

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**UÇUCU KÜL ESASLI AEROJEL HAZIRLANMASI VE ORGANİK
MOLEKÜLLERİN ADSORPSİYONU UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra BEDİR

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice DURAN DURMUŞ

AĞUSTOS 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

UÇUCU KÜL ESASLI AEROJEL HAZIRLANMASI VE ORGANİK MOLEKÜLLERİN ADSORPSİYONU UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Esra Bedir

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hatice Duran Durmuş

Tarih: Ağustos 2022

Termal enerji santrallerinde yan ürün olarak her yıl milyonlarca ton uçucu kül açığa çıkmaktadır. Bu uçucu küller havaya ve sulara karışarak içerdiği zararlı bileşenlerden dolayı başta canlılar olmak üzere tüm ekosistemi tehdit etmektedir. Fakat içerdiği zararlı bileşenlerin yanında yüksek oranda silika barındırmaktadır. Bu özelliğinden yararlanılarak uçucu kül geri dönüştürülüp hem içindeki silika bileşeni özütlenip kullanılabilir hale getirilirken hem de karbon ayak izi önemli ölçüde azaltılmış olmaktadır. Bu özütlenen silika bileşeni aerojel üretiminde kullanılan pahalı öncüllerin yerine geçmektedir. Silika aerojel malzeme başta olağanüstü yüksek yüzey alanı olmak üzere düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik vb. özellikleri sayesinde uzay araştırmalarında, mikro-elektronikte, akustikte, lazer deneylerinde, optikte, tıpta ve su arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise aerojel malzemenin adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak atık sulardaki tekstil boyar maddelerin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Metil oranj (MO) ve ksilen oranj (XO) gibi anyonik boyalar tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olup içme sularına karışmasıyla birlikte (toksik, kanserojen ve alerjenik) insan hayatını tehdit eden

kimyasallardır. Tüm bu sebeplerden dolayı bu çalışmada suya karışan MO ve XO boya larını sudan %90'ın üzerinde verimle kısa sürede (30 dakikadan az) uzaklaştırmak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ucuz bir kaynak olan uçucu külden silika bileşeni özütlenerek aerojel malzeme için öncül oluşturulmuştur. Oluşturulan bu öncülden ortam basıncı kurutma yöntemiyle $810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip aerojel başarılı bir şekilde üretilmiştir. Aerojel malzemeye silanlama (tri amino propil tri etoksi silan, APTES) yöntemi ile protonlanabilir amin gruplarının kaplaması yapılarak MO ve XO gibi anyonik boyaların aerojel adsorbana elektrostatik etkileşimle tutunabilirliği artırılmıştır. Yapılan deneylerde çok düşük miktarda kullanılan APTES kaplı aerojel adsorbanın hem MO hem de XO boyasını sudan %100 uzaklaştırdığı saptanmıştır. Tüm bunlara ek olarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini ölçmek için 10 döngü adsorpsiyon-desorpsiyon deneyi yapılarak test edilmiştir. 10. döngüde MO boyanın %83'ü sudan uzaklaştırılırken XO boyanın %88'i uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmanın bir diğer avantajı ise boya tutma işleminin 5 dakikadan kısa bir sürede gerçekleşmiş olmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Silika aerojel, Uçucu kül, Ortam basıncında kurutma, Tekstil boyası adsorpsiyonu, Atık su arıtma.

ABSTRACT

Master of Science

PREPARATION OF FLY ASH-BASED AEROGEL AND INVESTIGATING THEIR ADSORPTION CAPACITY OF ORGANIC MOLECULES

Esra Bedir

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Hatice Duran Durmuş

Date: August 2022

Millions of tons of fly ash are released every year as a by-product in thermal power plants. These fly ashes spread out with the air and water and threaten the entire ecosystem, especially living things, due to the harmful components it contains. However, it contains high levels of silica as well as harmful components. By making use of this feature, the fly ash is recycled, and the silica component is extracted and made usable, while the carbon footprint is significantly reduced. This extracted silica component replaces expensive precursors used in aerogel production. Silica aerogel material has an exceptionally high surface area, low density, low thermal conductivity, etc. Thanks to its properties, it is used in space exploration, microelectronic sonics, acoustics, laser experiments, optics, medicine and water treatment applications. In this thesis, it is aimed to remove textile dyes in wastewater by utilizing the adsorption property of aerogel material. Anionic dyes such as methyl orange (MO) and xylene orange (XO) are widely used in the textile industry and are chemicals that threaten human life (toxic, carcinogenic and allergenic) when mixed with drinking water. For all these reasons, in this study, it is aimed to remove MO and XO dyes mixed with

water from water in a short time (less than 30 minutes) with an efficiency of more than 90%. For this purpose, a precursor for the aerogel material was formed by extracting the silica component from fly ash, which is an inexpensive source. From this precursor, an aerogel with a surface area of $810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was successfully produced by the ambient pressure drying method. By coating the protonable amine groups on the aerogel material with the silanation (tri amino propyl tri ethoxy silane, APTES) method, the adhesion of anionic dyes such as MO and XO to the aerogel adsorbent by electrostatic interaction was increased. In the experiments, it was determined that APTES coated aerogel adsorbent, which was used in very low amounts, removed both MO and XO dyes from water 100%. In addition to all these, to measure the reusability of the adsorbent, 10 cycles of the adsorption-desorption experiment were performed and tested. In the 10th cycle, 83% of the MO dye was removed from the water, while 88% of the XO dye was removed. Another advantage of this study is that the dye removal process took less than 5 minutes.

Keywords: Silica aerogel, Fly ash, Ambient pressure drying, Adsorption of textile dyes, Waste-water treatment.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xiv
SEMBOL LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Uçucu Kül	2
1.3. Tekstil Boyar Maddeleri	3
1.4. LCFA-APTES	4
1.5. Sol-Jel, Kriyojel, Kserojel ve Aerojel	4
1.6. Aerojel Türleri.....	6
1.7. Aerojel Uygulamaları.....	6
1.8. Aerojel Üretme Teknikleri	7
1.8.1. Kritik-üstü kurutma (SCD)	8
1.8.2. Dondurarak kurutma (FD).....	9
1.8.3. Ortam basıncında kurutma (APD)	9
1.9. Silika Aerojel	10
2. GEREÇ VE YÖNTEM	15
2.1. Kullanılan Kimyasallar	15
2.2. Uçucu Külün (LCFA) Aktifleştirilmesi	15
2.3. LCFA'in Amin Grubu İle Fonksiyonelleştirilmesi	15
2.4. Silika Aerojel Üretimi İçin Uçucu Külün Sodyum Hidroksit ile Kalsinasyonu	16
2.5. Sol-Jel.....	16
2.6. Silika Aerojelin Oluşturulması.....	17
2.7. Elde Edilen Silika Aerojelin Amin Grubu ile Fonksiyonelleştirilmesi 18	18
2.8. Karakterizasyon Yöntemleri	19
2.8.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF).....	19
2.8.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	19
2.8.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	19
2.8.4. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)	19
2.8.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	19
2.8.6. X-ışını kırınımı (XRD).....	19
2.8.7. Temas açısı (Contact Angle).....	20
2.8.8. Mor ötesi-görünür ışık spektroskopisi (UV-Vis).....	20
2.8.9. Termogravimetrik analiz (TGA)	20
2.9 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	20

3. TARTIŞMA	23
3.1. LCFA'in ve LCFA-APTES'in Analizlerinin İncelenmesi.....	23
3.1.1. LCFA'in ve LCFA-APTES'in kimyasal ve yapısal analizleri...	23
3.1.2. Adsorban miktarı etkisi	29
3.1.3. Temas süresi etkisi	31
3.1.4. Sıcaklık etkisi	31
3.1.5. pH değerinin etkisi	32
3.1.6. Adsorpsiyon izotermi.....	34
3.1.7. Adsorpsiyon kinetikleri	37
3.1.8. Adsorpsiyon termodinamikleri.....	40
3.1.9. Desorpsiyon çalışmaları	41
3.1.10. Adsorbanın tekrar kullanılabilirlik çalışmaları	41
3.2. Silika Aerojelin Analizlerinin İncelenmesi	42
3.2.1. Silika arojelin morfolojik analizinin incelenmesi.....	42
3.2.2. Silika arojelin kimyasal yapı analizi.....	43
3.2.3. Silika arojelin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı.....	44
3.2.4. Silika arojelin termogravimetrik analizi	46
3.2.5. Silika arojelin temas açısı	47
3.2.6. Silika arojelin amin grupları ile fonksiyonelleştirilmesi	48
3.2.7. Adsorban miktarı etkisi	51
3.2.8. Temas süresi etkisi	53
3.2.9. pH değerinin etkisi	54
3.2.10. Adsorpsiyon izotermi.....	56
3.2.11. Adsorpsiyon kinetikleri	58
3.2.12. Desorpsiyon çalışmaları	59
3.2.13. Adsorbanın tekrar kullanılabilirlik çalışmaları	61
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
5. KAYNAKLAR	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1: Uçucu kül kullanılarak üretilen silika aerogelin üretim şeması..... 12
- Şekil 2.1: Oluşan jelleşmenin görüntüsü (a), yüzey modifikasyonu için hekzan:TMCS:etil alkol karışımında bekletilen jelin görüntüsü (b), yüzey modifikasyonu tamamlandıktan sonra oluşan jelin görüntüsü (c), üretilen silika aerogelin nihai görüntüsü (d) 17
- Şekil 3.1: Uçucu külün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c)..... 24
- Şekil 3.2: SEM görüntüleri; işlem görmemiş LCFA (a), 50 °C’de distile su ile yıkanmış LCFA (b), asit ile aktive işlemi sonrası (c) 26
- Şekil 3.3: SEM görüntüleri; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c). (ölçek çubuğu: 20 µm)..... 26
- Şekil 3.4: XPS yüzey taraması; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c) 27
- Şekil 3.5: İşlem görmemiş LCFA ve LCFA-APTES’in TGA eğrisi 29
- Şekil 3.6: Adsorban miktarının boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, t = 5 dk, T = 25 °C) (a); XO (pH = 4, t = 5 dk, T = 25 °C) (b); kırmızı sembol işlem görmemiş LCFA’i, siyah sembol LCFA-APTES’i temsil etmektedir. Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder. 30
- Şekil 3.7: Temas süresinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 10 mg) (a); XO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 20 mg) (b). kırmızı sembol işlem görmemiş LCFA’i, siyah sembol LCFA-APTES’i temsil etmektedir. Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder. 31
- Şekil 3.8: Sıcaklık değerinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (t = 5 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 10 mg) (a); XO (t = 5 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 20 mg) (b). Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder. 32
- Şekil 3.9: pH değerinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (t = 5 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 10 mg) (a); XO (t = 5 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 20 mg) (b). Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder..... 33
- Şekil 3.10: Adsorpsiyon izotermi Matlab® R2019b program ile fit edilmiştir; Langmuir (siyah düz çizgi), Freundlich (mavi kesikli çizgi) and MLF (yeşil noktalı çizgi) şeklinde gösterilirken XO-LCFA (●), XO-LCFA APTES (◆), MO-LCFA (▲) ve MO-LCFA APTES (◆) şeklinde gösterilmiştir. Hata çubukları, tekrarlanan en az üç ölçümün standart sapmasını gösterir..... 36
- Şekil 3.11: Adsorpsiyon kinetikleri Matlab® R2019b program ile fit edilmiştir (siyah kesikli çizgi): (a) pseudo-first-order kinetik modeli ve (b) pseudo-second-order

kinetik modeli; MO-LCFA APTES (●), MO-LCFA (●), XO-LCFA APTES (▲) and XO-LCFA (◆) sembolleriyile ifade edilmiştir. Hata çubukları, tekrarlanan en az üç ölçümün standart sapmasını gösterir.	39
Şekil 3.12: MO adsorpsiyonu için LCFA-APTES'in yeniden kullanılabilirliği (adsorpsiyon için pH = 4 ve desorpsiyon için pH=12, T=25°C, t = 5 dk, adsorban miktarı = 10 mg). Hata çubukları, her döngü için en az üç kez tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder.....	41
Şekil 3.13: Silika aerojelin SEM görüntüleri (a-e), TEM görüntüsü (f)	42
Şekil 3.14: Silika aerojelin XRD grafiği	43
Şekil 3.15: Silika aerojelin yüksek çözünürlüklü XPS taraması	44
Şekil 3.16: Silika aerojelin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	45
Şekil 3.17: Silika aerojelin gözenek yarıçapı eğrisi	46
Şekil 3.18: Silika aerojelin TGA eğrisi	47
Şekil 3.19: Silika aerojelin temas açısı.....	47
Şekil 3.20: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerojelin yüksek çözünürlüklü XPS taraması	49
Şekil 3.21: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerojelin temas açısı	49
Şekil 3.22: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerojelin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	50
Şekil 3.23: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerojelin gözenek yarıçapı eğrisi	51
Şekil 3.24: Adsorban miktarının boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, t = 4 dk, T = 25 °C) (a); XO (pH = 4, t = 2 dk, T = 25 °C) (b).....	52
Şekil 3.25: Temas süresinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b).....	53
Şekil 3.26: pH değerinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (t = 4 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (t = 2 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b).....	55
Şekil 3.27: Desorpsiyon için kullanılan farklı ayrıştırıcı ajanların etkisi: MO (t = 4 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (t = 2 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b).....	60
Şekil 3.28: APTES kaplı silika aerojel adsorbanın MO boya ile adsorpsiyon çalışması	61
Şekil 3.29: APTES kaplı silika aerojel adsorbanın tekrar kullanılabilirlik çalışmaları: MO (pH = 4, t = 4 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (pH = 4, t = 2 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b)	62

