik NaOH çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.



Şekil 4.32. % 5'lik NaCl çözeltisi içerisinde yer alan kloroform damlalarının MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.

MS/METES sorbent materyali, hem çözelti yüzeyinde hem de çözelti içerisinde yer alan kirletici damlalarını yaklaşık 5 sn gibi bir sürede seçimli bir şekilde uzaklaştırmıştır (Şekil 4.25-4.32). Ayrıca; MS/METES sorbenti, hem suda hem de korrozif çözelti ortamlarında yer alan makine yağı ve kloroform damlalarını çok kısa bir sürede seçimli olarak giderme yeteneğine sahiptir.

Zhang vd. (2020b), $ZrOCl_2$ sulu çözeltisine daldırarak Zr^{+4} iyonlarıyla modifiye ettiği MS'yi bir pens yardımıyla kloroform damlaları içeren suyun içine batırdığında kloroform damlalarının modifiye sünger tarafından sorbe edildiğini fakat ham melamin süngerin suya rahatça batmasına rağmen suyun dibindeki kloroform damlalarını sorbe etmediğini ve benzer şekilde suyun yüzeyine damlatılan soya yağı damlalarının da ham melamin sünger tarafından sorbe edilmediğini belirtmiştir. Chung vd. (2018), SMS27K ismini verdiği polidimetilsiloksan ve üre amid kullanarak modifiye ettiği MS sorbent materyalinin ancak bir dış kuvvet uygulaması ile suya batabildiğini, suyun altında dahi makine yağını sorpladığını ve suyun altında da seçici bir sorbent olma özelliği gösterdiğini bildirmiştir.

4.7. Farklı Ayırma Metotlarının Kullanılması ile Çeşitli Yağ/Organik Çözgen-Su Karışımlarını Ayırmada MS/METES'in Kullanılabilirliği

Bu çalışmada, MS/METES sorbent materyalinin spontane (kendiliğinden) ayırma, yerçekimine kuvvetine dayalı ayırma, dinamik ayırma ve sürekli ayırma metodu olmak üzere dört farklı ayırma metodunda kullanılabilirliği incelenmiştir.

Spontane ayırma metodu için 1:1 oranında zeytinyağı ve simüle okyanus suyu karıştırılarak üç yollu cam adaptöre boşaltılmış ve adaptörün sol tarafına yerleştirilen MS/METES materyali tarafından seçimli bir şekilde zeytinyağının sorplanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Süngerden sorplanan zeytinyağı, bir beherin içerisinde toplanmıştır (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. Spontane ayırma metodunun kullanılması ile zeytinyağı-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.

MS/METES sorbent materyali tarafından zeytinyağı-su karışımının spontane ayırma tekniği ile ayrılması gerçekleştirilmiş ve bu proses için ayırma verimi değeri Eşitlik (3.4)'ten faydalanılarak %96,4 olarak hesaplanmıştır. Literatürde Duman vd. (2021), floro-organotiyol ve GO kaplı, yüksek ısıya maruz bırakılmış melamin sünger (CMS/rGO/PFDT) materyali kullanarak spontane ayırma metodu ile zeytinyağı-su karışımını %93'lük bir verimle ayırmıştır.

1:1 oranında karıştırılan kloroform-simüle okyanus suyu karışımını ayırmak için MS/METES sorbent materyali ve yerçekimine kuvvetine dayalı ayırma metodu kullanılmıştır. Prosese ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.34'te sunulmaktadır.



Şekil 4.34. Yerçekimi kuvvetine dayalı ayırma metodunun kullanılması ile kloroform-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.

Yerçekimi kuvvetine dayalı ayırma metodunun kullanılması ile süperhidrofobik MS/METES sorbent materyali, Metilen Mavisi ile boyanmış 10 mL simüle okyanus suyu ve 10 mL Oil Red O ile boyanmış kloroform içeren bir kloroform-su karışımını seçimli bir şekilde ayırmayı başarmıştır (Şekil 4.34). Deney sonucunda, MS/METES sorbent materyali için kloroform akış miktarı değeri Eşitlik (3.3) kullanılarak 2780 L/(m².sa) olarak ve ayırma verimi Eşitlik (3.4) kullanılarak %99,9 olarak hesaplanmıştır. Literatürde Zhang vd. (2017a), bu metodu kloroform-su karışımını ayırmak için TiO₂ nano parçacıklarıyla modifiye edilmiş selüloz süngerde denemiş ve ayırma veriminin %98,5 olduğunu rapor etmiştir. Yang vd. (2021a), TiO₂ ve PDMS ile modifiye ettiği melamin süngerin (MS/TiO₂/PDMS'nin) toluen-su ve mazot-su karışımlarını ayırmadaki

performansını incelemiş ve toluen-su ve mazot-su karışımları için akış miktarı değerini sırasıyla 460 L/(m².sa) ve 426 L/(m².sa) olarak hesaplamışlardır.

