

T.C.
BİLECİK ŐEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŐTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU

PROJE ADI: ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONUNDA
KİTOSAN/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR KOMPOZİTLERİN ADSORBAN
OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğr. Üyesi Sahra DANDIL
PROJE NOSU: 2021-02.BŐEÜ.03-03

ARAŐTIRMACILAR:

1- Yüksek Lisans Öğrencisi Abdullah DÜZGÜN

Proje Sözleşmesi BAŐLAMA TARİHİ: 24-01-2022

Proje Sözleşmesi BİTİŐ TARİHİ: 23-01-2023

BİLECİK ŐEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2022

ÖZET

ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONUNDA KİTOSAN/HEGZAGONAL BOR NİTRÜR KOMPOZİTLERİN ADSORBAN OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Dünya çapında yaşanan ciddi çevre problemlerinden biri olan su kirliliği, canlı yaşamı ve doğal hayatın devamı için endişe kaynağıdır. Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucunda atık sulara karışan bazı kirleticiler büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle; söz konusu kirleticiler arasında yer alan ağır metallerin ve boyaların atık sularından giderimi ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Bu çalışmada, hegzagonal bor nitrür (hBN) ve kitosan ile, adsorban olarak kullanılmak üzere kompozitler sentezlenmiştir. Kompozitler, kütlece yüzde olarak, kitosan ve hBN' nin (k/hBN) k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 oranlarında sentezlenmiştir. k/hBN kütlece yüzde oranı için 50/50' den sonra, hBN oranının daha da artırılmasıyla (k/hBN:25/75) kararlı kompozitler elde edilmemiştir. Kompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Proje önerisinde, projenin amacı; kompozitlerin ağır metal (bakır ve civa) gideriminde kullanımı olarak belirlenmiş fakat; bakır (Cu(II)) adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar alınamaması ile, projenin B planı olan boyar madde giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda, kompozitler, sulu çözeltilerden Reactive Blue 49 (RB 49) boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesleri üzerine pH, zaman, adsorban dozajı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkileri çalışılmıştır. Sonuçlara göre; en yüksek giderimler k/hBN:100/0 ve k/hBN:75/25 kompozitleri için pH 4' te, k/hBN:50/50 kompoziti için ise pH 3' te elde edilmiştir. Prosesler 240 dakika temas süresi için takip edilmiştir. 0,3 g/L adsorban dozajında en yüksek adsorplama kapasitelerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesleri kinetik açıdan yalancı ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon model ve denge açısından Freundlich izoterm model ile uyumlu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalarında, proseslerinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Sonuç olarak; k/hBN kompozitlerinin boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon, hegzagonal bor nitrür, kitosan, kompozit.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|--|-----------------|
| ÖZET | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| 1. GİRİŞ | 1-2 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 3-5 |
| 3. MALZEMELER VE YÖNTEM | 6-7 |
| 3.1. Malzemeler | 6 |
| 3.2. Yöntem | 6-7 |
| 3.2.1. Kompozit Sentezi | 6 |
| 3.2.2. Sıfır Yük Noktası Tayini | 6 |
| 3.2.3. Adsorpsiyon | 7 |
| 3.2.3.1. Ağır metal adsorpsiyonu | 7 |
| 3.2.3.2. Boyar madde adsorpsiyonu | 7 |
| 3.3. Karakterizasyon | 7 |
| 4. SONUÇLAR | 8-24 |
| 4.1. Karakterizasyon | 8-10 |
| 4.1.1. SEM Analizi | 8 |
| 4.1.2. FTIR Analizi | 9 |
| 4.2. Sıfır Yük Noktası | 11 |
| 4.3. Adorpsiyon | 12-24 |
| 4.3.1. Metal Adsorpsiyonu | 12 |
| 4.3.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu | 14 |
| 4.3.2.1. pH-Temas süresi | 14 |
| 4.3.2.2. Adsorban dozajı | 16 |
| 4.3.2.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu | 17 |
| 4.3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği | 18 |
| 4.3.2.5. Adsorpsiyon denge izotermi | 21 |
| 4.3.2.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik | 22 |
| KAYNAKLAR | 25-29 |

1.GİRİŞ

Son yıllarda yaşanan iklim değişikliği ve bilinçsiz tüketim sebebiyle, temiz su kaynaklarının azalmasının yanı sıra, sınırlı miktarda bulunan temiz suyun da çeşitli faktörler sebebiyle kirlenmesi, temiz ve kullanılabilir suya ulaşımı daha da zorlaştırmakta ve su kirliliğinin etkilerinin ciddi boyutlara ulaşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle su kirliliğinin azaltılması ve kirleticilerin kontrolü dikkat çeken konular haline gelmiştir (Bonilla-Petriciolet vd., 2019). Özellikle, ağır metal ve boya gibi endüstriyel atık sulara karışan kirleticiler, canlı hayatı ve çevre için büyük tehdit oluşturmaktadır.

Atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyondur (Rezai ve Allahkarami, 2021; Karapanagioti, 2016). Adsorpsiyon, genel bir ifadeyle, katı veya sıvı yüzeye tutunma olarak tanımlanabilen bir kütle aktarım olayıdır (Hu ve Xu, 2020). Tutunma yüzeyindeki (adsorban) dengesiz kuvvetler ve moleküller veya atomların (adsorbat) artık yüzey enerjisi ile adsorpsiyon gerçekleşir (Hu ve Xu, 2020). Adsorpsiyon olayının tersi desorpsiyondur. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak 3 şekilde gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon; Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu, hızlı ve tersinir olan adsorpsiyon türüdür (Hu ve Xu, 2020). Kimyasal adsorpsiyon; kovalent veya iyonik bağların etkili olduğu, tersinmez, tek tabakalı bir olaydır (Kwon vd., 2011). Değişim adsorpsiyonu ise; adsorbat ve yüzeyin yükleri sebebiyle birbirlerine tutunmaları olayıdır. (Erkılıç, 2021; Karakaş, 2019). Adsorpsiyon prosesleri üzerine etki ederek, adsorpsiyon verimini etkileyen çeşitli parametreler mevcuttur. Bu parametreler pH, zaman, adsorban miktarı, adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık şeklinde sıralanabilir. Adsorpsiyon denge durumunu değerlendirmek için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır (Nakama, 2017). Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları homojen sistemleri tanımlayan Langmuir ve heterojen sistemleri açıklayan Freundlich izoterm modelleridir (Wang 2018). Adsorpsiyonun zamanla ölçüsü ise kinetik değerlendirmelerle yapılmaktadır. Bu değerlendirmeler için matematiksel modeller kullanılmaktadır (Shah vd., 2021). Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon model en çok kullanılanlarıdır. Adsorpsiyon proseslerinin kendiliğinden gerçekleşme ve uygulanabilme durumu termodinamik çalışmalarla

incelenmektedir (Ebelegi vd., 2020). Adsorpsiyon entalpisi (ΔH° , kJ/mol), Gibbs serbest enerjisi (ΔG° , kJ/mol) ve adsorpsiyon entropisindeki deęişimler (ΔS° , kJ/mol K) termodinamik parametrelerdir (Çufadar, 2020).

Kitinden elde edilen bir biyopolimer olan kitosan, yapısındaki $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}_2$ grupları ile adsorpsiyon proseslerinde kullanılmak için büyük bir potansiyele sahiptir (Mabrouk vd., 2022; Khan vd., 2022). İzoelektronik ve karbonla eş yapıda olan bor nitrür (BN) ise; doğal olarak bulunmayan ve eşit sayıda bor (B) ve azottan (N) üretilen kimyasal bir bileşiktir (Sharma vd., 2020; Bhimanapati vd., 2016). BN' nin en yaygın kararlı formu olan hegzagonal bor nitrür (hBN), katmanlı yapıda, her bir katmanında B ve N atomlarının güçlü kovalent bağlarla düzlemde bağlandığı ve her katmanın van der Waals kuvvetleri ile bir arada bulunduğu bir yapıdır (Majety vd., 2012). hBN üstün mekanik, kimyasal ve elektriksel özellikleri ile bilinmektedir.