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Uçucu külün kimyasal içeriği.	16
Çizelge 3.1: Aktifleştirilmiş LCFA ile işlem görmemiş LCFA'in kimyasal içeriği..	23
Çizelge 3.2: İşlem görmemiş LCFA, aktifleştirilmiş LCFA ve LCFA-APTES'in EDX element analizi.	26
Çizelge 3.3: İşlem görmemiş ve yüzeyi işlevselleştirilmiş LCFA'in atomik yüzdeleri.	27
Çizelge 3.4: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, temas süresi ve ortam pH'ının bir fonksiyonu olarak MO boya adsorpsiyonu için LCFA-APTES'in yukarıda bahsedilen adsorbanlar ile performans değerlendirmesi.	33
Çizelge 3.5: LCFA ve LCFA-APTES tarafından uzaklaştırılan MO ve XO'nun adsorpsiyon izoterm parametreleri.	37
Çizelge 3.6: MO ve XO'nun LCFA ve LCFA-APTES üzerindeki adsorpsiyonunun kinetik analiz sonuçları.	38
Çizelge 3.7: MO ve XO'nun LCFA ve LCFA-APTES ile adsorpsiyonunu termodinamik parametreleri.	40
Çizelge 3.8: APTES kaplı silika aerogelin MO ve XO adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.	56
Çizelge 3.9: Çeşitli silika aerogel bazlı adsorbanların adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması	57
Çizelge 3.10: APTES kaplı silika aerogelin MO ve XO adsorpsiyonunun pseudo- first-order ve pseudo-second-order kinetikleri.....	59

KISALTMALAR

AO-7	: Asit Oranj-7 (Acid Orange-7)
APD	: Ortam Basıncında Kurutma (Ambient Pressure Drying)
APTES	: Tri Amino Propil Tri Etoksi Silan (3-Aminopropyltriethoxysilane)
BET	: Branuer-Emmett-Teller
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FD	: Dondurarak Kurutma (Freeze Drying)
HCl	: Hidroklorik Asit (Hydrogen Chloride)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
KK	: Kongo Kırmızısı (Congo Red)
KM	: Kristal Moru (Crystal Violet)
LCFA	: Linyit Kömürü Uçucu Külü (Lignite Coal Fly Ash)
MB	: Metilen Mavisi (Methylene Blue)
MO	: Metil Oranj (Methyl Orange)
MPTMS	: Merkaptopropil Tri Metoksi Silan (3-Mercaptopropyltrimetoxysilane)
MTMS	: Metil Tri Metoksi Silan (Methyltrimetoxysilane)
NaOH	: Sodyum Hidroksit (Sodium Hydroxide)
NH₄OH	: Amonyum Hidroksit (Ammonium Hydroxide)
NY	: Naftol Yeşili (Naphthol Green)
PPM	: Milyonda bir birim (Parts per Million)
RB	: Rodamin B (Rhodamine B)
RLCA	: Rubi Levafix CA (Ruby Levafis CA)
RPM	: Bir dakikada gerçekleştirilen devir sayısı (Revolutions per Minute)
SCD	: Kritik-Üstü Kurutma (Supercritical Drying)
SCI	: Bilim Alıntı Endeksi (Science Citation Index)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu (Transmission Electron Microscopy)
TEOS	: Tetra Etoksi Silan (Tetraethoxysilane)
TGA	: Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetric Analysis)
TMCS	: Tri Metil Kloro Silan (Trimethylchlorosilane)
TMOS	: Tetra Metoksi Silan (Tetramethoxysilane)
UV-Vis	: Mor Ötesi-Görünür Işık Spektroskopisi (Ultraviolet-Visible Spectroscopy)
XO	: Ksilen Oranj (Xylenol Orange)
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	: X-ışını Kırınımı (X-ray Diffraction)
XRF	: X-ışını Floresans Spektroskopisi (X-ray Fluorescent)

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
P_c	Kılcal basınç
γ	Yüzey gerilimi
r_p	Gözenek yarıçapı
V_p	Gözenek hacmi
S_p	Yüzey alanı
q_e	Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
C_o	Başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_e	Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
q_{\max}	Maksimum tek katman adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1})
b	Adsorpsiyondaki enerji değişimi (L mg^{-1})
R_L	Langmuir ayırma faktörü
K_f	Freundlich sabiti (mg g^{-1})
k_1	Pseudo-first-order adsorpsiyon sabiti (dk^{-1})
k_2	Pseudo-second-order adsorpsiyon sabiti ($\text{g mg}^{-1}\text{dk}^{-1}$)
q_t	't' zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
K_{MLF}	Modifiye Langmuir-Freundlich sabiti (L mg^{-1})
q_{mon}	Boya alım kapasitesi (mg g^{-1})
SSE	Kalıntıların karelerinin toplamı
ΔG°	Gibbs' serbest enerjisi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
K_c	Çözeltideki denge sabiti (mg L^{-1})
T	Mutlak sıcaklık (K)
R	Gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)



1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı

Aerogeller icat edildiği zamanlarda ilgi görmemesine rağmen son zamanlarda aerogel üretimi hakkındaki çalışmalar dramatik bir şekilde artış göstermiştir. Farklı çalışma grupları tarafından çeşitli yöntemlerle aerogel malzeme üretimi yapılmaktadır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde mevcut tezin orijinal olmasının yanında üretim maliyetinin de düşürülmesi amaçlanmıştır. Daha önceki çalışmalarda aerogel üretimi için çoğunlukla pahalı öncüller kullanılmaktadır. Buna ek olarak aerogel üretiminin son ve önemli adımlarından olan kurutma işlemi için de kritik-üstü kurutma ve dondurarak kurutma gibi pahalı yöntemlere başvurulmuştur. Bu bilgilerden yola çıkarak tez çalışmasında silika aerogel üretim aşaması ve kurutma aşaması için maliyeti çok düşük prosedürler izlenmiştir. Silika aerogelin öncülü termal güç santrallerinde yan ürün olarak ortaya çıkan uçucu küllerden özütlenmiştir. Uçucu küller kimyasal içeriği sebebiyle doğaya karıştığında canlılığa ve çevreye zarar verirken bir yandan da yüksek oranda silika barındırmasından ötürü geri dönüşümü olan bir malzemedir. Gerek ekosistemi korumak adına bu malzemeyi doğadan uzaklaştırmak gerek de içeriğinde bulunan silika bileşiğinden yararlanmak için aerogel üretimi uçucu kül kullanılarak ortam basıncında kurutma yöntemiyle yapılmıştır. Böylece tez çalışmasının hedefleri doğrultusunda farklı bir öncül kullanılarak orijinal formülasyona sahip silika aerogel başarılı bir şekilde elde edilirken maliyet de büyük oranda azaltılmıştır.

Tez çalışması boyunca başka bir amaç ise akarsulara boşaltılan tekstil boyalarını sudan uzaklaştırıp arıtmaktır. Su kaynaklarına boşaltılan tekstil boyaları alerjenik, mutajenik ve hatta kanserojen etkilere sahiptir. Bu durum başta içme su kaynaklarını ve sularda yaşayan canlıları büyük ölçüde tehdit etmekle beraber tüm canlılığa ve çevreye zarar vermektedir. Başarılı bir şekilde üretilen silika aerogelin yüzeyine tri amino propil tri etoksi silan (APTES) kimyasalı kullanılarak tek basamaklı bir fonksiyonelleştirme işlemi yapılmıştır. Yapılan fonksiyonelleştirme işleminin sonucunda, seçilen iki farklı tekstil boyası (MO ve XO) sudan %100 uzaklaştırılmıştır. Tekstil boyalarını sudan

arıtmak için adsorban olarak üretilen APTES kaplı silika aerojel, boya ları sudan tamamen uzaklaştırmasının yanında tekrar kullanılabilme özelliğine sahiptir.

Mevcut tez çalışmasında, uçucu kül gibi atık bir malzemeden silika özütlenerek silika aerojel üretimi için ucuz öncül elde edilmiştir. Bu öncül kullanılarak maliyeti düşük bir yöntem olan ortam basıncında kurutma ile silika aerojel nihai halini almıştır. Elde edilen silika aerojeler APTES kaplaması yapılarak sudan uzaklaştırılmak istenen tekstil boya larına karşı tutunabilirliği artırılmıştır. Bu işlem sonucunda APTES kaplı silika aerojel adsorban, suyu boyalardan arıtmayı başarmıştır. Önceki çalışmada uçucu küle APTES yüzey modifikasyonu yapılarak MO ve XO tekstil boya ları sudan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. MO boya sudan %98 oranında uzaklaştırılırken XO boya %75 oranında uzaklaştırılmıştır. Buna ek olarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği sağlanamamıştır. Bu tez çalışmasıyla birlikte daha verimli bir adsorban üretilerek MO ve XO boya ların sudan tamamen uzaklaştırılması sağlanmış ve adsorbanın tekrar kullanılabilirliği sayesinde ekonomik ve pratik bir şekilde suyu arıtma çalışması gerçekleştirilmiştir.

1.2. Uçucu Kül

Uçucu kül, kömür/linyit bazlı (LCFA) termal elektrik santrallerinde yan ürün olarak ortaya çıkar. Esas olarak kömürle çalışan enerji tedarik tesislerinde üretilir ve çeşitli mikro ve nano ölçekli bileşenlerden oluşur. Uçucu kül içeriğinde bazı zararlı bileşenler barındırdığından çevre, ekonomi, güvenlik ve halk sağlığı ile ilgili pek çok endişeye yol açmaktadır [1]. Fakat buna ek olarak birçok faydalı bileşenleri de mevcut olup malesef günümüze kadar kullanımları inşaat sektörü ile sınırlı kalmıştır. 2016 yılında dünya çapında yaklaşık 1.143 milyar ton uçucu kül üretilmiştir [2] ve bu sayı her on yılda bir katlanarak artmaktadır. Uçucu külün geri dönüşümü dünya çapında %68-70 civarındadır [2]. Türkiye'de her yıl 13 milyon tondan fazla uçucu kül üretilmekte [3] ve bunun sadece %16,7'si ağırlıklı olarak inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Benzer şekilde, yaklaşık 25 milyon ton uçucu kül kalıntısı, Amerika Birleşik Devletleri'nde [4] çoğunlukla beton ve çimento endüstrisinde faydalı uygulamalara dönüştürülmüştür. Uçucu kül kalıntıları çoğunlukla beton kalitesini iyileştirmek ve karbon ayak izini azaltmak için kullanılmıştır. Son yıllarda uçucu kül, çeşitli kirleticilerin (klor, cıva gibi) ve çevreye zararlı organik bileşiklerin

uzaklaştırılmasında adsorpsiyon özelliğinden dolayı uygun maliyetli bir adsorban olarak kullanılmaya başlanmıştır [5-8].

1.3. Tekstil Boyar Maddeleri

Tekstil atık suları, çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olan bir diğer endüstriyel yan üründür. Büyük hacimlerde nehir ve akarsulara boşaltılırlar. Tekstil endüstrisi atıklarından gelen sentetik boyalar ana kirleticilerdir. Bu boyalar toksik, kanserojen, alerjenik ve mutajenik olup biyolojik bozulmaya karşı oldukça dirençlidirler [9]. Bu boyalar su kaynaklarına boşaltıldığında biyolojik çeşitliliğe ve ekosisteme zarar vermektedir. Bu nedenle su kaynaklarının tekstil boyaları ile kirlenmesi önemli bir çevre sorunu olmuştur. Tekstil boyaları belirgin bir şekilde asidik, bazik, reaktif, tekne, direkt ve dispers boyalar olarak sınıflandırılır. Bu tez kapsamında incelenen boyalar (ksilen oranj (XO) ve metil oranj (MO)) tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan asidik boya sınıfına aittir ve güneş ışığının yayılmasını engelledikleri için sucul ortamı olumsuz yönde etkilemektedir [10].

Pıhtılaşma, flokülasyon, kimyasal oksidasyon, renk giderme, ozonlama, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon dahil olmak üzere bu tehlikeli maddeleri uzaklaştırmak için çeşitli teknikler araştırılmıştır [11-17]. Bu teknikler arasında; basitlikleri, etkinlikleri ve ekonomik uygulanabilirlikleri nedeniyle, boyayı sudan uzaklaştırmak için en yaygın ve etkin yöntem olarak adsorpsiyon mekanizması kullanılmaktadır [18]. Atık sudan boya bazlı maddelerin uzaklaştırılması için çok çeşitli adsorbanlar araştırılmıştır. Aktif karbon, silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), manyetik nanopartiküller (Fe_3O_4 gibi), grafen ve karbon nanotüpler (CNT'ler) adsorban olarak en yaygın kullanılan sentetik örneklerdir [19-24]. Boyaların adsorpsiyonu için taban külü, kömür uçucu külü, pirinç kabuğu külü, küspe külü, tütün sapı külü ve volkanik kül gibi birçok adsorban incelenmiştir [25-29]. Ayrıca, uçucu külün oksit yüzey yapısının çeşitli kimyasal gruplarla kolayca kaplanabilmesi, bu malzemelerin içme suyu arıtımı için umut verici bir adsorban olarak potansiyelini güçlendirmektedir [30-32]. Yüzey modifikasyonu, ilgilenilen adsorbat için yeni aktif adsorpsiyon bölgelerinin eklenmesiyle sonuçlanır.