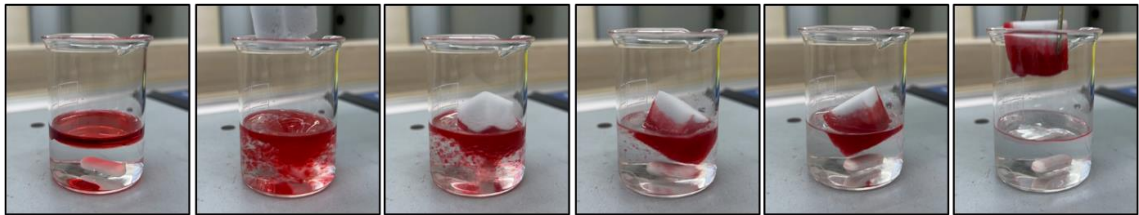
MS/METES sorbentinin sürekli ayırma metodunda kullanılabilirliğini test etmek için mazot-simüle okyanus suyu karışımı kullanılmıştır. Sürekli ayırma prosesi metodunun kullanılması ile mazot-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri Şekil 4.35'te gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Sürekli ayırma prosesi metodunun kullanılması ile mazot-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.

Sürekli ayırma metodunda; mazot-su karışımında yer alan mazot, MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde uzaklaştırılmış ve böylelikle, mazot ile suyun birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Deney sonunda, ayrılan mazot içerisindeki su miktarı Karl-Fischer analiziyle belirlenmiştir. Deneysel verilerin Eşitlik (3.3)'te yerine yazılmasıyla sürekli ayırma metodu için mazot ayırma verimi değeri %99,1 olarak hesaplanmıştır. Literatürde sürekli ayırma metodu kullanılarak yapılan çalışmalarda Chen vd. (2021), mazot-su karışımını Ag ve Fe₃O₄ nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş MS sorbent materyali kullanarak %97,3'lük ayırma verimiyle ve Xu ve arkadaşları (2021), CMP/MS adını verdikleri ve mikroporlu polimerler yardımıyla hidrofobik özellik kazandırdıkları sorbent materyali ile mazot-su karışımını ve gaz yağı-su karışımını sırasıyla %97,65'lik ve %97,31'lik ayırma verimleriyle ayırmayı başarmışlardır.

Son olarak mazot ve simüle okyanus suyu karışımının bir manyetik karıştırıcıda dinamik ayırma metodu ile ayrılması işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. Manyetik karıştırıcıda dinamik metodunun kullanılması ile mazot-su karışımındaki kirleticinin MS/METES sorbent materyali tarafından seçimli bir şekilde giderilmesi prosesine ait fotoğraf görüntüleri.

Manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılan 4 mL mazot ve 25 mL simüle okyanus suyundan oluşan mazot-su karışımı, MS/METES sorbent materyali ile seçimli bir şekilde ayrılmıştır (Şekil 4.36). Dinamik ayırma metodu ile mazot-su karışımındaki mazotun

tamamına yakını MS/METES materyali tarafından seçimli bir şekilde ortamdan uzaklaştırılmıştır. Deney sonrasında, sorbent materyali tarafından sorplanan mazot içerisindeki su miktarı Karl-Fischer tekniğı ile belirlenmiş ve elde edilen verilerin Eşitlik (3.3)'te yerine yazılmasıyla mazot-su karışımının dinamik ayırma metodu ile ayrılması prosesinde ayırma verimi değeri %99,0 olarak bulunmuştur. Literatürde gerçekleştirilen bir çalışmada; Ren vd. (2018), amonyum persülfat ile yüzeyi modifiye edilen kompleks kompozit bakır kumaş materyalinin dinamik ayırma metodu ile su-yag karışımını %97'lik bir verimle ayırdığını rapor etmiştir.

Farklı ayırma metotları kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, MS/METES sorbent materyalinin tüm ayırma metotları için uygun bir sorbent materyali olduğu ve petrol ürünü-su, yağ-su ve organik çözücü-su karışımlarının ayrılmasında başarıyla kullanılabileceğı gösterilmiştir.