Bu çalışmada, kitosan ve üstün özellikleri ile büyük ilgi gören hBN' nin çapraz bağlanmasıyla, farklı bileşimlerde kitosan/hBN (k/hBN) kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitler, kütlece yüzde olarak, k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 oranlarında sentezlenmiştir. Kompozit sentezinde, hBN içeriğinin kütlece yüzde oranı olarak % 50' den fazla eklenmesi ile (k/hBN:25/75) kararlı kompozitler elde edilememiştir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmaları k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin yüzey morfolojisi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fonksiyonel grupları Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri ile belirlenmiştir. k/hBN kompozitlerinin atık sulardan ağır metallerin (bakır ve civa) gideriminde adsorban olarak kullanılması amaçlansa da, ilk metal giderim çalışmaları Cu(II) için yapılmış ve başarılı sonuçlar alınamamıştır. Bunun üzerine, kompozitlerin, pozitif yüklü iyonlara karşı adsorplama davranışı olamayabileceği düşüncesiyle, projenin B planında yer aldığı gibi, negatif yüklü bir boyar maddeye karşı adsorplama yeteneğinin incelenmesi amacıyla, kompozitler anyonik bir boyar madde olan Reactive Blue 49 (RB 49)' un adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon proseleri üzerine pH, temas süresi, adsorban dozajı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkileri çalışılmış ve prosesler kinetik, denge ve termodinamik açıdan değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; sentezlenen k/hBN kompozitlerinin anyonik boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Nga ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, nano boyutlu magnezyum oksit (MgO) ve kitosan ile, kurutma ile solvent dökümü yoluyla, üstün adsorpsiyon kapasitesine ve düşük temas süresine sahip bir adsorban sentezleyerek, Reaktif Blue 19 giderimi için kullanmışlardır. Adsorpsiyonun temas süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Adsorbanın 18, 28 ve 38 °C' de sırasıyla 408,16, 485,43 ve 512,82 mg/g adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği görülmüştür (Nga vd., 2020).

Wang ve arkadaşları, amaranth boyanın gideriminde kullanılmak üzere, manyetik kitosan mısır samanı biyokömürü hazırlamışlardır. Çalışma kapsamında, kitosanı Schiff bazı reaksiyonu ile yükledikten sonra, manyetik kitosan biyokömürü, kimyasal çökeltme ile manyetize etmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 404,18 mg/g olduğu bulunmuştur. Sentezlenen malzeme ile amaranth boyanın giderim yüzdesi % 94,5 - 98,6 olarak belirlenmiştir (Wang vd., 2022)

Zhao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, katyonik ve anyonik karakterli Acid Blue-113 ve Rhodamine B boyar maddelerinin giderimini yapmak için, asetik asit/su/dioksan karışık çözücülerde liyofilizasyon kullanarak kitosan ile elektrospun sodyum aljinat nanofiberin birleştirilmesiyle amfoterik kompozit bir sünger sentezlemişlerdir. Pozitif ve negatif yüklü fonksiyonel gruplara sahip kompozit sünger ile, Acid Blue-113 ve Rhodamine B için optimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $926,2 \pm 25,7$ ve $695,4 \pm 17,0$ mg/g bulunmuştur (Zhao vd., 2022).

Saeed ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, solvotermal yöntem kullanarak, kitosan ile demir metal-organik çerçeve kompoziti sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompozit (CS/MOF-235), MOF-235 ve kitosan metilen mavisi ve metil turuncu boyar maddelerinin giderimi için kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri CS/MOF-235, MOF-235 ve kitosan için sırasıyla 2857–2326 mg/g, 357–236 mg/g ve 209–171 mg/g bulunmuştur (Saeed vd., 2022).

Han ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, metil turuncu ve Congo red boyar maddelerini uzaklaştırmak için çeşitli miktarlarda fitik asit içeren bir dizi karboksimetil kitosan/fitik asit (CMCS-PA) kompozit hidrojelleri hazırlanmıştır. CMCS-PA (3:1) oranında ve pH=7' de yapılan deney sonucunda en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde

edilmiş ve metil turuncu için 13,62 mg/g ve Congo red için 8,49 mg/g olarak bulunmuştur (Han vd., 2021).

Akhtar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, adsorban olarak kitosan dolgulu buğday kabuğu ve pirinç kabuğu hazırlayarak Reaktif Red 195 gideriminde kullanmışlardır. Yüzde giderim değerleri, kitosan-pirinç kabuğu ve kitosan -buğday kabuğu için sırasıyla yaklaşık % 83 ve % 79 olarak bulunmuştur (Akhtar vd., 2012).

Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kitosan ve atık ambalaj polistiren köpük ile Congo red ve Reactive red 24 giderimi için bir adsorban sentezlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerle Congo red ve Reactive red 24 giderimi için yüksek giderimler ve adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği ve adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 1081,1 ve 1107,5 mg/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, metil mavisini ve metil turuncu için de başarılı adsorpsiyonların gerçekleştirildiği belirtilmiştir. (Liu vd., 2021).

Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, bakır iyonunun (Cu^{2+}) adsorpsiyonunda kullanmak üzere, amonyak atmosferinde, borik asit ve melamin kullanarak iki aşamalı bir kavurma işlemi ile hBN nano tabakaları sentezlemişlerdir. Bu şekilde, Cu^{2+} gideriminde 819 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Ek olarak, Fe^{3+} , Cr^{3+} and Ni^{2+} içeren karışık metal çözeltisi için de adsorpsiyon işlemi uygulandığında 807 mg/g olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi görülmüştür (Zhang vd., 2018).

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir sıvı faz yöntemi ile adsorpsiyon seçiciliğine sahip hBN kısa fiberleri sentezlemişlerdir. hBN kısa fiberlerinin metilen mavisini maksimum adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 95,413 ve 494,5 mg/g olarak belirlenmiştir. hBN kısa fiberlerinin, metilen mavisini ve Cu^{2+} nin karışık bir çözeltisinden metilen mavisini hızla adsorbe ettiği görülmüştür (Liu vd., 2019).

Li ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, şablon olarak bulk grafit karbon nitrür ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) kullanılarak CO_2 adsorpsiyonu için yüksek spesifik yüzey alanına sahip gözenekli hBN nano tabakaları hazırlamışlardır. Gözenekli yapısına bağlı olarak mükemmel CO_2 adsorpsiyonu ile, optimal CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin, atmosfer basıncı altında 25 °C'de 19,26 cm^3/g ' a ulaşabileceği belirtilmiştir. Elde edilen ürünlerin

üretilebilirliğinin % 80' e ulaştığı ve böylece etkili bir endüstriyel üretimin gerçekleştirilebileceği vurgulanmıştır (Li vd., 2020).

Oh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, farklı sıcaklıklarda (750, 900 ve 1050 °C) üre ve borik asit karışımının pirolizi ile hBN' ler geliştirilmiş ve Cu(II) ve nikel iyonu (Ni(II))' nin tekli ve ikili adsorpsiyonunda kullanılmıştır. 750°C' de hazırlanan hBN, diğer sıcaklıklarda hazırlananlara kıyasla, Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla 200 ve 95 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Cu(II) ve Ni(II)'nin ikili adsorpsiyonu için 750°C' de hazırlanan h-BN' nin Ni(II) ile karşılaştırıldığında Cu(II) için daha yüksek adsorpsiyon afinitesine sahip olduğunu ortaya konmuştur (Oh vd., 2019).

Usman ve arkadaşları, hBN-manyetit (Fe_3O_4) nanokompozitleri, Callistemon citrinus kullanılarak insitu birlikte çökeltme yoluyla hazırlamış ve krom +6 (Cr(VI)) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar, Cr(VI)' ün optimum verimli gideriminin 25 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda, 50 °C' lik çözelti sıcaklığında, 40 dk temas süresinde ve pH 3.0' da % 99,4 olduğunu ortaya koymuştur. Desorpsiyon deneyleri, art arda 8 döngüye kadar yeniden kullanılabilen ve etkili bir şekilde geri dönüştürülebilir adsorbanın, maliyet açısından ve çeşitli pratik uygulamalar için uygun olduğunu göstermiştir (Usman vd., 2022).

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

hBN (mikron boyutta) BORTEK' ten satın alınmıştır. Kitosan bölümümüzden temin edilmiştir. Sulu asetik asit çözeltisi Merck' ten alınmıştır. Glutaraldehit çözeltisi (%50) Fluka' dan satın alınmıştır. Bakır (II) sülfat pentahidrat AFG Bioscience marka kullanılmıştır. Boyar madde olarak Türkiye' deki bir tekstil boyası üretim fabrikasından temin edilen RB 49 boyar maddesi seçilmiştir. Sulu RB 49 çözeltilerinin pH' larının ayarlanması için 1, 2 ve 5 M' lik hidroklorik asit (HCl) çözeltileri kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Kompozit Sentezi

Hacimce % 5' lik asetik asit çözeltisi hazırlanarak, üzerine belirlenen miktarda kitosan eklenmiş ve gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Ardından, k/hBN kütle oranı olarak k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 olacak şekilde hBN eklenerek gece boyu karıştırılmıştır. 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan kitosan ve hBN içeren karışım, damla damla NaOH çözeltisine eklenmiş ve gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen tanecikler nötr pH' a ulaşıncaya kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan tanecikler kütlece % 2,5' luk glutaraldehit - etil alkol çözeltisine eklenmiş ve çalkalamalı su banyosunda 60 °C' de 15 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kompozitler distile su ile yıkanmış, ardından -80 °C' de 1 gece bekletilmiş ve daha sonra liyofilizatörde 24 saat kurutulmuştur.

3.2.2. Sıfır Yük Noktası Tayini

Sıfır yük noktasının belirlenmesi için, 0,01 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi hazırlanmış ve erlenlere 50' şer mL eklenerek, herbir kompozit için, pH' ları pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 ve 13 olacak şekilde ayarlanmıştır. Üzerlerine kompozitlerden 0,025 g eklenmiştir. Bu şekilde, oda sıcaklığında 120 rpm çalkalama hızında 24 saat çalkalanmaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda çözeltilerin pH' ları ölçülmüş ve kaydedilmiştir. 24 saat sonunda alınan pH ölçümleri ile ilk pH değerleri (pH_{ilk}) arasındaki fark (ΔpH) alınarak, ilk pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir.