Günümüzde birçok araştırma grubu yalnızca adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilmesine odaklanmaktadır. Birçok yeni adsorban geliştirilmiş ve %80'den daha yüksek boya adsorpsiyon kapasitesi ile rapor edilmiştir. Bununla birlikte, düşük

maliyetli adsorbanların tasarımı daha çevre dostu koşullarda (örneğin, nötr pH'larda) çalışabilen çok kısa bir adsorpsiyon süresi ve gerçek saha uygulaması için uzun vadeli rejenerasyon kabiliyeti de gereklidir. Bu tez çalışmasının ana motivasyonlarından biri, termal santralin istenmeyen bir yan ürününün ucuz bir mikro/nanoparçacık kaynağı olarak yeniden kullanımını göstermektir. Yüksek yüzey alanından yararlanılarak basit tek aşamalı yüzey modifikasyonu ile bu parçacıkların nasıl yararlı adsorbanlar olabileceği gösterilmeye çalışılmıştır.

1.4. LCFA-APTES

Önceki çalışmada, endüstriyel atık sudan anyonik boyaların uzaklaştırılması için linyit kömürü uçucu külünün (LCFA) basit ve ekonomik tek adımlı bir yüzey modifikasyonu sunulmaktadır. Daha önceki çalışmalarda, organik boyanın uzaklaştırılmasında tarımsal biyokütle bazlı uçucu kül de kullanılmıştır [7]. Bununla birlikte, biyokütle kül kalıntıları, büyük gözenek boyutlarına (20-500 nm) ve gözenek dağılımlarına sahip düzensiz şekilli pul benzeri yapılardan oluşmaktadır. Buradaki külün ana bileşeni olan silika (SiO_2)'nin yanı sıra LCFA'in bileşimi, değişen miktarlarda alüminyum, demir, magnezyum ve silika nanoparçacıklarına dayanmaktadır. APTES, (i) birçok çözücüde kolay çözünebilmesi, (ii) yüzeye kendiliğinden kolayca yerleşebilmesi, (iii) yüksek kimyasal kararlılık ve (iv) adsorpsiyon için uygun amin gruplarının olmasından dolayı seçilmiştir. LCFA-APTES'in adsorpsiyon davranışı, tekstilde yaygın olarak kullanılan iki farklı anyonik boyaya (ksilen oranj (XO) ve metil oranj (MO)) karşı değerlendirilmiş ve işlem görmemiş LCFA ile karşılaştırılmıştır. Adsorban miktarı, temas süresi, çözelti pH'ı, sıcaklık ve boya konsantrasyonu gibi proses parametrelerinin etkileri, her bir adsorbanın maksimum alım kapasitesini bulmak için detaylı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin mekanizması, doğrusal olmayan Langmuir, Freundlich izotermi ve modifiye Langmuir-Freundlich (MLF) modelleri kullanılarak tahmin edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon işlemine bağlı termodinamik ve kinetik parametreler de incelenmiştir. Deneysel verilerin modellere uygulaması için Matlab® R2019b programı kullanılmıştır.

1.5. Sol-Jel, Kriyojel, Kserojel ve Aerojel

i) Sol-Jel: Sol-jel yöntemi 1800 yılların ortalarında Ebelman ve Graham'ın silika jel çalışmasında ortaya atılmıştır. Sol kelimesi, bir sıvı içerisinde kolloit parçacıkların

dağılımını ifade eder. Buradaki kolloit parçacıkların çapı 1-1000 nm arasında değişmektedir. Jel ise mikrometre altı boyutlarda gözenekleri ve ortalama uzunluğu bir mikrometreden daha büyük, polimerik zincirleri olan birbirine bağlı sert bir ağıdır [33].

ii) Kriyojel: Kriyojel yönteminin ortaya çıkışı 1940'lı yıllara dayanmakla birlikte 1980'li yıllara kadar çok ilgi görmemiştir. Kriyojeller, kontrollü polimerizasyonun sıfırın altındaki sıcaklıklarda meydana geldiği ve birbirine bağlı elastik bir ağ ile çevrelenmiş makro gözenekler oluşturan bir hidrojel sınıfı olarak tanımlanabilir [34].

iii) Kserojel: Kserojel metodunda, ıslak jeller geleneksel kurutma yöntemlerine tabi tutulur (basit buharlaşma için sıcaklıkta artış veya basınçta azalma). Bu metotta, gözeneklerin içindeki sıvının yarattığı kılcal basınç nedeniyle, jel ağ yapısı çöker ve jel büyük ölçüde büzülür [35].

iv) Aerojel

Aerojel malzeme, ilk olarak Kistler tarafından 1930'lu yıllarda icat edildi. Kistler, katı mikro yapıya zarar vermeden ıslak jel içindeki sıvı bileşeni hava ile değiştirdiği için ona "aerojel" (hava + jel) adını verdi. Bu yeni malzeme sıradışı özellikler sergilemesine rağmen 1970'li yıllara kadar ilgi görmemiştir. Bu yıllardan sonra aerojel araştırmaları giderek daha çok ilgi görür hale geldi. 2012 yılı sonu itibariyle Bilim Alıntısı Endeksi'ne (SCI) göre, konu olarak "aerojel" anahtar kelimesi ile arama yapan 3612 adet makale kaydedilmiştir [36]. Aerojellerin sıradışı özellikleri arasında:

- Çok yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip olması ($500-1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- Yüksek gözeneklilik (%80- 99.8)
- Düşük yoğunluk ($\sim 0.003 \text{ g cm}^{-3}$)
- Düşük termal iletkenlik ($0.005 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
- Düşük dielektrik sabiti ($k = 1.0- 2.0$)
- Düşük refraktif indeks (~ 1.05) yer almaktadır [37].

Aerojel malzemeler temel olarak üç farklı kurutma tekniği ile üretilirler. Bunlar; hava basıncında kurutma (APD), dondurarak kurutma (FD) ve kritik-üstü kurutma teknikleridir (SCD). Aerojeller, termal yalıtımda, elektronik parçalarda, mimaride,

tıpta, uzay-havacılıkta ve su arıtımında olmak üzere çeşitli kullanım alanlarına sahiptir [38].

1.6. Aerojel Türleri

Aerojeller başlangıç malzemelerine göre çeşitlilik gösterirler:

- İnorganik aerojeller:
 - Silika aerojeller; öncül olarak çoğunlukla sodyum silikat, tetra metoksi silan (TMOS) ve tetra etoksi silan (TEOS) kullanılır.
 - Metal oksit aerojeller; öncül olarak sıklıkla titanya (TiO_2), zirkonya (ZrO_2), ve alumina (Al_2O_3) kullanılır.
- Organik aerojeller:
 - Resorsinol formaldehit (RF)
 - Melamin formaldehit (MF)'dir [39].

1.7. Aerojel Uygulamaları

Aerojeller sahip oldukları üstün özellikleriyle geniş yelpazede kullanım alanlarına sahiptir:

- Termal iletkenliklerinin çok düşük olması sebebiyle; uzay araçlarında, döküm kalıplarında, borularda, kriyojenik tanklarda, binalarda ve çeşitli soğutucularda yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar.
- Gözenek sayısının fazla olması ve yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklı olarak; katalizlerde, adsorbanlarda, sensörlerde, yakıt depolarında ve X-ışını lazerlerinde kullanılırlar.
- Düşük refraktif indekse sahip oldukları ve transparan olmalarından dolayı; Cherenkov detektörlerinde ve çeşitli optik parçalarda kullanılmaktadır.
- Çok hafif ve esnek oldukları için; enerji absorplamada ve süper-hızlı parçacık tutucularında kullanılmaktadır.

- Düşük dielektrik sabitine sahip olmaları ve yüzey alanlarının çok geniş olmasından dolayı; kapasitörlerde, vakum elektrotları için ara parçalarda ve vakumlu ekran ara parçalarında kullanılmaktadır.
- Ayrıca düşük ses hızlarında akustik yalıtım sağlamak için kullanılmaktadır [40].

1.8. Aerojel Üretme Teknikleri

Aerojel üretme prosesi sol-jel polimerizasyonu ve ardından kurutma ile tamamlanır. Sol-jel polimerizasyonunda, sol (bir sıvı içinde dağılmış katı nanoparçacıklar) jel (sıvı boyunca uzanan sürekli üç boyutlu ağ) yapısını oluşturmak üzere bir araya toplanır. Sol'daki sürekli faz bir sıvı ve içinde dağılan nanoparçacıklar bir katı fazdır. Jel, nanoparçacıkların sıvı ortam boyunca dağılmış katı bir ağ oluşturduğu, ıslak katı benzeri bir malzemedir. Sıvı, herhangi bir kurutma tekniği kullanılarak çapraz bağlı ağ çerçevesine zarar vermeden uzaklaştırıldığında, aerojel adı verilen katı gözenekli bir yapı oluşturulur. Özetlemek gerekirse, aerojeller jelin sıvısı uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan katı bir iskelet yapısıdır.

Aerojel malzeme üretiminde en önemli aşama, sıvı çözücüyü ıslak jelden uzaklaştırmaktır. Islak jelden çözücünün uzaklaştırılmasına kurutma denir. Kurutma sırasında jelin yüzey gerilimi, sıcaklık ve basınç gibi faktörler önemli rol oynar. Ancak geleneksel kurutma sırasında sıvı-buhar ara yüzeyindeki yüzey gerilimi, büyük kılcal kuvvetlere sebep olduğundan nanoyapıların direnmesi zordur. Bu kılcal kuvvetler, jellerin kurudukça kırılmasına ve büzülmesine neden olur. Gözenek içindeki sıvının menisküsünün uyguladığı kılcal kuvvetler ve üç boyutlu ağ yapısındaki büyük büzülmenin uyguladığı basınç farkı, ağ yapısının çökmesinin ana nedenleridir. Kurutma aşamasında büyük rol oynayan kılcal basınç (P_c) Denklem 1.1 ve 1.2 ile verilmiştir:

$$P_c = 2\gamma\cos\theta/r_p \quad (1.1)$$

Bu denklemde γ gözenekteki sıvının yüzey gerilimini verirken, r_p gözenek yarıçapını vermektedir.

$$r_p = 2V_p/S_p \quad (1.2)$$

Burada ise V_p gözenek hacmini verirken, S_p yüzey alanını vermektedir.

Kılcal yarıçap küçüldükçe sıvı yükselir ve hidrostatik basınç artar. Jeldeki gözenek çapları nanometre mertebesinde olduğu için sıvı çok yüksek bir hidrostatik basınç uygulayacaktır. Gözeneklerdeki sıvı buharlaştıkça gözeneklerdeki menisküs ve yüzey gerilimi kuvvetleri, parçacıkları birbirine çekmeye çalışır. Bu birleşik kuvvetler gözenekleri daraltmaya ve yapıyı küçültmeye sebep olur. Bu nedenle, kurutma sırasında çapı çok küçük gözenekli jeller çatlamaya ve büzülmeğe yatkındır.

Bahsedilen sorunun çözümü, buhar-sıvı sınırını geçmeyi atlamaktır. Böylece kılcal kuvvetleri etkisi en aza indirgenecektir. Bu durumu göz önüne alarak sıvıyı uzaklaştırmak için başka yöntemlerin bulunması gerekmektedir. Bu bağlamda, kurutma adımı sırasındaki ana zorluk, nano gözenekli yapıyı çökertmeden sıvı çözücüyü jelden uzaklaştırmak ve böylece jelin kururken büzülmesini ve çatlamasını önlemektir. Bu nedenle kurutma yöntemi, nihai ürünün yapısını belirler ve gözenekli ağın korunmasında çok önemlidir. Aerojel üretilirken genellikle üç farklı yöntem kullanılır; kritik-üstü kurutma (SCD), dondurarak kurutma (FD) ve oda basıncında kurutmadır (APD).

1.8.1. Kritik-üstü kurutma (SCD)

Kritik-üstü kurutma, aerogeller için yaygın olarak kullanılan kurutma tekniğidir. Bu teknik ilk olarak 1930'larda Kistler tarafından bir otoklavda kritik-üstü akışkan olarak etil alkol kullanarak jel yapısını bozmadan jel içindeki sıvıyı hava ile başarılı bir şekilde değiştirdiğinde tanıtıldı. Kritik-üstü kurutmada, yüksek sıcaklık ve basınçta çözücü sıvı-buhar faz sınırını geçmeden kritik-üstü bölgeden geçerek sıvıdan gaza dönüşür. Bu yöntem, sıvı-buhar arayüzünü geçmeden çözücüyü kritik-üstü noktasının üzerine çıkararak aerogel oluşturmayı başarır. Böylece çözücü sıvı-buhar ara yüzeyinden geçmediği için yüzey geriliminden kaynaklanan kılcal kuvvet sorunu ortaya çıkmaz. Kurutma sırasında çatlama ve büzülme olmadan orijinal jel yapısını korunmuş olur.

- Avantajları:
 - Çatlama ve büzülme olmadığı için dokusal yapısı korunur.
 - Aerojel yüksek gözenekliliğe sahip olur.

- Dezavantajları:
 - Maliyeti yüksektir.

1.8.2. Dondurarak kurutma (FD)

Dondurarak kurutma, liyofilizasyon veya kriyodesikasyon olarak da bilinir. Dondurarak kurutma tekniği 1906 yılında Arsène d' Arsonval ve F. Bordas tarafından icat edilmiştir. İlaç, biyoteknoloji, tarım ve gıda endüstrilerinde malzemelerin korunmasında kullanılan önemli bir tekniktir. Dondurarak kurutmada, ıslak jel dondurulur ve jel ağının gözeneklerindeki donmuş çözücü vakum altında sıvı fazdan geçmeden doğrudan katıdan buhar fazına süblimasyon yoluyla çıkarılır. Kalan donmamış su desorpsiyon ile uzaklaştırılır. Kritik-üstü kurutma tekniğinde olduğu gibi bu teknikte de sıvı-buhar faz sınırının geçişini önlediği için çatlak ve büzülme olmadan arojel malzeme üretilebilir.