5. SONUÇLAR

- Süperkritik karbondioksit atmosferinde HNT ve METES ile kaplanan MS materyali, süperhidrofobik (WCA: 153,0°) ve süperoleofilik (OCA: 0°) yüzey özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, MS/METES sorbent materyalinin suda yer alan petrol türevi madde, yağlı madde ve organik çözgen kirleticilerini seçimli bir şekilde giderme olanağı sağlamaktadır.
- MS/METES sorbent materyalinin karakterizasyon çalışmaları SEM, XPS ve temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sonrasında, pürüzsüz MS iskelet yapısında pürüzlü partiküllerin meydana geldiği süngerlerin kaydedilen SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. XPS ölçümleri, kaplama işleminden sonra MS yapısında bulunan elementlerin miktarında birtakım değişikliklerin meydana geldiğini ve sünger yapısında yeni elementlerin (MS'den farklı olarak MS/METES yapısında %28,59 oranında Si ve %1,98 oranında Al elementlerinin) ortaya çıktığını göstermiştir. SEM, XPS ve temas açısı ölçüm sonuçları, HNT ve METES ile MS'nin başarılı bir şekilde kaplandığını doğrulamıştır.
- MS/METES sorbent materyaline uygulanan ıslanabilirlik davranışı testlerinde, zeytinyağı damlası sorbent materyali tarafından tamamen emilmiştir ve ayrıca, su ile birlikte çeşitli korrozif çözelti damlaları ise MS/METES materyalinin yüzeyi tarafından itilmiştir. Bu sonuç, MS/METES materyalinin süperhidrofobik ve süperoleofilik yüzey özelliğine sahip olduğunu desteklemiştir.
- Su içerisine bırakılan kaplanmamış MS materyali suyu sorplayarak su içerisine kendiliğinden batmaktadır. Öte yandan, MS/METES sorbent materyali ise suya atıldığında, suya batmamaktadır ve su yüzeyinde kalmaktadır. Ayrıca, bir pens yardımıyla su içerisine daldırılan MS/METES materyali, su içerisinde gümüş-ayna benzeri bir görünüm oluşturmaktadır. Bu görünüm, süperhidrofobik malzemelerde karakteristiktir.
- MS/METES sorbent materyalinin termal, kimyasal ve mekaniksel dayanımı test edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda bekletilen tüm sorbent materyallerinin WCA değerlerinde önemli bir fark görülmemesi, sorbent materyalinin termal stabilitesinin iyi olduğunu göstermiştir. 0,1 M'lik HCl, %5 (a/h)'lik NaCl ve 0,01 M'lik NaOH çözelti ortamlarında sorbent materyalinin yüksek kimyasal stabiliteye sahip olduğu gerçekleştirilen WCA ölçümleriyle tespit edilmiştir. 0,1 M'lik ve 1 M'lik NaOH çözeltisinde bekletilen MS/METES sorbent materyali kaplamasında yapısal deformasyonların olduğu gerçekleştirilen WCA ölçümlerinden anlaşılmıştır. Ayrıca, MS/METES sorbent materyalinin iyi bir mekaniksel dayanıma sahip olduğu anlaşılmıştır.
- Mazot, makine yağı ve kloroform kirleticilerinin MS/METES sorbent materyali tarafından sorplanması prosesinde, deneysel kinetik veriler psödo birinci derece kinetik modeline göre psödo ikinci derece kinetik modeliyle daha iyi uyum göstermiştir.

- MS/METES sorbent materyalinin 13 farklı kirletici için ayrı ayrı sorpsiyon kapasite değeri ölçülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda, MS/METES için en yüksek sorpsiyon kapasite değerine 122,4 g/g'lık sorpsiyon kapasite değeri ile kloroformda ve en düşük sorpsiyon kapasite değerine de 49,6 g/g'lık sorpsiyon kapasite değeri ile petrol eterinde ulaşılmıştır.
- MS/METES sorbent materyalinin 4 farklı ayırma metodunda da başarılı bir şekilde kullanılabileceği ortaya konmuştur. Çalışılan ayırma metotları arasında en yüksek ayırma verimi, yer çekimine kuvvetine dayalı ayırma metodunun kullanılması ile kloroform-su karışımı için %99,9 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, bu ayırma prosesinde akış hızı değeri 2780 L/(m².sa) olarak hesaplanmıştır.
- Deneysel sonuçlar, süperkritik karbondioksit atmosferinde üretilen süperhidrofobik MS/METES sorbent materyalinin suda kirletici olarak bulunan çeşitli petrol türevlerini, yağlı maddeleri ve organik çözenleri seçimli bir şekilde gidermede büyük bir potansiyele sahip olduğunu ve bu alanda umut vadeden çözümler sunabileceğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adebajo, M.O., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Carmody, O. and Kokot, S. 2003. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials*, 10: 159-170.
- Anju, M. and Renuka, N.K. 2020. Magnetically actuated graphene coated polyurethane foam as potential sorbent for oils and organics. *Arabian Journal of Chemistry*, 13: 1752-1762.
- Anonymous 1: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/> [Son erişim tarihi: 10.02.2023]
- Arasteh, R., Masoumi, M., Rashidi, A.M., Moradi, L., Samimi, V. and Mostafavi, S.T. 2010. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 256: 4447-4455.
- Atta, A.M., Ezzat, A.O., El-Saeed, A.M., Wahby, M.H. and Abdallah, M.M.S. 2020. Superhydrophobic organic and inorganic clay nanocomposites for epoxy steel coatings. *Progress in Organic Coatings*, 140:105502.
- Bhushan, B. 2019. Bioinspired oil-water separation approaches for oil spill clean-up and water purification. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 377: 20190120.
- Burtch, N.C., Jasuja, H. and Walton, K.S. 2014. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 114: 10575-10612.
- Cao, N., Yang, B., Barras, A., Szunerits, S. and Boukherroub, R. 2017. Polyurethane sponge functionalized with superhydrophobic nanodiamond particles for efficient oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 307: 319-325.
- Cassie, A.B.D. and Baxter, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40: 546-551.
- Chandrasekar, S., Sorial, G.A. and Weaver, J.W. 2006. Dispersant effectiveness on oil spills-impact of salinity. *ICES Journal of Marine Science*, 63: 1418-1430.
- Chauhan, P., Kumar, A. and Bhushan, B. 2019. Self-cleaning, stain-resistant and anti-bacterial superhydrophobic cotton fabric prepared by simple immersion technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535: 66-74.
- Chen, C.H., Cheng, I.C. and Chen, J.Z. 2022. Facile method to convert petal effect surface to lotus effect surface for superhydrophobic polydimethylsiloxane. *Surfaces and Interfaces*, 30: 101901.
- Chen, T., Zhou, S., Hu, Z.H., Fu, X.K., Liu, Z.Y., Su, B.L., Wan, H.R., Du, X.H. and Gao, Z.J. 2021. A multifunctional superhydrophobic melamine sponge decorated with Fe₃O₄/Ag nanocomposites for high efficient oil-water separation and antibacterial application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626: 127041.
- Chen, X.M., Weibel, J.A. and Garimella, S.V. 2016. Continuous oil-water separation using polydimethylsiloxane-functionalized melamine sponge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55: 3596-3602.