3.2.3. Adsorpsiyon

Deneylem çalkamalı su banyosunda (Termal H11960), 200 rpm sabit çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.1. Ağır metal adsorpsiyonu

Ağır metal adsorpsiyonu çalışmaları için, bakır ve civa seçilmiştir. Cu(II) adsorpsiyonu için pH (pH 3, 4, 5), temas süresi (0 - 300 dk), adsorban dozajı (0,3 - 0,7 g/L), başlangıç konsantrasyonu (50 - 600 ppm) ve sıcaklık (25 - 45 °C) şeklinde parametreler belirlenmiştir. Belli zaman aralıklarında örnekler toplanarak, toplanan örneklerdeki metal konsantrasyonları Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS, Perkin Elmer, Elmer Analyst 800) ile belirlenmiştir.

3.2.3.2. Boyar madde adsorpsiyonu

RB49 giderimi çalışmalarında pH (pH 1 - 5), temas süresi (0 - 240 dk), adsorban dozajı (0,3 - 0,7 g/L), başlangıç RB 49 boyar madde konsantrasyonu (20 - 100 ppm) ve sıcaklık (25 - 45 °C) parametrelerinin adsorpsiyon prosesleri üzerine etkileri incelenmiştir. Sulu çözeltilerdeki boyar madde konsantrasyonlarının belirlenmesi için, çözeltilerden belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak, boyar madde için maksimum absorbansın görüldüğü 586 nm dalga boyunda, Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrofotometre (Perkin Elmer, Elmer Analyst 800) cihazı ile absorbans okumaları yapılmıştır.

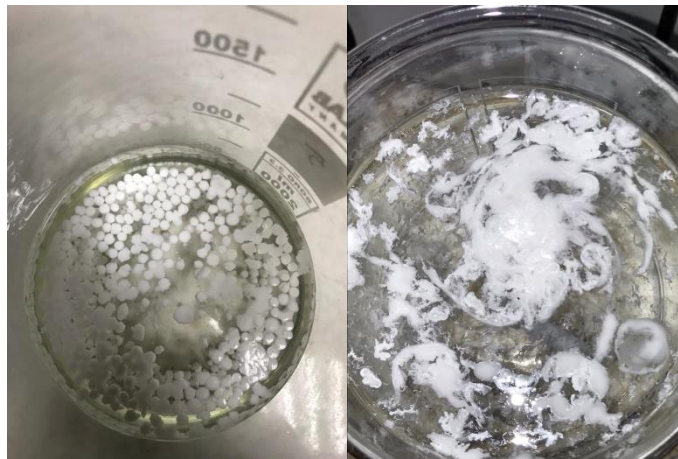
3.3. Karakterizasyon

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

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

4. SONUÇLAR

Kütlece yüzde oranı olarak k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 olacak şekilde sentezlenen kompozitlerde, kompozitlerin içeriğindeki kütle olarak hBN miktarı % 50' den az olduğu durumlarda tanecik halindeki kompozitler sentezlenmiş (Şekil 1 (a)), aksine hBN miktarı % 50' den fazla olduğunda (k/hBN:25/75) ise kararlı kompozitler elde edilememiş, yapıların dağılarak tanecik yapısının oluşmadığı görülmüştür (Şekil 1 (b)). Buna göre; kompozitlerin sentezinde kütle oranlarında kullanılan kitosan ve hBN' nin miktarının değişiminin kompozitlerin kararlılığı üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmalar k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri ile yapılmıştır.



(a)

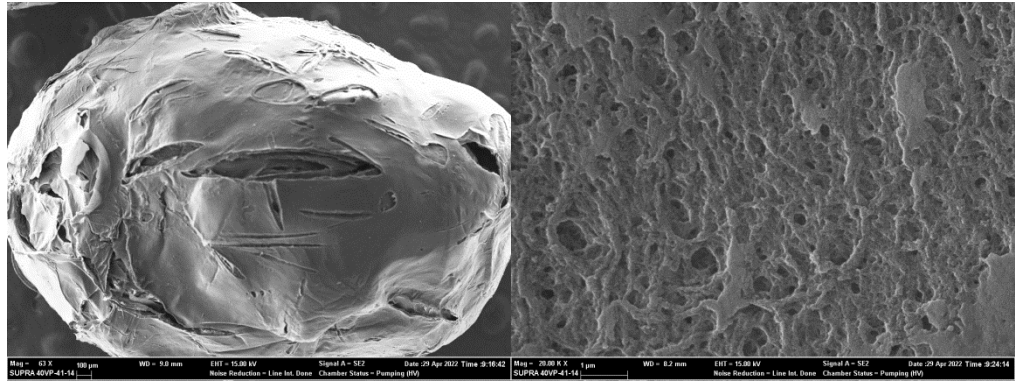
(b)

Şekil 1. Kütlesel olarak hBN miktarı % 50' den (a) az ve (b) fazla (k/hBN:25/75) olduğunda kompozitlerin görünümü

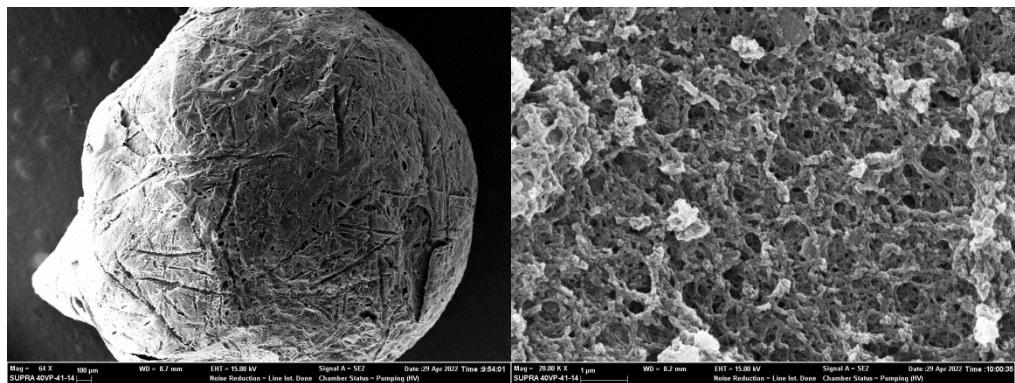
4.1. Karakterizasyon

4.1.1. SEM Analizi

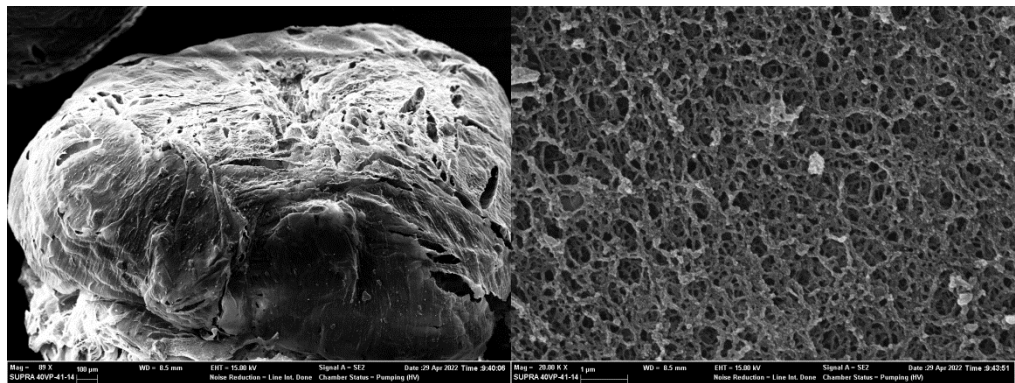
Kompozitlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Sentezlenen kompozitlerin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri Şekil 2' de verilmiştir. k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sırasıyla Şekil 2 (a), (b) ve (c)' de yer alan SEM görüntülerinde verildiği gibi, kompozitlerin tanecik şeklinde, düzenli yapıda ve kararlı olduğu ve yüzeylerin gözenekli ve homojen durumda olduğu görülmektedir.