- Avantajları:
 - Kritik-üstü kurutma tekniğine göre nispeten maliyeti daha düşük olduğundan çatlak ve büzülme olmaksızın arojel üretmek için iyi bir alternatiftir.
 - Üretilen arojelin gözenekliliği ortam basıncında kurutma tekniğine kıyasla yüksektir.
- Dezavantajları:
 - İşlem çok zaman almaktadır.
 - Yüksek enerji tüketimine yol açar.

1.8.3. Ortam basıncında kurutma (APD)

Ortam basıncında kurutma, büyük ölçekli arojel üretimi için kolayca sanayileştirilebildiğinden ilgi görmeye başlamıştır. Ortam basıncında kurutma tekniği kendi adıyla tanımlanır, yani ıslak jel ortam basıncında kurutulur. Ancak bu teknik, ıslak jelin yapıyı güçlendirmek için uzun solvent değişim işlemlerinden geçmesini gerektirir. Kritik-üstü kurutma ve dondurarak kurutma işlemlerine göre daha ucuz bir alternatif olduğundan tercih edilmektedir. Bu teknik, jeli kurutma işlemi sırasında kılcal kuvvetlere dayanacak şekilde daha esnek hale getirmeye yardımcı olur. Bu sebeple ıslak jel, temas açısını değiştirmek ve ağı güçlendirmek için önce kimyasal

olarak değiştirilir. Jel ağı, kurutma stresleri altında sıkıştırıldığında yoğunlaşma reaksiyonlarından sonra yeni kimyasal bağların oluşumunu önlemek için jel içindeki gözenek yüzeyleri pasifleştirilir. Ortam basıncında kurutma yönteminde, solvent buharlaştırılarak gözeneklerden uzaklaştırılır. Sıvı haldeki çözücü, kaynama noktasının üzerinde ısıtılarak gaz haline dönüştürülür. Burada kurutma, sıvı-buhar arayüzü boyunca gerçekleştirilir. Kurutma başladığında numunede üç solvent fazı bir arada bulunur; katı gözeneklerdeki sıvı faz, sıvı-gaz faz geçiş rejimi ve gaz fazı. Sıvı faz tamamen gaz faza dönüştüğünde kurutma tamamlanmış olur. Aerojel, artık kılcal gerilimlere maruz kalmadığından, solvent buharlaştırma işleminin sonunda geri yaylanma etkisiyle ıslak boyutuna dönebilir.

- Avantajları:
 - Maliyeti çok düşüktür.
 - Ucuz bir teknik olduğu için endüstride kullanımı daha yaygındır.
 - Basit proses adımları içerir.
- Dezavantajları:
 - Islak jellerden çözücü buharlaştığında gözeneklerde çok yüksek bir kılcal basınç oluşur. Bu basınç ise çatlamalara ve büzülmelere neden olur.
 - Kritik-üstü kurutma ve dondurarak kurutma tekniklerine göre daha az gözenekliliğe sahip arojeller üretilir [41, 42].

1.9. Silika Aerojel

Silika arojel, farklı çalışma grupları tarafından tetra etoksi silan (TEOS) [43], tetra metoksi silan (TMOS) ile merkaptopropil tri metoksi silan (MPTMS) [44] ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) [45] gibi çeşitli öncül madde kullanılarak üretilmiştir. Rao ve diğ. [46] esnekliği yüksek ve süper-hidrofobik silika arojel elde etmeye çalışmışlardır. Bu çalışma için öncül olarak metil tri metoksi silan (MTMS) kullanmışlardır. Aerojel üretimi iki aşamada gerçekleşmiştir. İlk olarak sol-jel prosesini, MTMS:metil alkol:H₂O karışımını hacimsel olarak 1:35:8 oranında kullanarak uygulamışlardır. İkinci adımda ise kurutma işlemi olarak kritik-üstü kurutma tekniğini tercih

etmişlerdir. Aerojel üretiminin tamamlanmasının ardından yapılan analizlerde varılan sonuçlar:

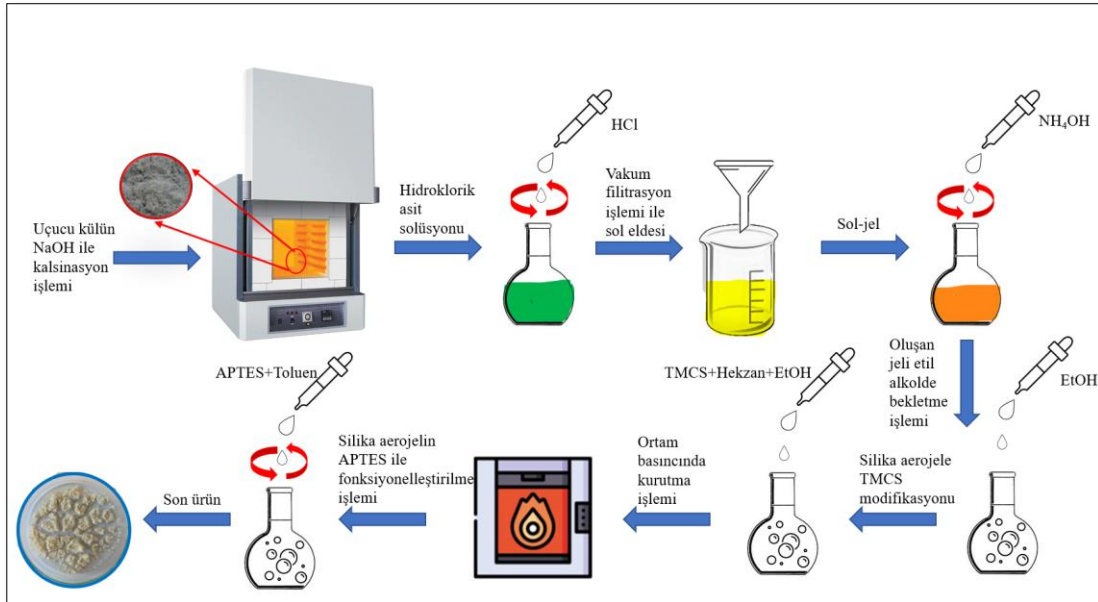
- Young modülüs $14.11 \cdot 10^4 \text{ N m}^{-2}$ 'den $3.43 \cdot 10^4 \text{ N m}^{-2}$ 'ye düşmüştür. Böylece malzeme kırılğan yapıdan daha esnek bir yapıya ulaşmıştır.
- Temas açısı 164° bulunarak istenilen süper-hidrofik yapıya ulaşılmıştır.
- Elde edilen süper-hidrofobik silika aerojel 530 K sıcaklığına kadar termal kararlılığını korumuştur [46].

Silika aerojel üretmek için öncül olarak MTMS kullanan başka bir çalışma Yun ve diğ. [47] tarafından gerçekleştirilmiştir. Aerojeli üretmek için ilk olarak yağ içinde su (W/O) emülsiyon yöntemi kullanılmıştır. Devamında ise ortam basıncında kurutma (APD) tekniği ile aerojel son halini almıştır. Bu çalışmada yapılan analizlerde şu sonuçlara varılmıştır:

- Spesifik yüzey alanı $853 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bulunmuştur.
- Gözenek boyut dağılımı $2-45 \text{ nm}$ arası değişmekte olup ortalama gözenek boyutu 16 nm olarak ölçülmüştür.
- Üretilen silika aerojel süper-hidrofobik olup temas açısı 172° dir.
- Yüzey alanının fazla olmasından yararlanılarak sık kullanılan bazı organik sıvıları ve yağları adsorbe etme kapasitesi yüksektir. Adsorpsiyon için üretilen aerojel 5-11 kez tekrar kullanılabilme özelliğine sahiptir. Adsorbe edilmek istenen organik sıvı ve yağlar; n-hekzan, siklo-hekzan, n-oktan, metil alkol, etil alkol, propanol, toluen, ksilen, kerosen ve benzindir [47].

Son zamanlarda, silika aerojel üretmek için TEOS, TMOS, MPTMS, MTMS ve sodyum silikat gibi pahalı öncüllerin yerine alabilecek yeni alternatifler ortaya atılmıştır. Hu ve diğ. [48] silika aerojel üretimi için ham madde olarak kaolin kullanmışlardır. Kaolinin içindeki silika bileşimini özütleyerek ortam basıncında kurutma yöntemiyle spesifik yüzey alanı $465.03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan aerojel üretmeyi başarmışlardır. Başka bir çalışmada Tang ve Wang [49] pirinç çeltiği külünün içinde bulunan silika bileşimini özütleyerek silika aerojel üretmişlerdir. Aerojeli üretmek için ilk olarak sol-jel yöntemini kullanmışlar ve ardından kritik-üstü kurutma yöntemiyle de kurutma işlemini tamamlamışlardır. Elde edilen aerojel, $597.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahip olup gözenek çapı $10 - 60 \text{ nm}$ arası değişmektedir.

Bu tez çalışmasında, silika aerojel üretebilmek için uçucu küller geri dönüştürülerek kullanılmıştır. Uçucu küller Çizelge 2.1’de verildiği üzere silika bileşiği (SiO_2) yönünden zengindir. Bu durum, gerek karbon ayak izinin azaltılmasına katkıda bulunurken gerek maliyeti düşük bir silika aerojel üretilmesini sağlayacaktır. Bu çalışma için literatür taraması yapıldığında Shen ve diğ. [50], Zhu ve diğ. [51], Wu ve diğ. [52], Cheng ve diğ. [53] ve Shi ve diğ. [54] gibi farklı grupların da silika aerojel üretmek için uçucu kül kullandıkları görülmüştür. Ayrıca literatürde bulunan bu çalışmalar, mevcut tez çalışmasında seçilen bir kurutma tekniği olan ortam basıncında kurutma tekniğini tercih etmişlerdir. Daha önceki çalışmalardan yararlanılarak özgün bir formülasyon ile uçucu külden silika aerojel başarılı bir şekilde üretilmiş ve üretim şeması Şekil 1.1’de gösterilmiştir. İlk olarak, kalsinasyon işlemi ile uçucu külün içindeki silika bileşiği özütlenerek aerojel için ucuz bir öncül oluşturulmuştur. Oluşturulan öncül kullanılarak sol-jel yöntemiyle aerojel üretme adımına geçilmiştir. Ardından, silika aerojеле hidrofobik bir özellik kazandırmak için tri metil kloro silan (TMCS) ile modifikasyon yapılmıştır. Son olarak, ortam basıncında kurutma tekniği ile silika aerojel üretimi nihai halini almıştır. Toz formunda üretilen silika aerojel $810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahiptir. Gözenek yarıçapı $10 - 90 \text{ \AA}$ arasında değişmekte olup ortalama yarıçap ise 17.3 \AA ’dir.



Şekil 1.1: Uçucu kül kullanılarak üretilen silika aerojelin üretim şeması

Silika aerojel üretmenin yanında, başka bir amacımız olan anyonik tekstil boyalarını sudan uzaklaştırmak için aerojel amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiştir. Bu işlem

için tri amino propil tri etoksi silan (APTES) kimyasalı kullanılmıştır. Literatürde benzer çalışmaların mevcut olup olmadığı araştırıldığında, uçucu külden elde edilen silika aerojele APTES modifikasyonu yapılan çok az çalışmanın olduğu görülmüştür. Silika aerojele APTES modifikasyonun yapıldığı çalışmaların büyük çoğunluğunda aerjel üretmek için hazır ve pahalı öncüllerin kullanıldığı saptanmıştır [55-60]. APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerjel zararlı tekstil boyalarını sudan uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Bu sebeple seçilen iki adet tekstil boyası (MO ve XO) belli bir konsantrasyonda hazırlanarak optimize edilen adsorban miktarı, temas süresi ve pH değerlerinde adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Adsorpsiyon işleminin mekanik doğası, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak tahmin edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon prosesi ile ilgili kinetik parametreler pseudo-first-order ve pseudo-second-order modelleri ile değerlendirilmiştir. Bunlara ek olarak adsorbanın tekrar kullanılabilirliği üzerinde çalışılmıştır.



2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında deneylerde kullanılan kimyasallar; Uçucu kül Türkiye menşeli bir Termal Enerji Santrallerinden alınmıştır. Alınan uçucu külün kimyasal içeriği Çizelge 2.1’de verilmiştir. Tri metil kloro silan (TMCS, %98), tri amino propil tri etoksi silan (APTES, %98), hekzan (%95), sodyum hidroksit (NaOH, %99), hidroklorik asit (HCl, %37), toluen (%99.9), amonyum hidroksit (NH₄OH, %25), etil alkol (EtOH, %99.9), fosforik asit (H₃PO₄, > %85), metil oranj (MO) ve ksilen oranj (XO) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

2.2. Uçucu Külün (LCFA) Aktifleştirilmesi

LCFA (100 g), nemi uzaklaştırmak için gece boyunca bir vakum fırınında 110°C’de kurutuldu. Daha sonra LCFA, suda çözünür safsızlıkları gidermek için üç kez 50 °C’de 400 rpm’de distile su ile yıkandı. Her yıkama işleminden sonra karışım Whatman filtre kağıdından (12-25 µm) süzüldü. Daha sonra yıkanmış LCFA, 120 °C’de vakum fırınında 3 saat kurutuldu. LCFA’nın aktivasyonu, fosforik asit (H₃PO₄ > %85) içine daldırılıp 1 saat süreyle karıştırılarak (50 °C, 600 rpm) ve daha sonra süzüntü nötrale edilene kadar birkaç kez distile su ile yıkanarak sağlandı. Son olarak, süspansiyon santrifüj işlemine tabi tutuldu (20 dakika, 6000 rpm) ve 40 dakika boyunca fırında 100 °C’de kurutuldu. Aktive edilmiş LCFA daha sonra yüzey karakterizasyon analizine tabi tutuldu.