- Cho, E.C., Chang-Jian, C.W., Hsiao, Y.S., Lee, K.C. and Huang, J.H. 2016. Interfacial engineering of melamine sponges using hydrophobic TiO₂ nanoparticles for effective oil/water separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67: 476-483.
- Chung, C.H., Liu, W.C. and Hong, J.L. 2018. Superhydrophobic melamine sponge modified by cross-linked urea network as recyclable oil absorbent materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57: 8449-8459.
- Cormack, D. 1999. Environmental Pollution-Response to marine oil pollution - review and assessment. Springer Dordrecht, 1st edition, Netherlands, pp. 387.
- Dasgupta, A., Sastry, K.L.N. and Dhinwa, P.S. 2012. Impact of mining on rural environment and economy: A case study Kota district, Rajasthan. *International Journal of Remote Sensing and Geosciences* 2: 21-26.
- Demirel, G.B. and Aygöl, E. 2019. Robust and flexible superhydrophobic/superoleophilic melamine sponges for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577: 613-621.
- Du, Q., Zhou, Y., Pan, X., Zhang, J., Zhuo, Q., Chen, S., Chen, G., Liu, T., Xu, F. and Yan, C. 2016. A graphene-melamine-sponge for efficient and recyclable dye adsorption. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6: 54589-54596.
- Duman, O., Diker, C.Ö. and Tunç, S. 2021. Development of highly hydrophobic and superoleophilic fluoro organothiol-coated carbonized melamine sponge/rGO composite absorbent material for the efficient and selective absorption of oily substances from aqueous environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9: 105093.
- Fang, Y., Yan, L. and Liu, H. 2020. Facile preparation of hydrophobic melamine sponges using naturally derived urushiol for efficient oil/water separation. *ACS Applied Polymer Materials*, 2: 3781-3788.
- Feng, L., Zhang, Z., Mai, Z., Ma, Y., Liu, B., Jiang, L. and Zhu, D. 2004. A superhydrophobic and superoleophilic coating mesh film for the separation of oil and water. *Angewandte Chemie*, 116: 2046-2048.
- Feng, L., Zhang, Y., Xi, J., Zhu, Y., Wang, N., Xia, F. and Jiang, L. 2008. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 24: 4114-4119.
- Furmidge, C.G.L. 1962. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of Colloid Science*, 17: 309-324.
- Gao, H., Sun, P., Zhang, Y., Zeng, X., Wang, D., Zhang, Y., Wang, W. and Wu, J. 2018. A two-step hydrophobic fabrication of melamine sponge for oil absorption and oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*, 339: 147-154.
- Ge, M., Cao, C., Huang, J., Zhang, X., Tang, Y., Zhou, X., Zhang, K., Chen, Z. and Lai, Y. 2018. Rational design of materials interface at nanoscale towards intelligent oil-water separation. *Nanoscale Horizons*, 3: 235-260.
- Genzer, J. and Efimenko, K. 2006. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling-a review. *Biofouling*, 22: 339-360.