(a)



(b)

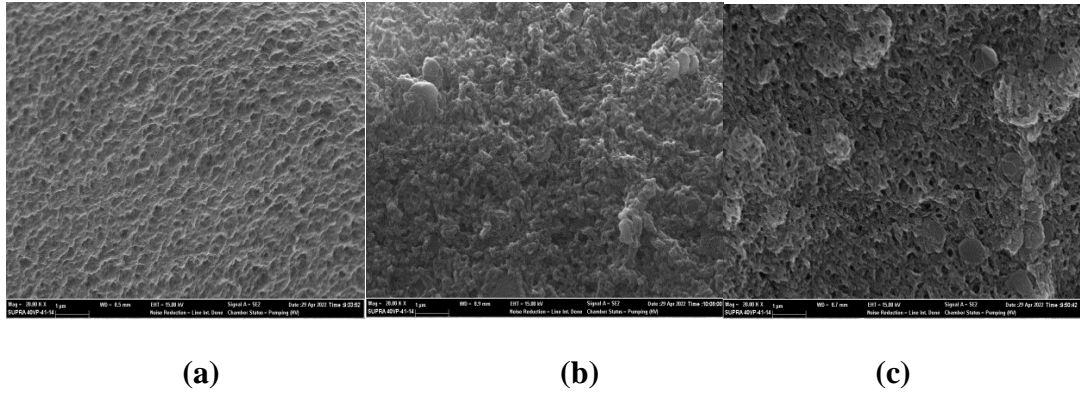


(c)

Şekil 2. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 kompozitlerinin SEM görüntüleri

Şekil 3 (a), (b) ve (c)' de ise; sırasıyla k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin adsorpsiyon sonrasında ait SEM analizi görüntüleri yer almaktadır. Şekil 3' te yer alan SEM görüntülerinde, adsorpsiyon sonrasında

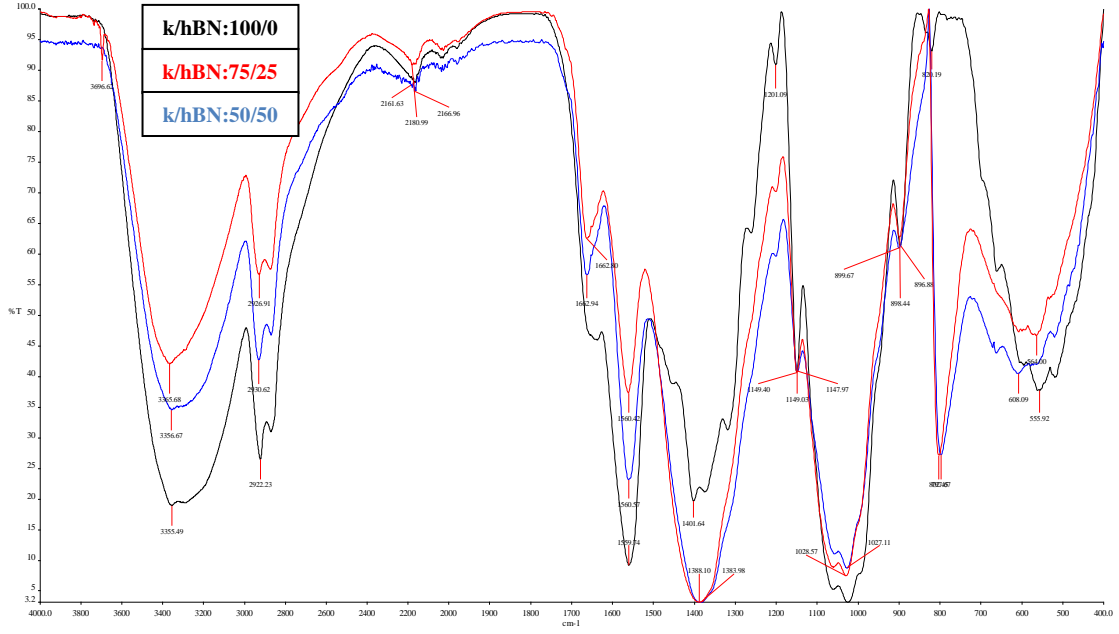
kompozitlerin homojen yüzeylere sahip olduğu ve adsorpsiyon öncesi görüntülerde yer alan ve boş olarak görünen gözeneklerin büyük kısmının kapandığı görülmektedir.



Şekil 3. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 kompozitlerinin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri

4.1.2. FTIR Analizi

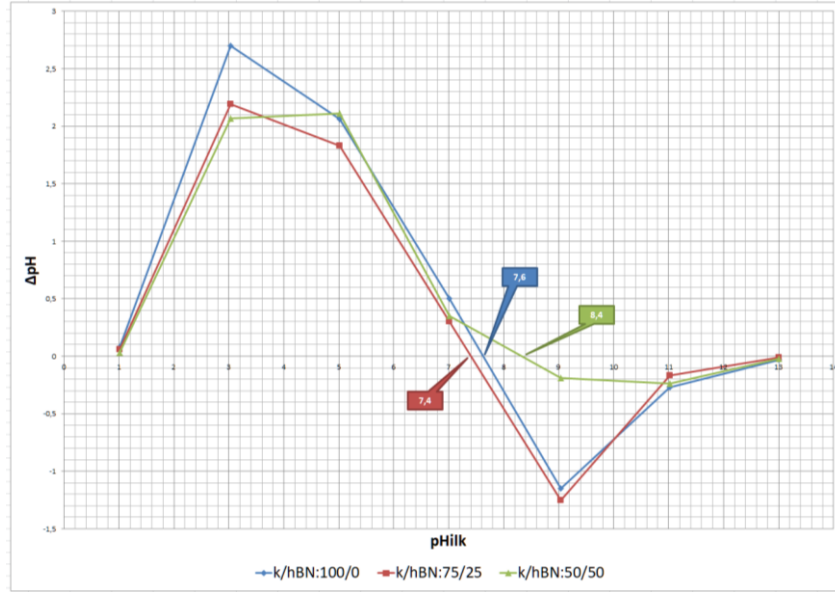
Sentezlenen kompozitlerinin fonksiyonel grup tayini için FTIR analizleri yapılmış ve analizler sonucunda elde edilen spektrum Şekil 4' te verilmiştir. 3600-3100 cm^{-1} arasındaki geniş bant, hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 2900 ve 2800 cm^{-1} civarındaki bantlar, kitosan CH_2 gerilme titreşimlerine aittir (Pylypchuk vd., 2016; Budnyak vd., 2015). 1500 cm^{-1} bantları, $-\text{NH}_2$ ' nin deformasyon titreşimlerini verir (Pylypchuk vd., 2016; Budnyak vd., 2015). 1380 cm^{-1} civarlarında karakteristik BN pikleri yer almaktadır (Sudeep vd., 2015). 1020 ve 890 cm^{-1} ' lerde görülen pikler sırasıyla C-O gerilmelerine ve C-H bükülmelerine aittir (Queiroz vd., 2014). 800 cm^{-1} ' de karakteristik BN pikleri görülmüştür (Sudeep vd., 2015).



Şekil 4. k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin FTIR spektrumları

4.2. Sıfır Yük Noktası

Kompozitler için sıfır yük noktasının tayini yapılmış ve k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sıfır yük noktaları sırasıyla, 7,6, 7,4 ve 8,4 olarak belirlenmiştir (Şekil 5). Çözelti pH' ı sıfır yük noktasının üzerindeyken, yüzeyde negatif yük bulunur ve katyonların daha iyi adsorpsiyonu gerçekleşir. Sıfır yük noktasının altındaki pH' larda, yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu sebebiyle anyonik türlerin adsorplanması mümkün olur (El Haddad vd., 2012).



Şekil 5. Kompozitlerin sıfır yük noktası

4.3. Adsorpsiyon

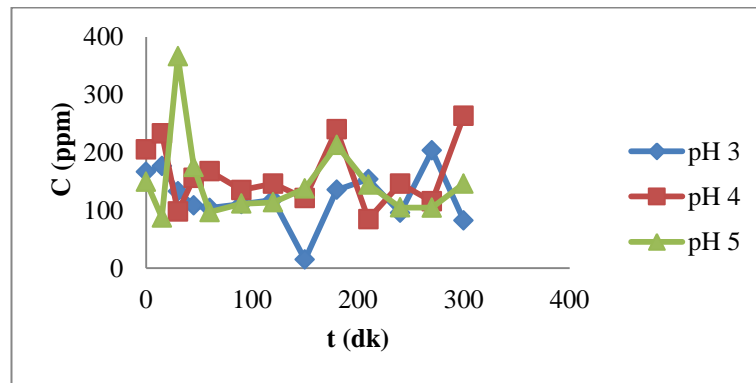
4.3.1. Metal Adsorpsiyonu

Farklı bileşimlerde sentezlenen k/hBN kompozitleri üzerine Cu(II)'nin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon proseslerini etkileyen en önemli parametrelerden olan pH ve temas süresinin etkileri araştırılmıştır. Her pH değeri için belirli zaman aralıklarında giderim oranları takip edilmiştir.

Metal adsorpsiyon çalışmaları için sentezlenen kompozitlerden k/hBN:75/25 seçilerek Cu(II) giderimi denemeleri için bu kompozitler kullanılmıştır. Burada; pH 3, 4 ve 5'lik Cu(II) sulu çözeltileri için 300 dakika boyunca adsorpsiyon yüzdeleri takip edilmiştir. Tablo 1, 300 dakika boyunca alınan örneklerdeki metal konsantrasyonlarının AAS ile belirlenen değerlerini göstermektedir. A değerleri 100 kat seyreltilerek okuması yapılan örnekler için elde edilen cihaz konsantrasyon okuma sonuçlarını, C değerleri ise 100 ile çarpılarak elde edilen gerçek konsantrasyon değerlerini göstermektedir. Şekil 6 ise; Tablo 1' deki verilere göre k/hBN:75/25 kompozitlerinin Cu(II) giderimine ait zamanla konsantrasyon değişimini grafiksel olarak göstermektedir.