2.3. LCFA’in Amin Grubu İle Fonksiyonelleştirilmesi

Aktivasyon işleminden sonra APTES ile fonksiyonelleştirilmek istenen linyit kömürü uçucu külü (LCFA-APTES) literatüre göre hazırlanmıştır [61]. LCFA (1.0 g), 0.04 mol (9.36 mL) APTES ve kuru toluen (100 mL)’den hazırlanan karışım oda sıcaklığında 16 saat boyunca refluksa alındı. Fonksiyonelleşme işlemi tamamlanan ürün toluen ile yıkanarak 20 dakika boyunca 4000 rpm’de santrifüj edildi. Ardından, 18 saat boyunca fırında 110 °C’de kurutuldu.

2.4. Silika Aerojel Üretimi İçin Uçucu Külün Sodyum Hidroksit ile Kalsinasyonu

Bu çalışmada uçucu kül kullanılarak silika-aerojel (SiO_2 -aerojel) malzeme üretilmiştir. Kullanılan uçucu külün kimyasal bileşimi önceki çalışmada için de X- ışını floresans spektroskopisi (XRF) ile belirlenmiş olup Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Uçucu külün kimyasal içeriği.

Bileşiklerin İsimleri	Ağırlıkça Yüzdeleri (%)
SiO_2	53.193
Al_2O_3	27.860
Fe_2O_3	7.018
K_2O	4.500
MgO	2.068
CaO	1.818
TiO_2	1.232

Kalsinasyon işlemi uçucu kül içerisinde bulunan nemi uzaklaştırmak ve silika bileşimini özütlemek için yapılmaktadır. Bu işlem için:

- 1) Eşit kütlelerde alınan uçucu kül ile NaOH kroze içinde karıştırılmıştır. Uçucu kül karıştırılmadan önce eleme işlemi yapılarak içindeki topaklanmalardan arındırılmıştır.
- 2) Oluşturulan karışım bir saat boyunca $350\text{ }^\circ\text{C}$ ’de kül fırınında kalsinasyon işlemine bırakılmıştır.
- 3) Kalsine karışım sıcaklığın etkisiyle kayalaşmış bir görüntü oluşturmuştur. Bu sebeple karışım havanda öğütülerek toz formuna getirilmiştir.

2.5. Sol-Jel

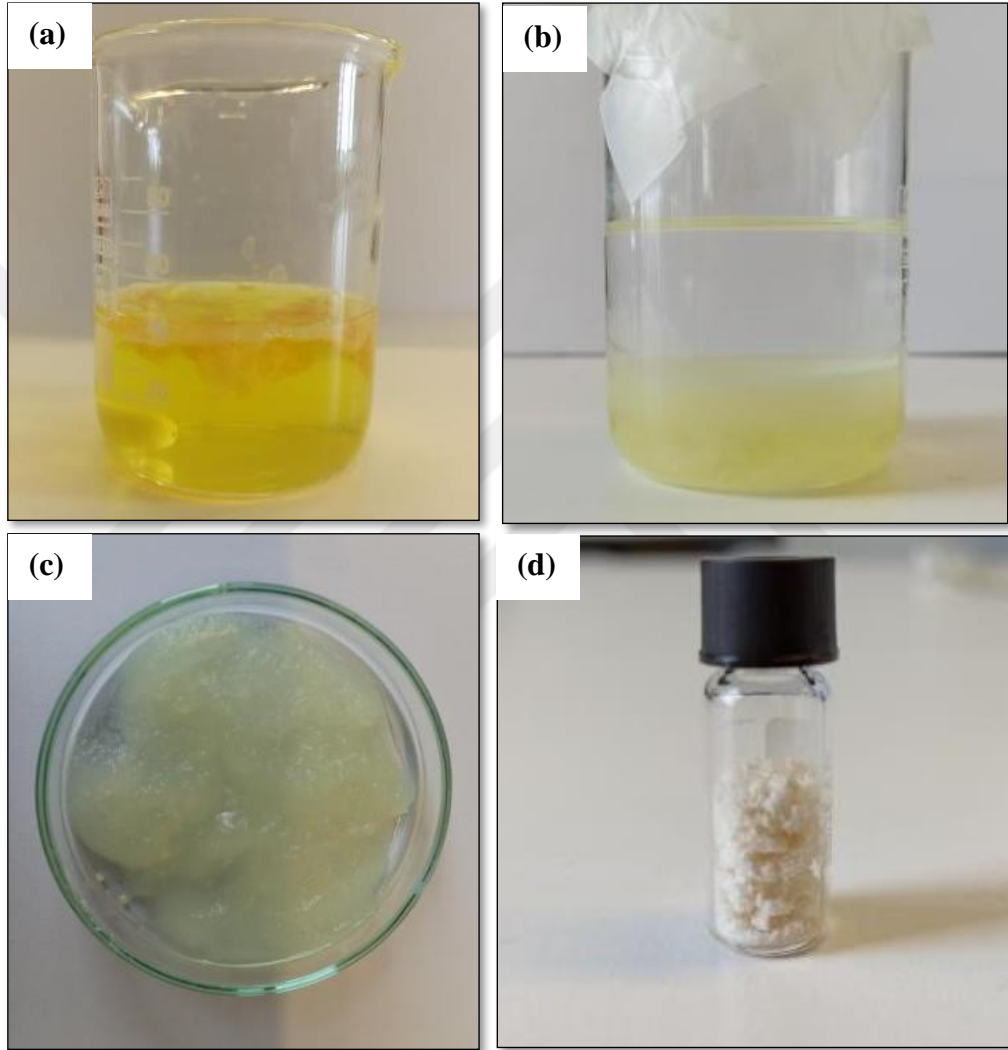
Kalsine işlemi sonrası;

- 1) Elde edilen toz karışım, 50 ml 3 M’lık HCl’den hazırlanan solüsyona eklenmiştir
- 2) Oluşturulan solüsyon 5-10 dakika 400 rpm’de karıştırılıp devamında vakumlu filtrasyon yapılmıştır. Filtrasyon sonucu jel oluşturmak üzere süspansiyon elde edilmiştir.

2.6. Silika Aerojelin Oluşturulması

Elde edilen süspansiyonun pH değeri;

- 1) Amonyum hidroksit yardımı ile 3'e getirilmiştir. pH 3'e getirilirken yavaş yavaş jelleşmenin başladığı Şekil 2.1a'da gsterilmiştir.
- 2) pH değeri 3'e getirildiği zaman jelleşme tamamlandı.



Şekil 2.1: Oluşan jelleşmenin gsterntüsü (a), yzey modifikasyonu iin heksan:TMCS:etil alkol karışımında bekletilen jelin gsterntüsü (b), yzey modifikasyonu tamamlandıktan sonra oluşan jelin gsterntüsü (c), rtelen silika aerojelin nihai gsterntüsü (d)

- 3) Jelleşmenin daha da yoğunlaşması iin 2 saat boyunca 80 °C'de hareketsiz bir Şekilde bırakıldı.

- 4) Bu 2 saatin sonunda jelde 3 boyutlu ağ yapısının oluşabilmesi için 3-4 saat boyunca 50 °C'de ısıtılmaya devam edildi.
 - 5) 3 boyutlu yapının oluşması için gerekli süre tamamlandıktan sonra oluşan jel yapısı solvent değişimi için 50 °C'de 24 saat boyunca saf etil alkolde bekletildi.
 - 6) 24 saatin sonunda jel yüzey modifikasyonu için hazır hale gelmiş oldu. Yüzey modifikasyonunda 8:2:2 hacimsel oranında hekzan:TMCS:etil alkol alınarak bir karışım oluşturuldu. Oluşan karışımda jel Şekil 2.1b'de görüldüğü gibi 24 saat boyunca oda sıcaklığında hareketsiz bir şekilde bekletildi.
 - 7) Yüzey modifikasyonu tamamlanan jel, hekzan ile yıkanarak filtre edildi. Şekil 2.1c'de verildiği gibi beyaz bir jel yapısı oluştu.
 - 8) Filtre edildikten sonra fazla solventin uzaklaşması için bir süre çeker ocakta bekletildi.
 - 9) Solvent uzaklaştırıldıktan sonra kurutma için önce 2 saat 100 °C'de devamında ise 2 saat 200 °C'de vakumlu fırında tutuldu.
- Son olarak kurutma işlemi tamamlandıktan sonra Şekil 2.1d'de görüldüğü üzere toz şeklinde aerojel malzeme elde edilmiş oldu.

2.7. Elde Edilen Silika Aerojelin Amin Grubu ile Fonksiyonelleştirilmesi

Elde edilen aerojel malzemenin yüzeyi, içerisinde amin grubu olan APTES (3-aminopropiltrioksilan) ile kaplanmak üzere şu şekilde hazırlandı:

- 1) 0.2 g aerojel malzeme tartılarak alınmıştır.
- 2) 20 ml toluen ile 0.008 mol APTES içeren karışıma aerojel eklenerek 16 saat boyunca refluks edilerek karıştırılmıştır.
- 3) 16 saatin sonunda alınan karışım toluen ile yıkanarak 20 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir.
- 4) Santrifüjden alınan APTES kaplı aerojel malzeme petri kabına konarak 110 °C'de 18 saat boyunca vakumlu fırında kurulmaya bırakılmıştır.

2.8. Karakterizasyon Yöntemleri

2.8.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)

Silika aerogel üretmek için kullanılan uçucu külün kimyasal içeriği Rigaku model ZSX Primus II XRF cihazı tarafından analiz edilmiştir.

2.8.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Silika aerogelin ve APTES kaplı silika aerogelin yüzeyindeki kimyasal modifikasyonların tespiti için yüzey taraması ve yüksek çözünürlüklü element bileşimi incelenmiştir. Bu analiz için Thermo Scientific K-Alpha kullanılmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi Mg K α (1253.6 eV) kaynağında 300 W ve 117.40 eV enerjili olarak çalıştırılmıştır.

2.8.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Üretilen aerogelin morfolojisini ve yüzeyi görüntülemek amacı ile yapılmıştır. Bu analiz Quanta 400 FEG taramalı elektron mikroskopu ile gerçekleştirilmiştir. Uçucu külün SEM görüntüleri ve EDX analizi Oxford EDX dedektörüyle donatılmış bir Zeiss Evo 50 taramalı elektron mikroskopu kullanılarak elde edildi.

2.8.4. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)

Oluşan 3 boyutlu ağ yapısını ve yüksek miktardaki gözenekli yapıya görüntülemek amacı ile yapılmıştır. Bu analiz için FEI Tecnai G2 F20 kullanılarak 200 kV hızlandırıcı voltaj kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.8.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Hem aerogelin hem de APTES kaplı aerogelin yüzey alanını ve gözenek boyutunu belirlemek için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (T = 77 K) Nova 1000e BET cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanı, çeşitli kısmi basınçlarda adsorbe edilen N₂ gazı miktarına dayalı olarak ölçülmüştür (beş nokta 0.1 < p/p₀ < 0.2)

2.8.6. X-ışını kırınımı (XRD)

Silika aerogel malzemenin faz ve kimyasal bileşimini belirlemek için Malvern Panalytical X'Pert Pro Multi-Purpose Diffractometer XRD cihazı kullanılmıştır. X-ışını kaynağı, Cu K α anotlu ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$) seramik bir X-ışını tüpüdür. X-ışını tüpü 45 kV ve 40 mA'de çalıştırılmıştır.

2.8.7. Temas açısı (Contact Angle)

Silika aerogelin ve APTES kaplı silika aerogelin hidrofobik özelliği Attension by KSV Instruments cihazı ile belirlenmiştir. Ölçüm için 'durağan damla' metodu kullanılmıştır.

2.8.8. Mor ötesi-görünür ışık spektroskopisi (UV-Vis)

APTES kaplı aerogel adsorbanın MO ve XO boya larını sudan uzaklaştırma miktarını incelemek için Hitachi U-5100 UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır. Spektroskopide, MO boyanın 470 nm dalga boyunda ışığı absorpladığı belirlenmiş ve 470 nm'deki zirvenin maksimumda verdiği değer esas alınmıştır. Boya tutma kapasitesi, adsorpsiyonlardaki zirve maksimum değerlerindeki değişim ile hesaplanır. XO boya için ise bu hesaplama 440 nm dalga boyunda yapılmıştır.

2.8.9. Termogravimetrik analiz (TGA)

Aerogelin termal kararlılığını ve organik tabakanın olup-olmadığını incelemek için Q500 V20.13 Build 39 TGA cihazı kullanılmıştır. Analiz azot ortamında oda sıcaklığından başlanarak 10 °C/dk artışla 900 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

2.9. Adsorpsiyon Çalışmaları

APTES kaplı aerogelin MO ve XO boya larını tutma kapasitesi farklı miktarlardaki adsorbanlarla denenmiştir. Farklı miktarlardaki adsorbanlara (0.5- 2 mg) 10 ml'lik 15 ppm konsantrasyonuna sahip boyalı solüsyonlar eklenerek karıştırılmıştır. Bu karıştırma işlemi oda sıcaklığında optimize edilen temas süresinde ve pH değerinde yapılmıştır. Bu optimize edilen değerlerde MO boyası için temas süresi 4 dk ve pH değeri 4 iken, XO boyası için temas süresi 2 dk ve pH değeri yine 4 olarak belirlenmiştir. Karıştırma işleminin devamında santrifüj yapılarak adsorban çöktürülmüştür. Bu sayede süzüntü alınarak adsorpsiyonu belirlemek için UV-Vis spektroskopisinde incelenmiştir.

Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg g⁻¹)'nin hesaplanması Denklem 2.1 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (2.1)$$

Bu denklemde q_e (mg g^{-1}) dengedeki adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine denk gelmektedir. C_0 (mg g^{-1}) hazırlanan boyalı solüsyonun başlangıç konsantrasyonunu temsil ederken C_e dengedeki konsantrasyonunu temsil etmektedir. Boyalı solüsyonun hacmi V (L) ile gösterilirken kullanılan adsorbanın miktarı W (g) ile gösterilmiştir.





3. TARTIŞMA

3.1. LCFA'in ve LCFA-APTES'in Analizlerinin İncelenmesi

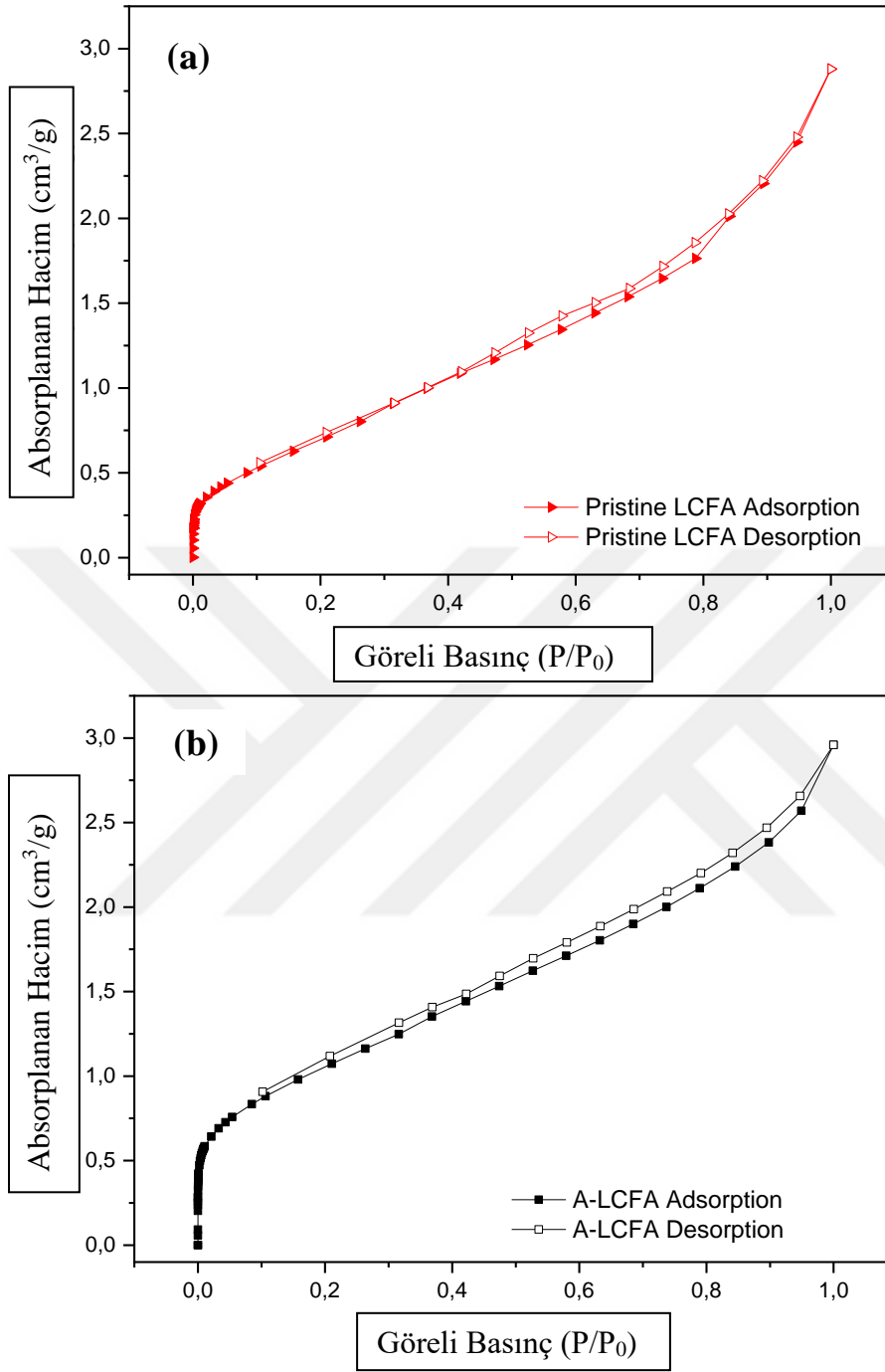
3.1.1. LCFA'in ve LCFA-APTES'in kimyasal ve yapısal analizleri

Uçucu külün (LCFA) kimyasal bileşimi, yüzey aktivasyonundan önce ve sonra XRF ile analiz edilmiştir (Çizelge 3.1). Aktifleştirilmiş uçucu kül, işlem görmemiş uçucu kül ile karşılaştırıldığında biraz daha yüksek SiO₂'ye sahiptir.

Çizelge 3.1: Aktifleştirilmiş LCFA ile işlem görmemiş LCFA'in kimyasal içeriği.

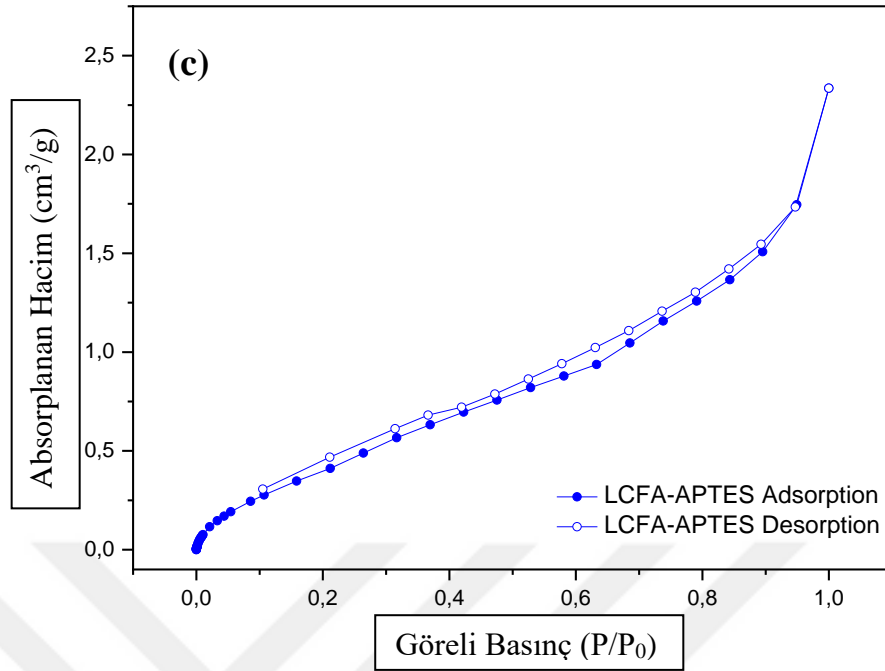
Bileşiklerin İsimleri	İşlem Görmemiş LCFA (%)	Yıkanmış LCFA (%)	Aktifleştirilmiş LCFA (%)
SiO ₂	53.193	53.571	55.301
Al ₂ O ₃	27.860	28.377	27.612
Fe ₂ O ₃	7.018	6.400	6.161
K ₂ O	4.500	5.347	5.113
MgO	2.068	1.925	2.057
CaO	1.818	1.914	1.885
TiO ₂	1.232	1.412	1.331

BET analizi ile işlem görmemiş LCFA ve LCFA-APTES'in spesifik yüzey alanı ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.1 ile gösterilir.



Şekil 3.1: Uçucu külün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c)

IUPAC sınıflandırmasına göre [62], tüm numuneler, düşük bağıl basınçlarda (yıkılmış uçucu kül hariç) tamamen kapanmayan TİP H3 histerezisi ve TİP IV adsorpsiyon izotermi sunar. Bu, uçucu küllerin mezogözenekli özelliklere sahip olduğunu gösterir. Mezogözeneklerdeki kılcak yoğunlaşmanın neden olduğu H3 tipi histerezis eğrisi, yarık şekilli boşluklara sahip mezogözeneklerin oluşumunu gösterir.

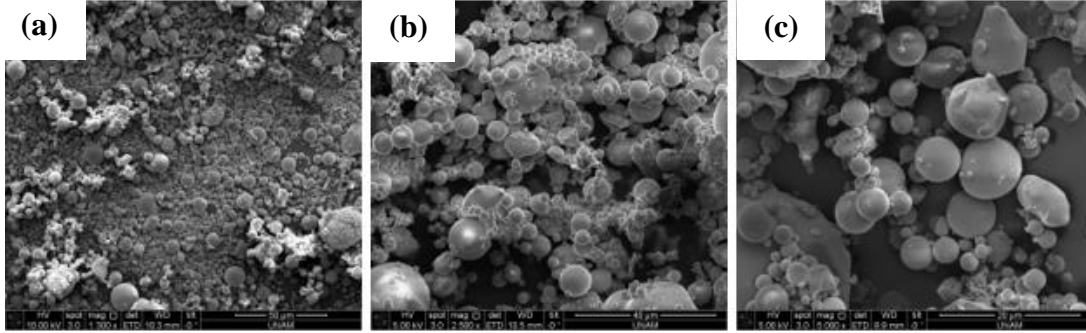


Şekil 3.1 (devam): Uçucu külün N₂ adsorpsiyon-desorpsiton eğrisi; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c)

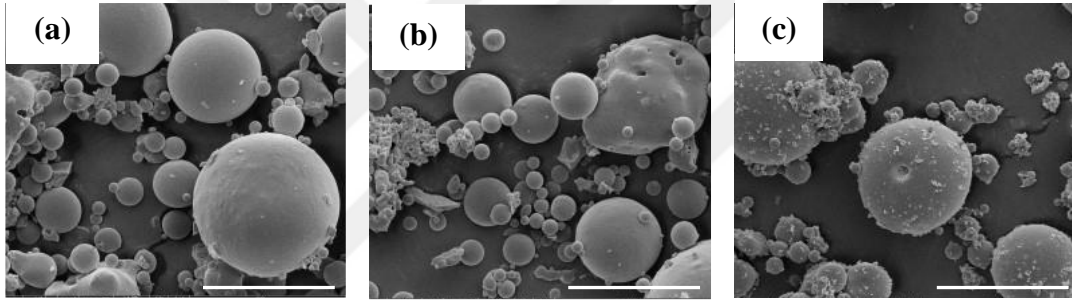
Aktive edilmiş uçucu kül daha büyük bir yüzey alanına ($3.95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahipken işlem görmemiş uçucu külün yüzey alanı $2.97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve LCFA-APTES'in yüzey alanı $2.07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Uçucu küllerin yüzey aktivasyonu, yıkanmış uçucu ile karşılaştırıldığında artan yüzey alanı ile sonuçlanmıştır ve bu, -OH grubu ile başarılı bir yüzey aktivasyonunun olduğunu gösterir. LCFA-APTES'in daha düşük yüzey alanına sahip olması, yüzeydeki NH₂ gruplarının küçük mezoporları kolayca doldurabilmesi ve sıvı nitrojen sıcaklığında N₂'nin gözeneklere erişimini kısıtlaması olabilir [63,64]. Küçük gözeneklerin doldurulmasından kaynaklanan N₂ adsorpsiyonunun 0–0.2 p/p₀ aralığında önemli ölçüde azaldığı görülmektedir.

LCFA'lerin morfolojisi, taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile incelendi (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3). LCFA'in çok geniş bir parçacık boyutu ve boyut dağılımı olduğu $100 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanda ImageJ® sayma parçacıkları kullanılarak analiz edilmiştir. Partikül çapı $0,5\text{-}14 \mu\text{m}$ arasında ve ortalama çap $2,23 \pm 2,17 \mu\text{m}$ olarak hesaplandı (Şekil 3.2). Yıkama ve asit aktivasyon adımları (Şekil 3.2b ve c) partiküllerin küresel formunu korumuş, boyutun önemli ölçüde değişmemesini sağlamış ve sadece suda çözünür bazı safsızlıkların uzaklaşmasına neden olmuştur. Ayrıca, APTES'in LCFA yüzeyi üzerine

kaplanması parçacıkların boyutunu ve şeklini değiştirmemiştir (Şekil 3.3a ve c). APTES tabakasının kalınlığını SEM analizinden belirlemek zor olmuştur.



Şekil 3.2: SEM görüntüleri; işlem görmemiş LCFA (a), 50 °C’de distile su ile yıkanmış LCFA (b), asit ile aktive işlemi sonrası (c)



Şekil 3.3: SEM görüntüleri; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c). (ölçek çubuğu: 20 µm)

APTES tabakası oluşumundan önce ve sonra LCFA'lerin yüzey bileşimini daha iyi araştırmak için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ve XPS kullanıldı.

Çizelge 3.2: İşlem görmemiş LCFA, aktifleştirilmiş LCFA ve LCFA-APTES’in EDX element analizi.