- Gu, H., Zhou, X., Lyu, S., Pan, D., Dong, M., Wu, S., Ding, T., Wei, X., Seok, I., Wei, S. and Guo, Z. 2020. Magnetic nanocellulose-magnetite aerogel for easy oil adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 560: 849-856.
- Guan, Y., Cheng, F. and Pan, Z. 2019. Superwetting polymeric three dimensional (3D) porous materials for oil/water separation- a review. *Polymers*, 11: 806.
- Guerin, T.F. 2002. Heavy equipment maintenance wastes and environmental management in the mining industry. *Journal of Environmental Management*, 66: 185-199.
- Gupta, R.K., Dunderdale, G.J., England, M.W. and Hozumi, A. 2017. Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Materials Chemistry A*, 5: 16025-16058.
- Guo, J., Wang, J., Zhang, S., Ma, X., Qiu, Z., Peng, X., Ying, J., Wang, Y. and Wu, G. 2017. One-step modification of PU sponges for selective absorption of oil-water mixtures. *New Journal of Chemistry*, 41: 90-96.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 332-340.
- Hou, K., Jin, Y., Chen, J., Wen, X., Xu, S., Cheng, J. and Pi, P. 2017. Fabrication of superhydrophobic melamine sponges by thiol-ene click chemistry for oil removal. *Materials Letters*, 202: 99-102.
- Huang, S., Li, X., Jiao, Y. and Shi, J. 2015. Fabrication of a superhydrophobic, fire-resistant, and mechanical robust sponge upon polyphenol chemistry for efficiently absorbing oils/organic solvents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54: 1842-1848.
- Huang, Z.S., Quan, Y.Y., Mao, J.J., Wang, Y.L., Lai, Y., Zheng, J., Chen, Z., Wei, K. and Li, H. 2019. Multifunctional superhydrophobic composite materials with remarkable mechanochemical robustness, stain repellency, oil-water separation and sound-absorption properties. *Chemical Engineering Journal*, 358: 1610-1619.
- Ismail, R. 2005. Palm oil and palm olein frying applications. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 14: 414-419.
- Jiang, Z.R., Ge, J., Zhou, Y.X., Wang, Z.U., Chen, D., Yu, S.H. and Jiang, H.L. 2016. Coating sponge with a hydrophobic porous coordination polymer containing a low-energy CF₃-decorated surface for continuous pumping recovery of an oil spill from water. *NPG Asia Materials*, 8: e253-e253.
- Jin, M., Wang, J., Yao, X., Liao, M., Zhao, Y. and Jiang, L. 2011. Underwater oil capture by a three-dimensional network architected organosilane surface. *Advanced Materials*, 23: 2861-2864.
- Kazarian, S.G. 2000. Polymer processing with supercritical fluids. *Polymer Science Series CC/C of Vysokomolekuliarnye Soedineniia*, 42: 78-101.
- Ke, Q., Jin, Y., Jiang, P. and Yu, J. 2014. Oil/water separation performances of superhydrophobic and superoleophilic sponges. *Langmuir*, 30: 13137-13142.

- Kim, D.W., Eum, K., Kim, H., Kim, D., de Mello, M.D., Park, K. and Tsapatsis, M. 2019. Continuous ZIF-8/reduced graphene oxide nanocoating for ultrafast oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 372: 509-515.
- Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y.C. and Barthlott, W. 2009. Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter Journal*, 5: 1386-1393.
- Kong, Z., Wang, J., Lu, X., Zhu, Y. and Jiang, L. 2017. In situ fastening graphene sheets into a polyurethane sponge for the highly efficient continuous cleanup of oil spills. *Nano Research*, 10: 1756-1766.
- Kong, J., Cassell, A.M. and Dai, H. 1998. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 292: 567-574.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- Lee, Y.S., Lim, Y.T. and Choi, W.S. 2019. One-step synthesis of environmentally friendly superhydrophilic and superhydrophobic sponges for oil/water separation. *Materials*, 12: 1182.
- Lei, Z., Zhang, G., Ouyang, Y., Liang, Y., Deng, Y. and Wang, C. 2017. Simple fabrication of multi-functional melamine sponges. *Materials Letters*, 190: 119-122.
- Li, Z.T., Wu, H.T., Chen, W.Y., He, F.A. and Li, D.H. 2019. Preparation of magnetic superhydrophobic melamine sponges for effective oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 212: 40-50.
- Li, Z.T., Lin, B., Jiang, L.W., Lin, E.C., Chen, J., Zhang, S.J., Tang, Y.W., He, F.A. and Li, D.H. 2018. Effective preparation of magnetic superhydrophobic Fe₃O₄/PU sponge for oil-water separation. *Applied Surface Science*, 427: 56-64.
- Li, M., Li, C., Blackman, B.R. and Eduardo, S. 2022. Mimicking nature to control biomaterial surface wetting and adhesion. *International Materials Reviews*, 67: 658-681
- Lin, B., Zheng, C., Li, X., Zhu, Q., Xie, F. and Liu, G. 2021. Characterization and application of superhydrophobic and superoleophilic OTS-LDH/melamine sponge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147: 1031-1040.
- Mahltig, B. and Böttcher, H. 2003. Modified silica sol coatings for water-repellent textiles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27: 43-52.
- Masel, R.I. 1996. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. A Wiley-Interscience Publication, New York, 803 p.
- Massaro, M., Colletti, C.G., Lazzara, G., Guernelli, S., Noto, R. and Riela, S. 2017. Synthesis and characterization of halloysite-cyclodextrin nanosponges for enhanced dyes adsorption. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5: 3346-3352.