Tablo 1. Zamanla Cu(II) konsantrasyon değerleri ($C_0=200$ ppm, adsorban dozajı=0,5 g/L)

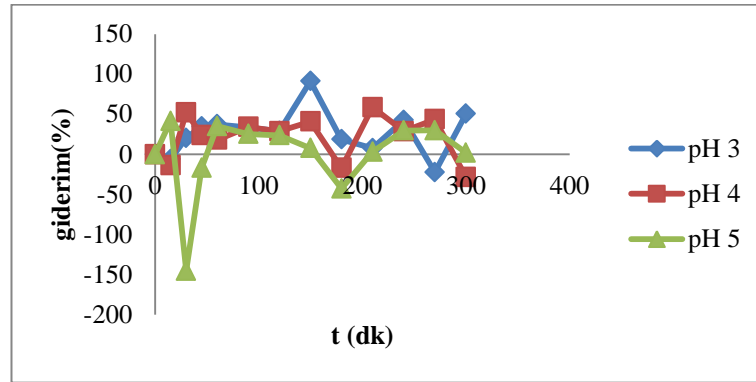
| t (dk) | pH 3 | | pH 4 | | pH 5 | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | A | C | A | C | A | C |
| 0 | 1,663 | 166,3 | 2,052 | 205,2 | 1,493 | 149,3 |
| 15 | 1,764 | 176,4 | 2,33 | 233 | 0,873 | 87,3 |
| 30 | 1,325 | 132,5 | 0,977 | 97,7 | 3,662 | 366,2 |
| 45 | 1,084 | 108,4 | 1,56 | 156 | 1,747 | 174,7 |
| 60 | 1,04 | 104 | 1,677 | 167,7 | 0,969 | 96,9 |
| 90 | 1,106 | 110,6 | 1,349 | 134,9 | 1,114 | 111,4 |
| 120 | 1,182 | 118,2 | 1,461 | 146,1 | 1,137 | 113,7 |
| 150 | 0,145 | 14,5 | 1,21 | 121 | 1,377 | 137,7 |
| 180 | 1,352 | 135,2 | 2,398 | 239,8 | 2,129 | 212,9 |
| 210 | 1,537 | 153,7 | 0,845 | 84,5 | 1,445 | 144,5 |
| 240 | 0,953 | 95,3 | 1,46 | 146 | 1,048 | 104,8 |
| 270 | 2,033 | 203,3 | 1,153 | 115,3 | 1,046 | 104,6 |
| 300 | 0,823 | 82,3 | 2,633 | 263,3 | 1,461 | 146,1 |



Şekil 6. Zamanla konsantrasyon değişimi

Şekil 6' da görüldüğü gibi, zamanla Cu(II) konsantrasyon değişiminde büyük düzensizlikler belirlenmiştir. Kompozitler Cu(II) gideriminde zamanla tutarlı bir adsorpsiyon davranışı sergilememiştir. Elde edilen bu sonuçların ardından okumalar tekrarlanmış ve benzer durumla karşılaşılmıştır. Tablo 1' deki verilerle hesaplanan

zamanla giderim yüzdelerine ait Şekil 7’de de, bu durum gösterilmektedir. Çalışılan tüm pH değerlerinde elde edilen düzensiz ve tutarsız giderim oranları sonucunda, k/hBN kompozitleri ile metal adsorpsiyonun gerçekleştirilemeyeceğine karar verilmiş ve proje B planında yer aldığı şekilde kompozitlerin boyar madde adsorpsiyonunda kullanılması aşamasına geçilmiştir.



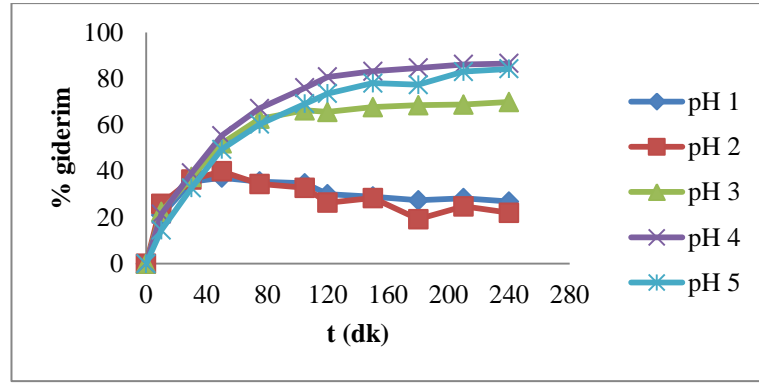
Şekil 7. Zaman - % Cu(II) giderimi

4.3.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu

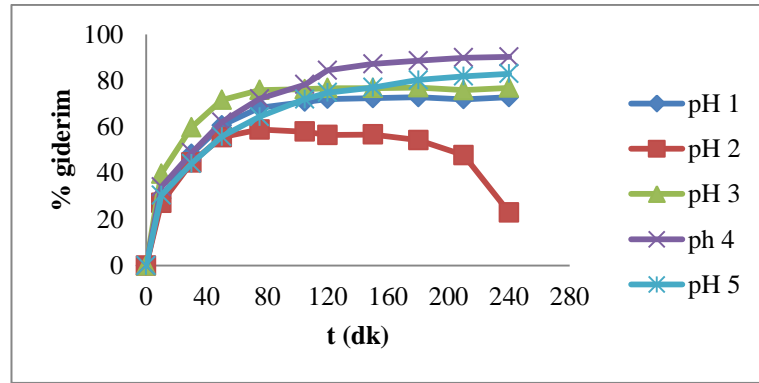
Metal adsorpsiyon proseslerinde giderimlerin gerçekleşmediğinin belirlenmesinin ardından, metallerin sahip olduğu pozitif yükün tersi bir yüke sahip adsorbat için adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi amacıyla, anyonik bir boyar madde olan RB 49 için deneyler tekrarlanmıştır.

4.3.2.1. pH-Temas süresi

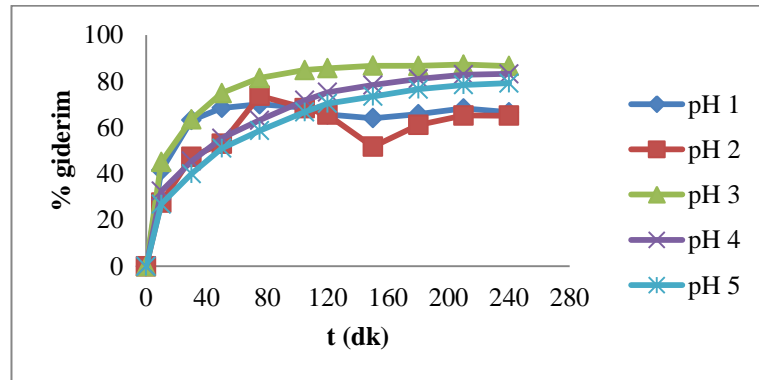
Değişen başlangıç boyar madde pH' larında k/hBN kompozitlerinin adsorpsiyon davranışı zamana bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 8' de görüldüğü gibi, adsorpsiyon proseslerinin dengeye ulaşma süresi 240 dk olarak belirlenmiştir. Genel olarak, kompozitlerin RB 49 boyar maddesi giderim yüzdelerinde zamanla artış eğilimi görülmüştür. Şekil 8 (a) ve (b)' ye göre, k/hBN:100/0 ve k/hBN:75/25 kompozitleri için en yüksek giderimler pH 4' te ve sırasıyla % 86,53 ve % 90,2 olarak elde edilmiştir. Şekil 8 (c)' deki k/hBN:50/50 kompoziti için ise; en yüksek giderimin pH 3' te ve % 86,59 olduğu görülmüştür. İlerleyen çalışmalar kompozitler için en yüksek giderimlerin görüldüğü pH değerlerinde yapılmıştır.