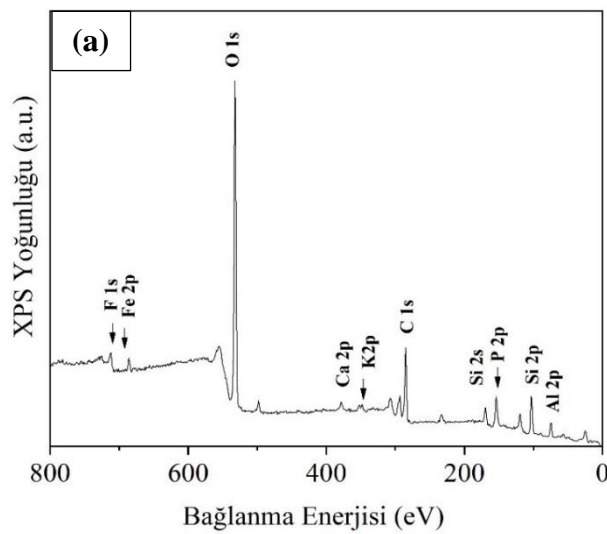
Numune İsimleri	Atomik Yüzdeleri (%)							
	Si	O	Al	K	Ca	N	C	Fe
İşlem görmemiş LCFA	18.78	44.12	18.88	6.52	10.97	-	-	0.73
Aktifleştirilmiş LCFA	14.60	60.22	15.28	3.64	5.98	-	-	0.29
LCFA-APTES	25.14	28.99	10.86	6.08	4.45	3.96	12.34	8.17

EDX analiz sonuçlarına göre (Çizelge 3.2), hem işlem görmemiş hem de aktifleştirilmiş LCFA'in oksijen içeriği oldukça yüksektir (sırasıyla %44.12 ve

%60.22). Silanizasyondan sonra ise neredeyse yarı yarıya azalmaktadır. Buna karşılık, Si içeriği, silan molekülünden gelen ekstra Si atomları nedeniyle yüzey modifikasyonundan sonra biraz artmıştır. Ayrıca silan molekülüne ait olan LCFA-APTES'de iki yeni element (C ve N) daha gözlemlendi. LCFA üzerindeki fonksiyonel grupların elementel bileşimi ve bağlanması XPS ile daha fazla araştırıldı ve sonuçlar Şekil 3.4 ve Çizelge 3.3'te gösterilmektedir. LCFA üzerindeki fonksiyonel grupların elementel bileşimi ve bağlanması XPS ile daha fazla araştırıldı ve sonuçlar Şekil 3.4 ve Çizelge 3.3'te gösterilmektedir. LCFA-APTES'in yüzey taramasında, Si_{2s} ve Si_{2p} orbitallerinin bağlanma enerjisine ait, sırasıyla 152.4 ve 102.23 eV'de zirve görülmektedir. N_{1s} için amin işlevselleşmesini doğrulayan LCFA-APTES yüzey taramasında 399.3 eV'de zirve gözlenirken işlem görmemiş LCFA'de N orbitalleri için herhangi bir sinyal varlığını göstermedi (Şekil 3.4a). Ayrıca, LCFA-APTES'in karbon ve oksijen içeriği için C_{1s} ve O_{1s} orbitallerinde 284.89 ve 531.91 eV'de zirve gözlenmiştir. (Şekil 3.4b). Yüzey işlevselleştirme işleminin başarısı, N/C atom oranındaki bir değişiklik ile belirlendi (Çizelge 3.3).

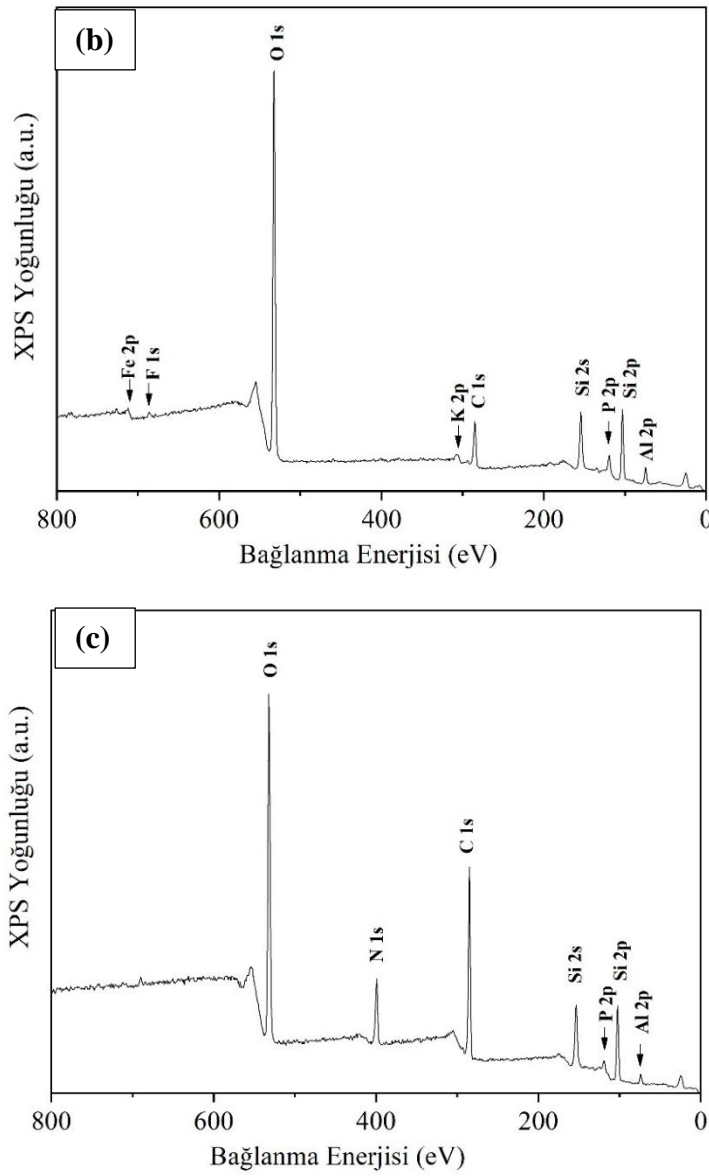
Çizelge 3.3: İşlem görmemiş ve yüzeyi işlevselleştirilmiş LCFA'nın atomik yüzdeleri.

Numune İsimleri	Atomik Yüzdeleri (%)									
	O 1s	C 1s	N 1s	Si 2p	Al 2p	F 1s	K 2p	P 2p	Fe 2p	
İşlem Görmemiş LCFA	45.15	24.91	-	12.54	7.8	1.59	1.7	-	0.64	
Aktifleştirilmiş LCFA	51.31	14.45	0.83	22.74	8.34	0.79	0.28	0.88	0.38	
LCFA-APTES	30.28	40.49	8.91	15.9	3.78	0.64	-	-	-	



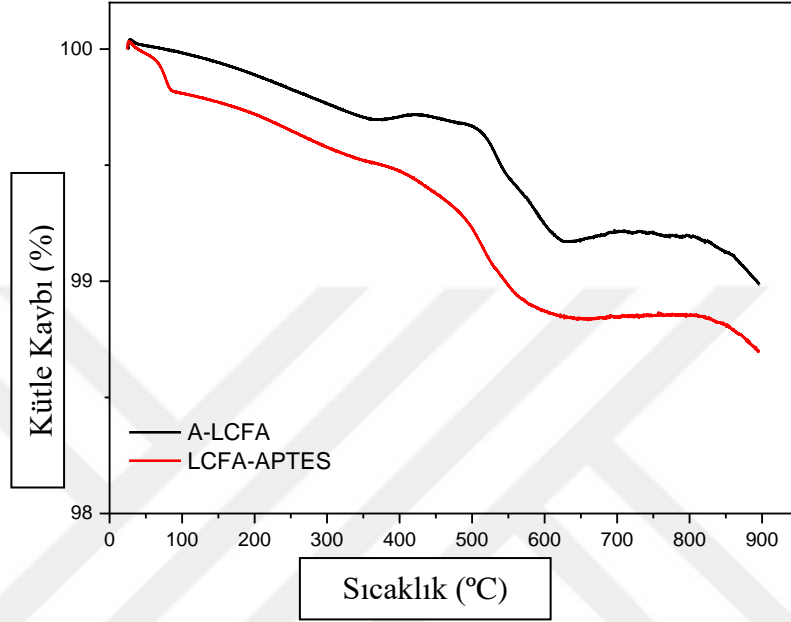
Şekil 3.4: XPS yüzey taraması; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c)

EDX ve XPS arasındaki temel bileşimlerin karşılaştırılması sağlıklı olmayabilir. Çünkü EDX analizleri lokal iken XPS numune üzerinde üç farklı bölgenin ortalamasını içerdiğinden daha detaylı ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Öte yandan, yüzey işlemlerinden önce ve sonra element içeriğindeki değişim eğilimlerini karşılaştırabiliriz. Bu bağlamda her iki analizde de ilk göze çarpan silanizasyon ile oksijen içeriğinin azalmasıdır. Çünkü yüzeye yerleştirilen organik kaplama oksit yüzeyini kaplar. Diğer bir benzerlik, silanizasyon sonrası artan miktarda N ve Si elementidir. Bu açıdan her iki teknik de tutarlı sonuçlar vermiştir.



Şekil 3.4: (devam) XPS yüzey taraması; işlem görmemiş LCFA (a), aktive edilmiş LCFA (b), LCFA-APTES (c)

LCFA yüzeyindeki APTES tabakasının miktarını kararlaştırmak için TG analizi yapıldı (Şekil 3.5). LCFA-APTES numuneleri hafif ağırlık kaybı gösterdi (800 °C'de ~%1.15). LCFA üzerinde yüzey fonksiyonelliği elde edildikten sonra, LCFA-APTES'in adsorpsiyon performansı iki anyonik boyaya (MO ve XO) karşı test edildi.

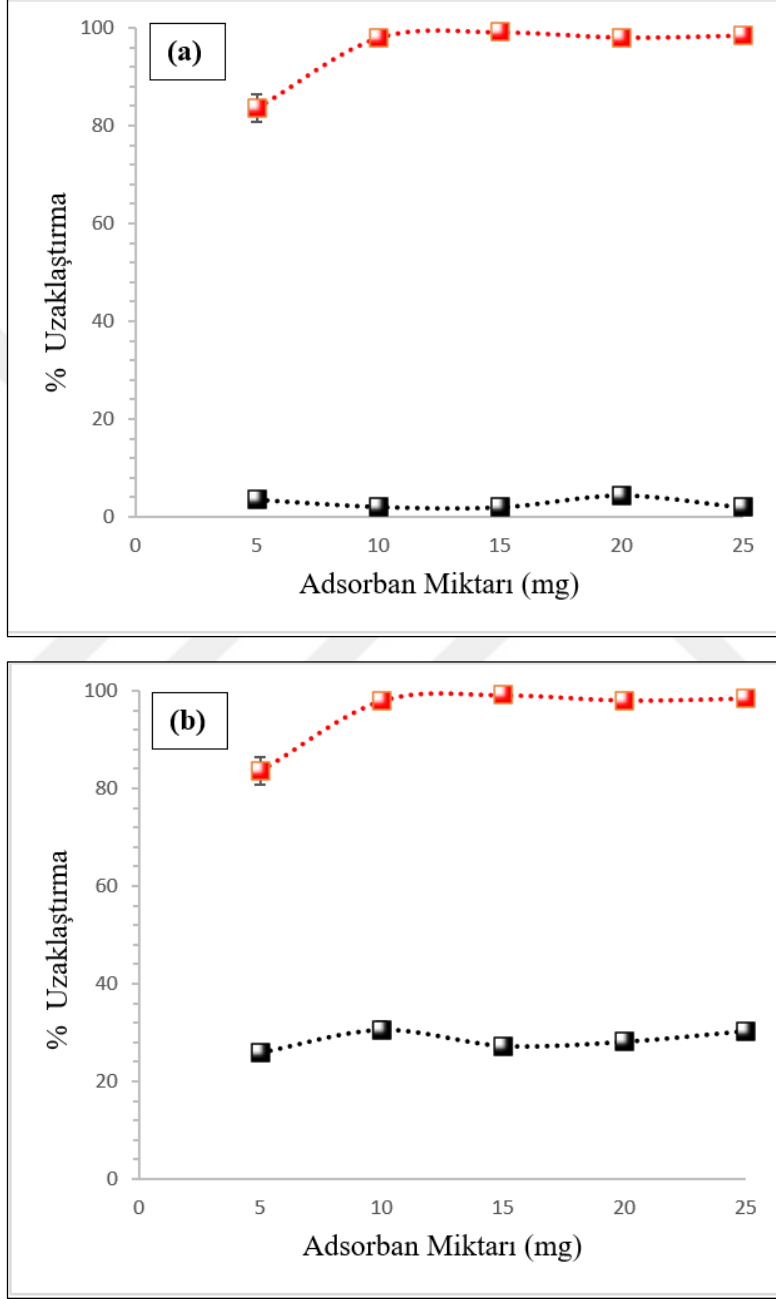


Şekil 3.5: İşlem görmemiş LCFA ve LCFA-APTES'in TGA eğrisi

3.1.2. Adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarı etkisini incelemek için MO ve XO boyaının adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında farklı miktarlarda adsorban (5, 10, 15, 20, and 25 mg) kullanılarak yapılmıştır. Bunun için 15 ppm konsantrasyonuna sahip MO ve XO boya hazırlanmıştır. Farklı miktarlardaki adsorbanlara 15 ppm konsantrasyonuna sahip MO ve XO boya solüsyonlarından 10 ml eklenerek oda sıcaklığında ($T = 25\text{ °C}$), optimize edilen pH değerlerinde ve temas süresinde (t) (MO için pH = 4 ve temas süresi 5 dk; XO için pH = 4 ve temas süresi 5 dk) adsorpsiyon uygulaması gerçekleştirildi. Adsorpsiyon örneklerinin boya uzaklaştırma kapasitesini belirlemek için UV-Vis spektroskopisine bakıldı. Şekil 3.6a'da verilen grafikte MO boya için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%98) 10 mg adsorban miktarında gerçekleşirken, Şekil 3.6b'de verilen grafikte XO boya için de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%75) 20 mg adsorban miktarında gerçekleşmiştir. Boyaların adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon mekanizmaları, bu pH'da boyaının negatif grupları (SO_3^- ve COO^-) ile amin grupları (NH_2^-) arasındaki iyonik etkileşimlerin varlığıyla açıklanabilir. Amin