- Massaro, M., Lazzara, G., Noto, R. and Riela, S. 2020. Halloysite nanotubes: a green resource for materials and life sciences. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 31: 213-221.
- Mu, L., Yue, X., Hao, B., Wang, R. and Ma, P. C. 2022. Facile preparation of melamine foam with superhydrophobic performance and its system integration with prototype equipment for the clean-up of oil spills on water surface. *Science of the Total Environment*, 833: 155184.
- Nguyen, D.D., Tai, N.H., Lee, S.B. and Kuo, W.S. 2012. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. *Energy and Environmental Science*, 5: 7908-7912.
- Pan, L.L., Chen, Y., Chen, D., Dong, Y.Q., Zhang, Z.T. and Long, Y.X. 2018. Oil removal in tight-emulsified petroleum wastewater by flocculation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 392: 042005.
- Park, Y.M., Gang, M., Seo, Y.H. and Kim, B.H. 2011. Artificial petal surface based on hierarchical micro-and nanostructures. *Thin Solid Films*, 520: 362-367.
- Peng, M., Chen, G., Zeng, G., Chen, A., He, K., Huang, Z., Hu, L., Shi, J., Li, H., Yuan, L. and Huang, T. 2018. Superhydrophobic kaolinite modified graphene oxide-melamine sponge with excellent properties for oil-water separation. *Applied Clay Science*, 163: 63-71.
- Peng, M., Zhu, Y., Li, H., He, K., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z., Huang, T., Yuan, L. and Chen, G. 2019. Synthesis and application of modified commercial sponges for oil-water separation. *Chemical Engineering Journal*, 373: 213-226.
- Pham, V.H. and Dickerson, J.H. 2014. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials. *ACS Applied. Materials and Interfaces*, 6: 14181-14188.
- Pu, H., Liu, Y., Luo, J., Xie, S., Peng, Y., Yang, Y., Yang, Y., Li, X., Su, Z., Gao, S., Shao, W., Zhu, C., Ke, J., Cui, J. and Qu, D. 2020. Development of an unmanned surface vehicle for the emergency response mission of the 'Sanchi' oil tanker collision and explosion accident. *Applied Sciences-Basel*, 10: 2704.
- Pour, F.Z., Karimi, H. and Avargani, V.M. 2019. Preparation of a superhydrophobic and superoleophilic polyester textile by chemical vapor deposition of dichlorodimethylsilane for water-oil separation. *Polyhedron*, 159: 54-63.
- Quan, C., Werner, O., Wagberg, L. and Turner, C. 2009. Generation of superhydrophobic paper surfaces by a rapidly expanding supercritical carbon dioxide-alkyl ketene dimer solution. *The Journal of Supercritical Fluids*, 49: 117-124.
- Qiang, F., Hu, L.L., Gong, L.X., Zhao, L., Li, S.N. and Tang, L.C. 2017. Facile synthesis of super-hydrophobic, electrically conductive and mechanically flexible functionalized graphene nanoribbon/polyurethane sponge for efficient oil/water separation at static and dynamic states. *Chemical Engineering Journal*, 334: 2154-2166.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.M. and Zhang, Q.X. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10: 716-724.

- Ramakrishnan, R.K., Padil, V.V., Škodová, M., Waclawek, S., Černík, M. and Agarwal, S. 2021. Hierarchically porous bio-based sustainable conjugate sponge for highly selective oil/organic solvent absorption. *Advanced Functional Materials*, 31: 2100640.
- Ren, G., Song, Y., Li, X., Zhou, Y., Zhang, Z. and Zhu, X. 2018. A superhydrophobic copper mesh as an advanced platform for oil-water separation. *Applied Surface Science*, 428: 520-525.
- Roe, B. and Zhang, X. 2009. Durable hydrophobic textile fabric finishing using silica nanoparticles and mixed silanes. *Textile Research Journal*, 79: 1115-1122.
- Sam, E.K., Liu, J. and Lv, X. 2021. Surface engineering materials of superhydrophobic sponges for oil/water separation: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(6): 2353-2364.
- Seo, K., Kim, M. and Kim, D.H., 2015. Re-derivation of Young's equation, Wenzel equation, and Cassie-Baxter equation based on energy minimization. In: Aliofkhazraei, M. (Ed.), *Surface Energy*, IntechOpen, pp. 1-20.
- Shek, T.H., Ma, A., Lee, V.K.C. and McKay, G. 2009. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 146: 63-70.
- Shi, X., Ranellone, R.T., Sezer, H., Lamie, N., Zabilansky, L., Stone, K. and Rangwala, A.S. 2017. Influence of ullage to cavity size ratio on in-situ burning of oil spills in iceinfested water. *Cold Regions Science and Technology*, 140: 5-13.
- Su, C., Yang, H., Song, S., Lu, B. and Chen, R. 2017. A magnetic superhydrophilic/oleophobic sponge for continuous oil-water separation. *Chemical Engineering Journal*, 309: 366-373.
- Tan, J. and Zhang, Y.F. 2022. Trisiloxane functionalized melamine sponges for oil water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634: 127972.
- Vahabi, H., Sonnier, R., Taguet, A., Otazaghine, B., Saeb, M.R. and Beyer, G. 2020. Halloysite nanotubes (HNTs)/polymer nanocomposites: Thermal degradation and flame retardancy. In: Cavallaro, G., Fakhrullin, R., Pasbakhsh, P., (Eds.), *In Micro and Nano Technologies, Clay Nanoparticles*, Elsevier, pp. 67-93.
- Varjani, S., Joshi, R., Srivastava, V.K., Ngo, H.H. and Guo, W. 2020. Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 27172-27180.
- Walter, J. and Weber, J. 1985. Adsorption theory, concepts and models. In: Slejko, F.L. (Ed.), *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*. Tall Oaks Publishing, Inc., New Jersey, pp. 1-35.
- Wang, C.F., Tzeng, F.S., Chen, H.G. and Chang, C.J. 2012. Ultraviolet-durable superhydrophobic zinc oxide-coated mesh films for surface and underwater-oil capture and transportation. *Langmuir*, 28: 10015-10019.
- Wang, G., Zeng, Z., Wu, X., Ren, T., Han, J. and Xue, Q. 2014. Three-dimensional structured sponge with high oil wettability for the clean-up of oil contaminations and separation of oil-water mixtures. *Polymer Chemistry*, 5: 5942-5948.