(a)



(b)

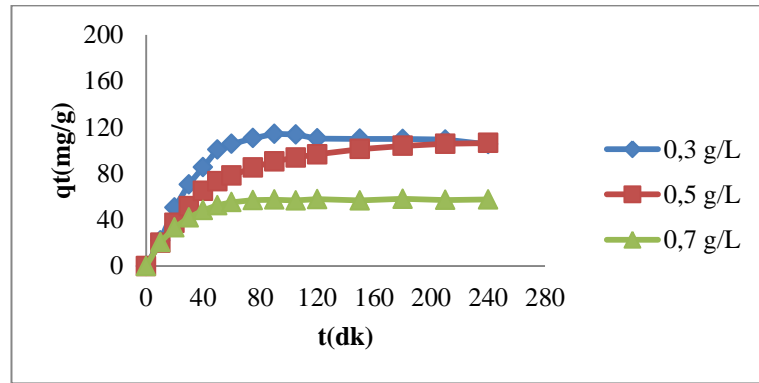


(c)

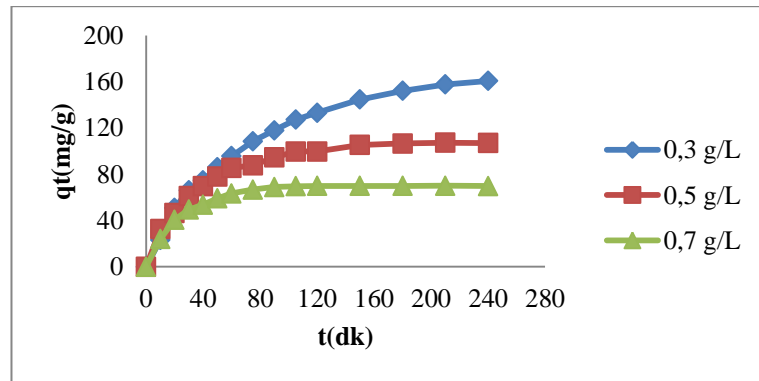
Şekil 8. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 kompozitlerinin pH' a bağlı zaman - % giderim grafiği ($C_0=60$ ppm, adsorban dozajı=0,5 g/L, $T=25$ °C)

4.3.2.2. Adsorban dozajı

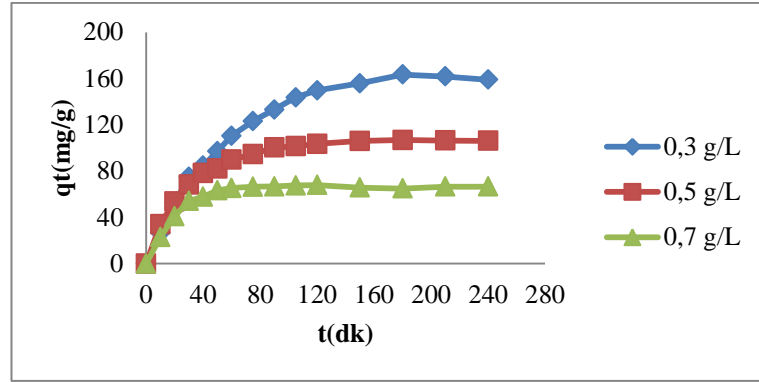
Sentezlenen kompozitlerin farklı dozajları (0,3, 0,5 ve 0,7 g/L) için zamanla adsorpsiyon kapasitelerinin değişimi, dengeye ulaşma süresi boyunca takip edilmiş ve Şekil 9 elde edilmiştir. Şekil 9 (a), (b) ve (c)' ye göre; en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri 0,3 g/L adsorban dozajında, k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitleri için sırasıyla 105,28, 106,71 ve 159,01 mg/g olarak belirlenmiştir. Buna göre; adsorban dozajı 0,3 g/L' den 0,7 g/L' ye arttıkça kompozitlerin adsorpsiyon kapasiteleri düşmüştür. Adsorban dozajındaki artış aktif bölgeleri artırır, ancak birçok aktif bölge bulunacağı için belirli bir aktif bölge maksimum adsorplama kapasitesine ulaşamayabilir (Katenta vd., 2020). Mevcut aktif bölgenin etkin kullanılarak daha az adsorban gerekliliği düşüncesiyle, çalışmalar 0,3 g/L ile yürütülmüştür.



(a)



(b)

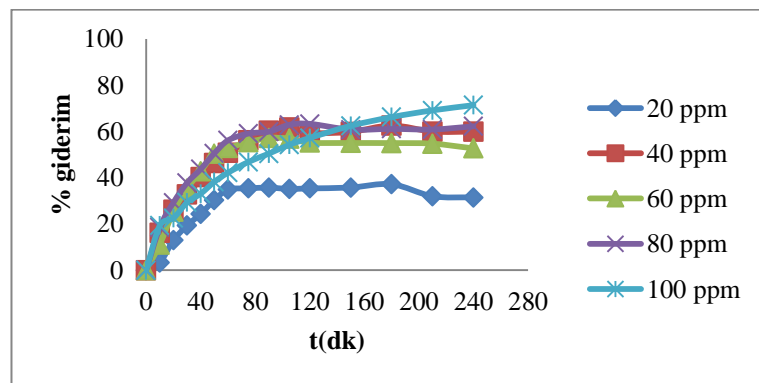


(c)

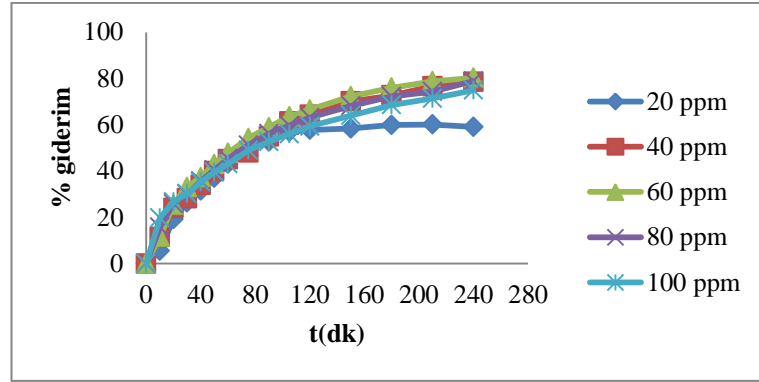
Şekil 9. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 kompozitlerinin zaman - adsorpsiyon kapasitesi grafiği ($C_0=60$ ppm, $t=240$ dk, $T=25$ °C)

4.3.2.3. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu

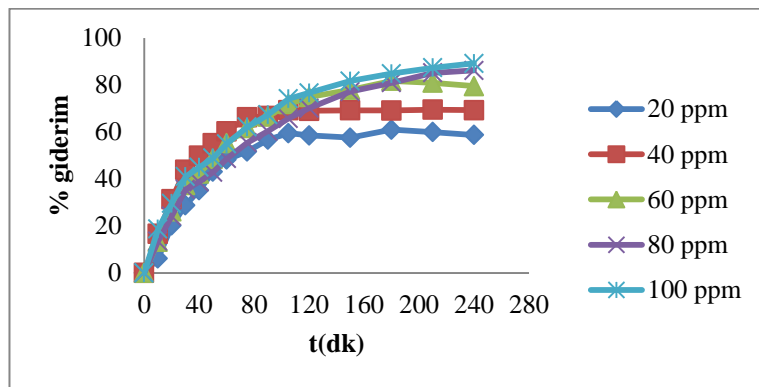
20 – 100 ppm aralığında başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip sulu çözeltilerin denge süresi olan 240 dk boyunca giderim yüzdeleri takip edilmiştir. Şekil 10, farklı boyar madde konsantrasyonlarında kompozitlerin giderim davranışına aittir. Şekil 10' da görüldüğü gibi, genel olarak düşük konsantrasyonlarda düşük giderim davranışları görülmüştür. Literatürde bunun nedeni, konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artışın, başlangıçtaki boya konsantrasyonunu arttırması olarak bildirilmektedir (Alsenani, 2013). Şekil 10 (a) ve (c)' de yer alan sırasıyla k/hBN:100/0 ve k/hBN:50/50 kompozitlerinin giderim yüzdeleri artan boyar madde konsantrasyonuyla artarken, Şekil 10 (b)' deki k/hBN:75/25 kompoziti için 60 ppm' e kadar artarken 60 ppm' den sonra düşük miktarda azalmalar görülmüştür.



(a)



(b)

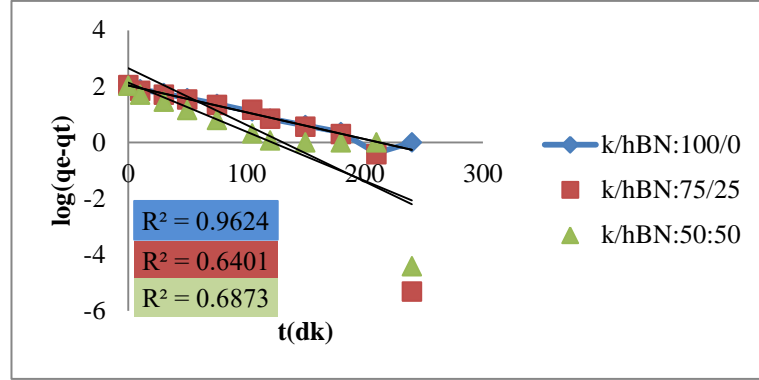


(c)

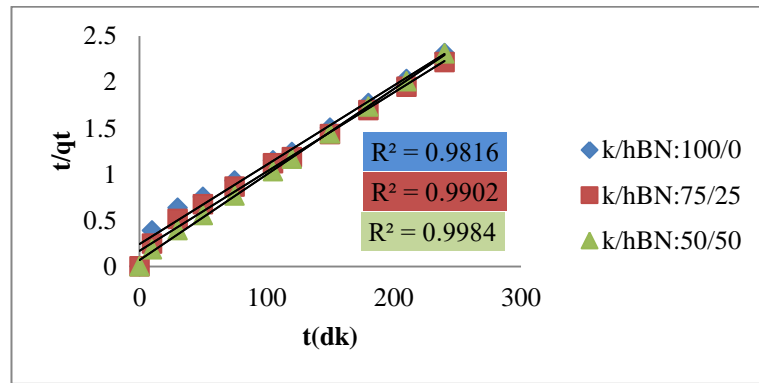
Şekil 10. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 kompozitlerinin başlangıç boyar madde konsantrasyonuna bağlı Zaman - % giderim grafiği (adsorban dozajı=0,3 g/L, t=240 dk, T=25 °C)

4.3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

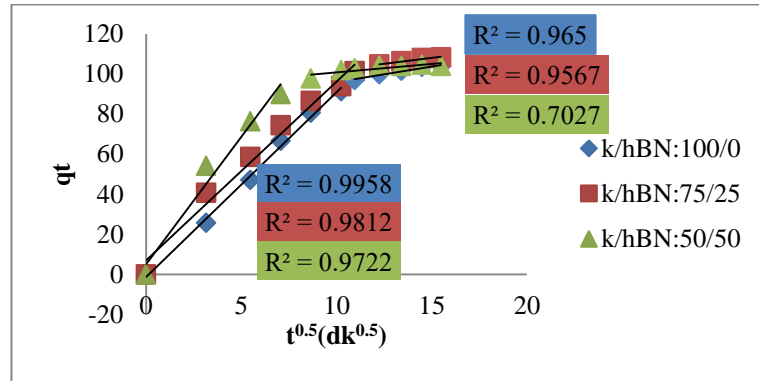
Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri ile adsorpsiyon proseslerinin kinetik değerlendirilmesi yapılmıştır. Şekil 11 (a), (b) ve (c), adsorpsiyon proseslerine ait sırasıyla, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellere grafiklerini göstermektedir. İncelenen kinetik modellere ait parametreler ise Tablo 2' de sunulmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 11. (a) Yalancı birinci derece, (b) Yalancı ikinci derece ve (c) Partikül içi difüzyon kinetik model grafikleri

Tablo 2. Kinetik modellere ait parametreler

| | Yalancı Birinci Derece Kinetik Model | | | Yalancı İkinci Derece Kinetik Model | | |
|-------------|--|---------------------------------|---------------|--|---------------------------------|---------------|
| | k_1 ($\times 10^3$) (dk^{-1}) | $q_{e,hes}$ ($mg\ g^{-1}$) | R^2 | k_2 ($\times 10^3$) ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$) | $q_{e,hes}$ ($mg\ g^{-1}$) | R^2 |
| k/hBN:100/0 | 0,022 | 107,13 | 0,9624 | 0,30 | 116,28 | 0,9816 |
| k/hBN:75/25 | 0,046 | 451,33 | 0,6401 | 0,44 | 116,28 | 0,9902 |
| k/hBN:50/50 | 0,040 | 138,52 | 0,6873 | 1,27 | 107,53 | 0,9984 |

Tablo 2 (Devam). Kinetik modellere ait parametreler

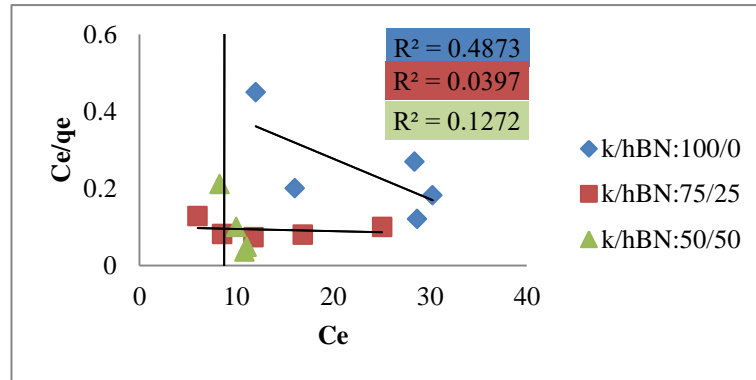
| | Partikül İçi Difüzyon Modeli | | |
|-------------|------------------------------|---|-----------------------|
| | R^2 | k_{int} ($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$) | C ($mg\ g^{-1}$) |
| k/hBN:100/0 | $R^2_{,1}=0,9958$ | 9,211 | -1,3268 |
| | $R^2_{,2}=0,965$ | 1,5686 | 80,181 |
| k/hBN:75/25 | $R^2_{,1}=0,9812$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

Şekil 11 ve Tablo 2' ye göre; kompozitler için yalancı ikinci derece kinetik modele ait R^2 değerleri, yalancı birinci derece kinetik modele ait R^2 değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, adsorpsiyon prosesleri kinetik açıdan yalancı ikinci derece kinetiğe uygun bulunmuştur. Ayrıca, partikül içi difüzyon modeli için de yüksek R^2 değerleri görülmüş ve böylece partikül içi difüzyonun da etkin olduğu belirlenmiştir. Şekil 11 (c)' ye göre; iki aşamalı olarak gerçekleştiği belirlenen bu etkinin, dış yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği ilk aşamasının, partikül içi difüzyonun kontrol edildiği

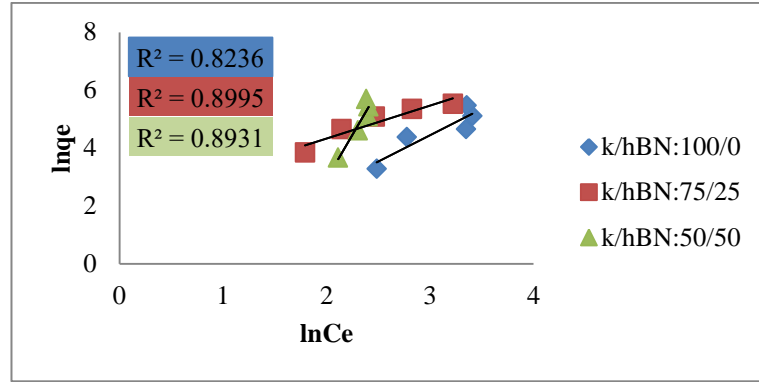
kademeli adsorpsiyon adımı olan ikinci adımdan daha etkili olduğu belirlenmiştir (Wu vd., 2009).

4.3.2.5. Adsorpsiyon denge izotermi

Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile adsorpsiyon proseslerinin denge izotermi incelenmiştir. Şekil 12 (a) ve (b)' de sırasıyla, Langmuir ve Freundlich izoterm model grafikleri görülmektedir. Şekil 12 (b)' de görüldüğü gibi, Freundlich izoterm modeli için R^2 değerleri, Şekil 12 (a)' da verilen Langmuir izoterm modeline ait R^2 değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle kompozitlerin denge izotermi Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Freundlich izotermi, çok katmanlı bir adsorpsiyon içeren, adsorban yüzeyinin heterojenliğinin derecesini tanımlar (Dawodu vd., 2012). Ayrıca, denge izoterm modellerine ait parametreler ve korelasyon katsayıları Tablo 3' te sunulmuştur. Burada, n değerinin 1' den küçük olduğu görülmüştür. Bu durumda, adsorpsiyonların kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmektedir (Baldez vd., 2009).



(a)



(b)

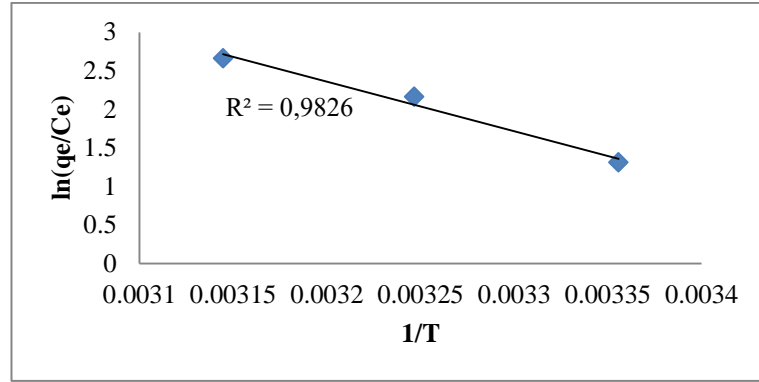
Şekil 12. (a) Langmuir ve (b) Freundlich izotermi

Tablo 3. Denge izoterm verileri

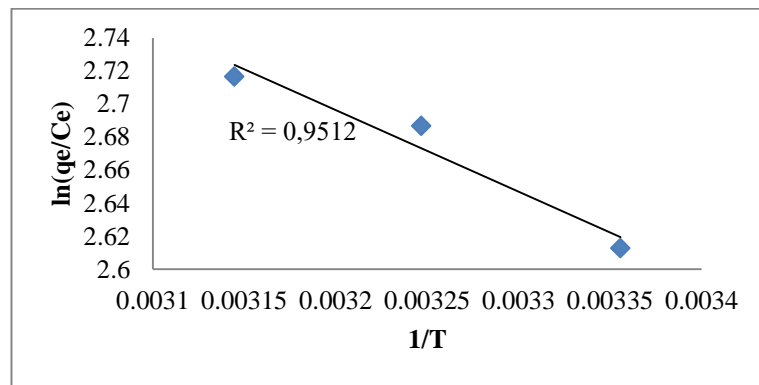
| | Langmuir İzotermi | | | Freundlich İzotermi | | |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|---|------|---------------|
| | K_L (L mg ⁻¹) | q_m (mg g ⁻¹) | R^2 | K_F (mg g ⁻¹ (L/g) ^{1/n}) | n | R^2 |
| k/hBN:100/0 | -0,022 | -95,24 | 0,4873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