- Wang, J.T. and Zheng, Y.A. 2017. Oil/water mixtures and emulsions separation of stearic acid functionalized sponge fabricated via a facile one-step coating method. *Separation and Purification Technology*, 181: 183-191.
- Wenzel, R.N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28: 988-994.
- Wu, D., Wu, W., Yu, Z., Zhang, C. and Zhu, H. 2014. Facile preparation and characterization of modified polyurethane sponge for oil absorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53: 20139-20144.
- Wu, L., Li, L., Li, B., Zhang, J. and Wang, A. 2015. Magnetic, durable, and superhydrophobic polyurethane@ Fe₃O₄@ SiO₂@ fluoropolymer sponges for selective oil absorption and oil/water separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7: 4936-4946.
- Xiong, S., Zhong, Z. and Wang, Y. 2017. Direct silanization of polyurethane foams for efficient selective absorption of oil from water. *AIChE Journal*, 63: 2232-2240.
- Xu, Z., Wang, J., Li, H. and Wang, Y. 2019. Coating sponge with multifunctional and porous metal-organic framework for oil spill remediation. *Chemical Engineering Journal*, 370: 1181-1187.
- Xu, L., Zang, Y., Xiao, J., Wu, Y., Pan, Y., Wu, T., Tang, Y., Cui, J., Jia H. and Miao, F. 2021. Superhydrophobic conjugated microporous polymer-coated sponges: Synthesis and application for highly efficient oil/water separation and the recovery of palladium ions. *Separation and Purification Technology*, 261: 118291.
- Xue, J., Zhu, L., Zhu, X., Li, H., Ma, C., Yu, S., Sun, D., Xia, F. and Xue, Q. 2021. Tetradecylamine-MXene functionalized melamine sponge for effective oil/water separation and selective oil adsorption. *Separation and Purification Technology*, 259: 118106.
- Yan, J., Wu, Y., Guo, Z., Su, Q., Xing, W., Wen, J., Tang, L., Zha, J. and Gao, J. 2023. Green fabrication of durable foam composites with asymmetric wettability by an emulsion spray-coating method for photothermally induced crude oil cleanup. *Journal of Colloid and Interface Science*, 648: 798-808.
- Yang, J., Yang, X., Jia, Y., Li, B. and Shi, Q. 2021. Facile synthesis of superhydrophobic MS/TiO₂/PDMS sponge for efficient oil-water separation. *Water Science and Technology*, 84: 2040-2056.
- Yılmaz, A. 2015. Küresel ısınmanın dünya su rezervleri üzerindeki etkileri. *Kent Akademisi*, 8: 63-72.
- Yi, P., Hu, H., Sui, W., Zhang, H., Lin, Y. and Li, G. 2020. Thermoresponsive polyurethane sponges with temperature-controlled superwettability for oil/water separation. *ACS Applied Polymer Materials*, 2: 1764-1772.
- Yin, Z., Li, Y., Song, T., Bao, M., Li, Y., Lu, J. and Li, Y. 2020. An environmentally benign approach to prepare superhydrophobic magnetic melamine sponge for effective oil/water separation. *Separation and Purification Technology*, 236: 116308.