4.3.2.6. Sıcaklık etkisi ve termodinamik

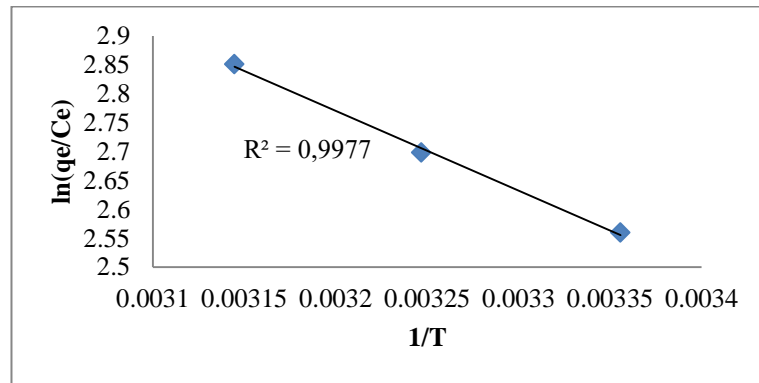
Kompozitlerin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışını incelemek için 25, 35 ve 45 °C' de deneyler yapılmıştır. Şekil 13 (a), (b) ve (c) sırasıyla, k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 kompozitlerine ait adsorpsiyon proseslerinin denge sabiti ve sıcaklık ilişkisini gösteren Van't Hoff grafiklerine aittir. Adsorpsiyon proseslerine ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve bu şekilde bulunan ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri Tablo 4' te verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 13. (a) k/hBN:100/0, (b) k/hBN:75/25 ve (c) k/hBN:50/50 kompozitleri için Van't Hoff grafikleri

Tablo 4. Termodinamik veriler

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

Tablo 4' e göre; k/hBN:100/0, k/hBN:75/25 ve k/hBN:50/50 için ΔH^0 değerleri sırasıyla 53,38, 4,11 ve 11,47 kJ/mol ve ΔS^0 değerleri ise sırasıyla 190,42, 35,56 ve 59,74 J/mol K olarak bulunmuştur. Pozitif ΔH^0 değerleri adsorpsiyon proseslerinin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS^0 değerlerinin ise, ara yüzeydeki artan rastgeleliği gösterdiği belirlenmiştir (Tu vd., 2016). Ayrıca adsorpsiyon prosesleri için çalışılan sıcaklıklarda negatif ΔG^0 değerleri elde edilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin tümü için ΔG^0 ın mutlak değerinin artan sıcaklıkla artması, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşme durumunun arttığını gösterir (Tu vd., 2016).

KAYNAKLAR

- Akhtar, N., Tahir, H., Sultan, M., Yasmeen, G., & Hameed, U. (2012). Application of chitosan padded rice and wheat husk for the removal of reactive dye from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology*, 11(64), 12756-12765.
- Alsenani, G. (2013). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto *Calligonum comosum* leaf powder (CCLP). *The Journal of American Science*, 9(8), 30-35.
- Baldez, E. E., Robaina, N. F., & Cassella, R. J. (2009). Study of rhodamine B retention by polyurethane foam from aqueous medium in presence of sodium dodecylsulfate. *Separation Science and Technology*, 44(13), 3128-3149.
- Bhimanapati, G. R., Glavin, N. R., & Robinson, J. A. (2016). 2D boron nitride: synthesis and applications. In *Semiconductors and Semimetals* (Vol. 95, pp. 101-147). Elsevier.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Dotto, G. L., & Duran-Valle, C. J. (2019). Adsorption in Water Treatment. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Budnyak, T. M., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V. A., Yanovska, E. S., & Kolodynska, D. (2015). Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. *Nanoscale research letters*, 10(1), 1-10.
- Çufadar, F. (2020). Şabazit minerali (zeolit) ile sentetik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Dawodu, F. A., Akpomie, G. K., & Abuh, M. A. (2012). Equilibrium Isotherm Studies on the Batch Sorption of Copper (II) ions from Aqueous Solution unto Nsu Clay. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 3(12), 1-7.
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(03), 166.
- El Haddad, M., Mamouni, R., Saffaj, N., & Lazar, S. (2012). Removal of a cationic dye–Basic Red 12–from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal.

Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 12(1), 48-54.

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

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

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

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

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

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

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

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

Li, S., Zeng, X., Chen, H., Fang, W., He, X., Li, W., ... & Zhao, L. (2020). Porous hexagonal boron nitride nanosheets from g-C₃N₄ templates with a high specific surface area for CO₂ adsorption. *Ceramics International*, 46(17), 27627-27633.

Liu, M., Xie, Z., Ye, H., Li, W., Shi, W., Liu, Y., & Zhang, Y. (2021). Waste polystyrene foam-Chitosan composite materials as high-efficient scavenger for the

anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 627, 127155.

Liu, Z., Zhao, K., Luo, J., & Tang, Y. (2019). Highly efficient synthesis of hexagonal boron nitride short fibers with adsorption selectivity. *Ceramics International*, 45(17), 22394-22401.

Mabrouk, M., Hammad, S. F., Mansour, F. R., & Abdella, A. A. (2022). A Critical Review of Analytical Applications of Chitosan as a Sustainable Chemical with Functions Galore. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-17.

Majety, S., Cao, X. K., Dahal, R., Pantha, B. N., Li, J., Lin, J. Y., & Jiang, H. X. (2012, January). Semiconducting hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonics. In *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices IX* (Vol. 8268, pp. 607-614). SPIE.

Nakama, Y. (2017). Surfactants. *Cosmetic Science and Technology*, 231–244.

Nga, N. K., Chau, N. T. T., & Viet, P. H. (2020). Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 65-72.

Oh, W. D., Lee, M. G. H., Udayanga, W. C., Veksha, A., Bao, Y., Giannis, A., ... & Lisak, G. (2019). Insights into the single and binary adsorption of copper (II) and nickel (II) on hexagonal boron nitride: performance and mechanistic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102872.

Pylypchuk, I. V., Kołodyńska, D., Koziół, M., & Gorbyk, P. P. (2016). Gd-DTPA adsorption on chitosan/magnetite nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1-10.

Queiroz, M. F., Teodosio Melo, K. R., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., & Rocha, H. A. O. (2014). Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?. *Marine drugs*, 13(1), 141-158.

Rezai, B., & Allahkarami, E. (2021). Wastewater Treatment Processes—Techniques, Technologies, Challenges Faced, and Alternative Solutions. In *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management* (pp. 35-53). Elsevier.

- Saeed, T., Naeem, A., Din, I. U., Farooq, M., Khan, I. W., Hamayun, M., & Malik, T. (2022). Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes; kinetic and thermodynamic approach. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 127902.
- Shah, G., Sahota, S., Vijay, V. K., Pant, K. K., & Ghosh, P. (2021). Recent developments in pressure swing adsorption for biomethane production. *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*, 93-116.
- Sharma, V., Kagdada, H. L., Jha, P. K., Śpiewak, P., & Kurzydłowski, K. J. (2020). Thermal transport properties of boron nitride based materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109622.
- Sudeep, P. M., Vinod, S., Ozden, S., Sruthi, R., Kukovecz, A., Konya, Z., ... & Narayanan, T. N. (2015). Functionalized boron nitride porous solids. *RSC advances*, 5(114), 93964-93968.
- Tu, Y. J., You, C. F., Zhang, Z., Duan, Y., Fu, J., & Xu, D. (2016). Strontium removal in seawater by means of composite magnetic nanoparticles derived from industrial sludge. *Water*, 8(8), 357.
- Usman, U. L., Allam, B. K., Singh, N. B., & Banerjee, S. (2022). Adsorptive removal of Cr (VI) from wastewater by hexagonal boron nitride-magnetite nanocomposites: Kinetics, mechanism and LCA analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 354, 118833.
- Wang, F., Li, L., Iqbal, J., Yang, Z., & Du, Y. (2022). Preparation of magnetic chitosan corn straw biochar and its application in adsorption of amaranth dye in aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 199, 234-242.
- Wang, X. (2018). Removal of Bromophenols from Wastewater by Sorption (Master's thesis, University of Waterloo).
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical engineering journal*, 153(1-3), 1-8.
- Zhang, J., Zhang, H. L., Zhou, P., Qing, P. H., Xu, H. B., & Zhang, Y. (2018). Porous hexagonal boron nitride nanosheets with large adsorption capacity for Cu²⁺ synthesized through a two-step roasting process. *Materials Letters*, 213, 211-213.

Zhao, X., Wang, X., & Lou, T. (2022). Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan/electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges. *Carbohydrate Polymers*, 276, 118728.