- Yu, J., Cao, C. and Pan, Y. 2021. Advances of adsorption and filtration techniques in separating highly viscous crude oil/water mixtures. *Advanced Materials Interfaces*, 8: 2100061.
- Young, T. 1805. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95: 65-87.
- Zakowski, K., Narozny, M., Szocinski, M. and Darowicki, K. 2014. Influence of water salinity on corrosion risk-the case of the southern Baltic Sea coast, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186: 4871-4879.
- Zeng, S.S., Reyes, C., Liu, J.J., Rodgers, P.A., Wentworth, S.H. and Sun, L.Y. 2014. Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications. *Polymer* 55: 6519-6528.
- Zeng, Z.W.S. and Taylor, S.E. 2020. Facile preparation of superhydrophobic melamine sponge for efficient underwater oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 247: 116996.
- Zhang, H., Li, Y., Lu, Z., Chen, L., Huang, L. and Fan, M. 2017a. A robust superhydrophobic TiO₂ NPs coated cellulose sponge for highly efficient oil-water separation. *Scientific Reports*, 7: 9428.
- Zhang, W., Zhai, X., Xiang, T., Zhou, M., Zang, D., Gao, Z. and Wang, C. 2017b. Superhydrophobic melamine sponge with excellent surface selectivity and fire retardancy for oil absorption. *Journal of Materials Science*, 52: 73-85.
- Zhang, R., Zhou, Z., Ge, W., Lu, Y., Liu, T., Yang, W. and Dai, J. 2020a. Robust, fluorine-free and superhydrophobic composite melamine sponge modified with dual silanized SiO₂ microspheres for oil–water separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33: 50-60.
- Zhang, J. and Seeger, S. 2011. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption. *Advanced Functional Materials*, 21: 4699-4704.
- Zhang, X.F., Song, L., Chen, X., Wang, Y., Feng, Y. and Yao, J. 2020b. Zirconium ion modified melamine sponge for oil and organic solvent cleanup. *Journal of Colloid and Interface Science*, 566: 242-247.
- Zhao, X., Luo, Y., Tan, P., Liu, M. and Zhou, C. 2019. Hydrophobically modified chitin/halloysite nanotubes composite sponges for high efficiency oil-water separation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132: 406-415.
- Zhou, X., Zhang, Z., Xu, X., Men, X. and Zhu, X. 2013. Facile fabrication of superhydrophobic sponge with selective absorption and collection of oil from water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52: 9411-9416.
- Zhu, Q., Pan, Q. and Liu, F. 2011. Facile removal and collection of oils from water surfaces through superhydrophobic and superoleophilic sponges. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 17464-17470.

ÖZGEÇMİŞ

Süleyman Mert GÜREŞİR

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2021-2024	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Bilkent Üniversitesi
2009-2015	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Satın Alma Personeli	Masfen İnşaat Enerji Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
2016-2017	

ESERLER

Uluslararası SCI-Expanded İndeksli Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- 1- O. Duman, C. Özcan Diker, S.M. Güreşir, U. Cengiz, S. Tunç. Superhydrophobic melamine sponge-sorbent fabricated using WS₂, halloysite nanotube, octyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, and polydimethylsiloxane for the selective uptake of oil from water, *Journal of Water Process Engineering*, 56 (2023) 104454.
- 2- O. Duman, U. Cengiz, C. Özcan Diker, Candan Cengiz, S.M. Güreşir, S. Tunç. Fabrication of superhydrophobic melamine sponge composite sorbent in supercritical carbon dioxide atmosphere for selective and effective oil removal from water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (2023) 111602.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve özeti bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- S. Tunç, O. Duman, U. Cengiz, C. Özcan Diker, S.M. Güreşir, C. Cengiz, “Superhydrophobic Composite Sorbent Prepared from Sponge, Inorganic Mineral and Alkoxysilane with Long Chain Length for Highly Selective Diesel Recovery from Diesel-Water Mixtures”, 5. *International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 94, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.
- 2- C. Özcan Diker, O. Duman, S.M. Güreşir, U. Cengiz, S. Tunç, C. Cengiz. “Superhydrophobic Sponge-Based Sorbent Material for the Selective Removal of Oils from Oil-Water Mixtures”, 5. *International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 95, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.
- 3- O. Duman, S.M. Güreşir, C. Özcan Diker, U. Cengiz, S. Tunç, C. Cengiz, “Selective Sorption of Oil and Organic Solvent Spills from Water by Inorganic-Organic Hybrid Material: Sorption Kinetics, and Stability, Durability and Reusability Studies”, 5. *International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 96, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.
- 4- O. Duman, U. Cengiz, C. Özcan Diker, S.M. Güreşir, S. Tunç, C. Cengiz. “Superhydrophobic Sorbent Materials Fabricated under scCO₂ Atmosphere for the Selective Separation of Oil-Water Mixtures: Effect of Sorbent Density and Porosity on the Sorption Capacity, Separation Efficiency and Flux Values”, 5. *International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem)*, pp. 97, Antalya-TÜRKİYE, 30 October-02 November 2023.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- U. Cengiz, O. Duman, C. Özcan Diker, C. Cengiz, S.M. Güreşir, S. Tunç “Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Su İtici/Yağ Çekici Kompozit Sünger Malzeme Üretimi ve Bu Malzemenin Sudaki Yağlı Kirletici Maddeyi Seçimli Şekilde Giderme Performansı”, 15. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, s. 570-573, Çanakkale, 04-07 Eylül 2023.
- 2- C. Cengiz, U. Cengiz, O. Duman, C. Özcan Diker, S.M. Güreşir, S. Tunç “Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Üretilen Su İtici/Yağ Çekici Kompozit Sünger Malzemelerde Üretim Formülasyonunda Kullanılan Farklı Alkil Zincir Uzunluğuna Sahip Silanların Yağlı Madde ve Organik Çözgen Sorpsiyonuna Etkisi”, 15. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, s. 1067-1071, Çanakkale, 04-07 Eylül 2023.