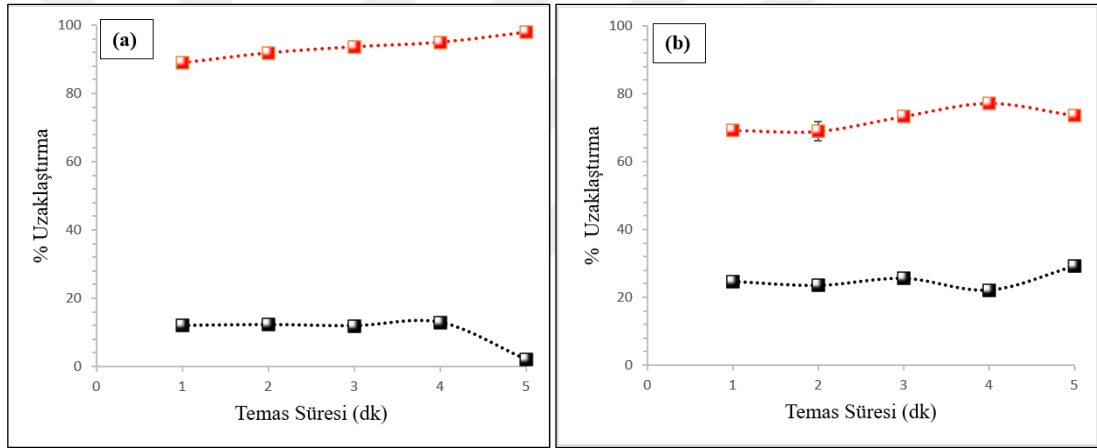
grupları asidik koşullar altında protonlandığından, LCFA-APTES'in net yükü pozitifdir. Elektrostatik etkileşime ek olarak; MO ve XO boya­larının LCFA-APTES üzerindeki adsorpsiyonu, boya molekülleri ve APTES arasındaki H-bağları tarafından da yönetilebilir.



Şekil 3.6: Adsorban miktarının boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, t = 5 dk, T = 25 °C) (a); XO (pH = 4, t = 5 dk, T = 25 °C) (b); kırmızı sembol işlem görmemiş LCFA'yi, siyah sembol LCFA-APTES'i temsil etmektedir. Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder.

3.1.3. Temas süresi etkisi

Her iki boya için (MO ve XO) adsorban miktarı belirlendikten sonra temas süresi incelendi. Bu çalışmada, MO için 10 mg ve XO için 20 mg adsorbana 15 ppm boyalı solüsyondan 10 ml eklendi (pH = 4, T = 25 °C). Hazırlanan bu adsorpsiyon örnekleri farklı temas sürelerine (1-5 dk) tabi tutuldu. Şekil 3.7a'da MO boya için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%98) 5. dakikada gerçekleşmiştir. XO boya için Şekil 3.7b'de görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%75) 4-5 dakikaları arası gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş uçucu küle yapılan adsorpsiyon uygulamasında ise her iki boya için 4. dakikadan sonra adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış görülmemiştir. MO boya için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi %13 olarak bulunurken XO boya için %26 bulunmuştur.

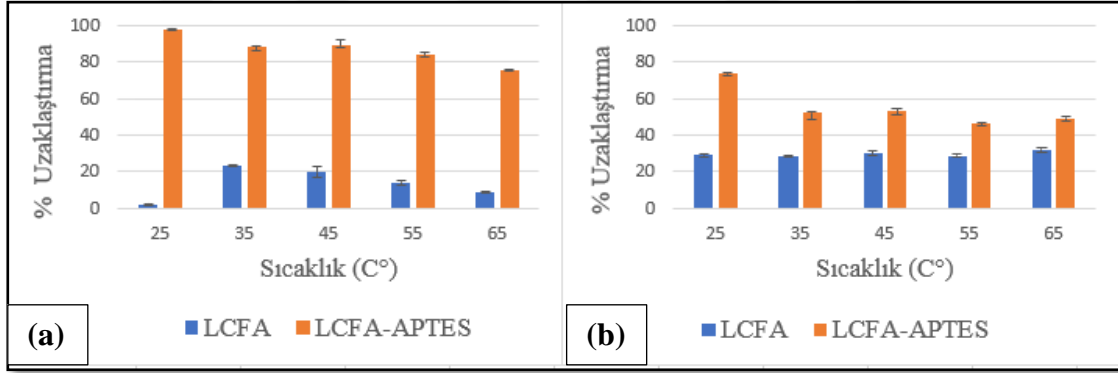


Şekil 3.7: Temas süresinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 10 mg) (a); XO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 20 mg) (b). kırmızı sembol işlem görmemiş LCFA'yi, siyah sembol LCFA-APTES'i temsil etmektedir. Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder.

3.1.4. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın, önemli bir adsorpsiyon parametresi olduğu iyi bilinmektedir. Sıcaklığın LCFA adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini araştırmak için sıcaklık sistematik olarak 25 °C ile 65 °C arasında değiştirilmiştir. 15 ppm konsantrasyonunda hazırlanan boya çözeltilerinden 10 mL alınarak adsorbanlara (MO için 10 mg ve XO için 20 mg adsorban) eklendi. İşlem görmemiş LCFA üzerinde MO adsorpsiyonu için sıcaklıkla önemli bir değişiklik gözlenmedi. XO'nun adsorpsiyon performansı da aynı şekilde

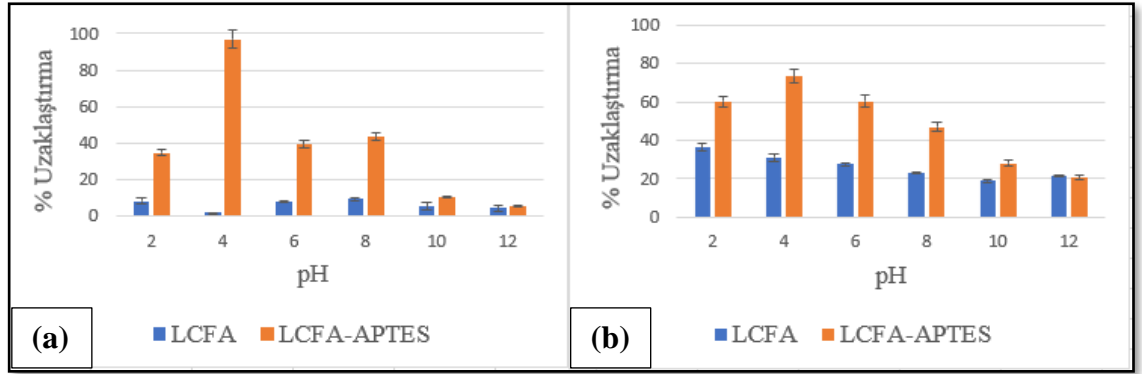
sıcaklık arttığında aynı kalmıştır. LCFA-APTES için, MO tüm sıcaklık aralıklarında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterse de her iki boya için sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda kademeli bir düşüş gözlemlendi (Şekil 3.8). LCFA-APTES ile oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon işleminde boya adsorpsiyon yüzdesi en yüksek olarak gözlemlendi (MO için %98 ve XO için %75). Düşük sıcaklıkta daha iyi adsorpsiyon olması etkileşimin ekzotermik yapısının olabileceğini düşündürmüştür. Bu eğilim, boyalar ve adsorbanlar arasındaki etkileşimin kimyasal adsorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir. Parida ve diğ. [65], sıcaklık artışıyla birlikte çözünürlük sınırlarının genel olarak azaldığını ve boyalar ve adsorbanlar arasındaki fiziksel etkileşimleri önleyerek adsorpsiyon kapasitesini azalttığını göstermiştir.



Şekil 3.8: Sıcaklık değerinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (t = 5 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 10 mg) (a); XO (t = 5 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 20 mg) (b). Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder.

3.1.5. pH değerinin etkisi

Çözelti pH değeri, adsorpsiyon mekanizması iyonik etkileşime bağlı olduğunda adsorpsiyon kapasitesini kontrol etmek anahtar parametredir. pH değişimi, boyaların iyonlaşma derecesini ve adsorban yüzey yük gruplarının yapısını açıklar. 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak çözelti pH aralığı 2 ile 12 arasında değiştirildi. LCFA-APTES'in adsorpsiyon kapasitesi başlangıçta pH 2'den 4'e geçerken yükseldi (Şekil 3.9). LCFA-APTES'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi, her iki boya için de pH=4'te elde edildi (MO için %98 ve XO için %75). pH'daki daha fazla artış, adsorbanların verimliliğinde bir azalmaya yol açmıştır.



Şekil 3.9: pH değerinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO ($t = 5$ dk, $T = 25$ °C, adsorban miktarı = 10 mg) (a); XO ($t = 5$ dk, $T = 25$ °C, adsorban miktarı = 20 mg) (b). Hata çubukları, en az üç tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder.

Tüm bu parametreler optimize edildikten sonra, LCFA-APTES'in adsorpsiyon performansı, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), temas süresi (dk) ve çözelti pH'ı açısından MO boyasının adsorpsiyonu için benzer adsorbanlarla karşılaştırılmış ve Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, temas süresi ve ortam pH'ının bir fonksiyonu olarak MO boya adsorpsiyonu için LCFA-APTES'in yukarıda bahsedilen adsorbanlar ile performans değerlendirmesi.

Adsorban İsimleri	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg g^{-1})	Temas Süresi (dk)	Ortam pH Değeri	Referans
Muscovite_takviyeli Fe_3O_4 nanoparçacık	149.25	75	3.0	[10]
Mn-Rich Sentetik mika	107.3	120	3.0	[68]
ZnO-PANI nanokompozit	240.84	15	4.0	[69]
Çok katmanlı karbon nanotüp	64.7	120	2.3	[70]
Protonlanmış çapraz bağlı kitosan	89.30	720	3.0	[71]
Amine kabak çekirdeği tozu (APSP)	200.30	60	3.0	[66]
Kalsine Lapindo volkanik kumu	333.3	30	3.0	[72]
Taban külü	3.618	240	3.0	[67]
LCFA-APTES	17.91	1-2	4.0	Mevcut Tez

Hemen hemen tüm bu adsorbanlar, en yüksek performanslarını düşük pH koşullarında (pH ~2-4) göstermiştir. ZnO-PANI nanokompozitinin en yüksek MO adsorpsiyon kapasitesine (240.84 mg g⁻¹) sahip olduğu görülmektedir [10]. Amine kabak çekirdeği tozu (APSP) da üstün adsorpsiyon kapasitesine sahipken, adsorpsiyonun denge süresi yaklaşık 1 saattir [66]. Bu çalışma ve doğal kaynaklardan elde edilen diğer uçucu kül [67] en düşük adsorpsiyon kapasitesini vermiştir. Genel olarak, sentetik adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi doğal olanlardan daha yüksektir. Ancak bu çalışmanın en önemli avantajlarından biri adsorpsiyon süresinin çok kısa olmasıdır.

3.1.6. Adsorpsiyon izotermi

MO ve XO'nun LCFA ve LCFA-APTES ile adsorpsiyonu, iki parametrelili (Langmuir ve Freundlich) ve üç parametrelili (Modifiye Langmuir-Freundlich, MLF) doğrusal olmayan modeller ile araştırıldı. Langmuir modelinde adsorpsiyonun dinamik ve tersinir bir süreç olduğu varsayılır. Yani adsorbe edilen moleküller yüzeyde hareket etmezken çözeltiye geri dönebilirler. Her adsorban bölgesi aynı enerjiye sahiptir ve yüzey tek bir molekül katmanından oluşur. Langmuir modelinin doğrusal olmayan formu Denklem 3.1'de gösterilmiştir:

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

Burada q_e (mg g⁻¹) adsorbanın birim kütle başına adsorpladığı boya miktarını temsil ederken, C_e (mg L⁻¹) boyanın denge halindeki konsantrasyonunu, q_{\max} (mg g⁻¹) maksimum tek katman adsorpsiyon kapasitesini ve K_L (L mg⁻¹) ise Langmuir sabitini (adsorpsiyon enerji fonksiyonu) vermektedir [31].

Birimsiz faktör (R_L), adsorpsiyon olasılığını tahmin etmek için kullanılır. Denklem 3.2'de C_0 (mg L⁻¹) boyanın başlangıç konsantrasyonunu belirtmektedir. Eğer R_L değeri 1'den büyükse ($R_L > 1$) adsorpsiyonun uygun olmadığını, R_L değeri 1'e eşitse ($R_L = 1$) doğrusal olduğunu, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyonun elverişli olduğunu ve eğer R_L değeri sıfıra ($R_L = 0$) işlemin tersinmez olduğu anlamına gelir.

$$R_L = \frac{1}{K_L C_0 + 1} \quad (3.2)$$

Freundlich izotermi heterojen yüzeyler için uygundur. Bu model ayrıca adsorbe edilen moleküller arasındaki yanal etkileşimleri de hesaba katar. Konsantrasyonun (C) bir

fonksiyonu olarak doğrusal olmayan formdaki Freundlich denklemi, matematiksel olarak Denklem 3.3'teki gibi ile temsil edilir:

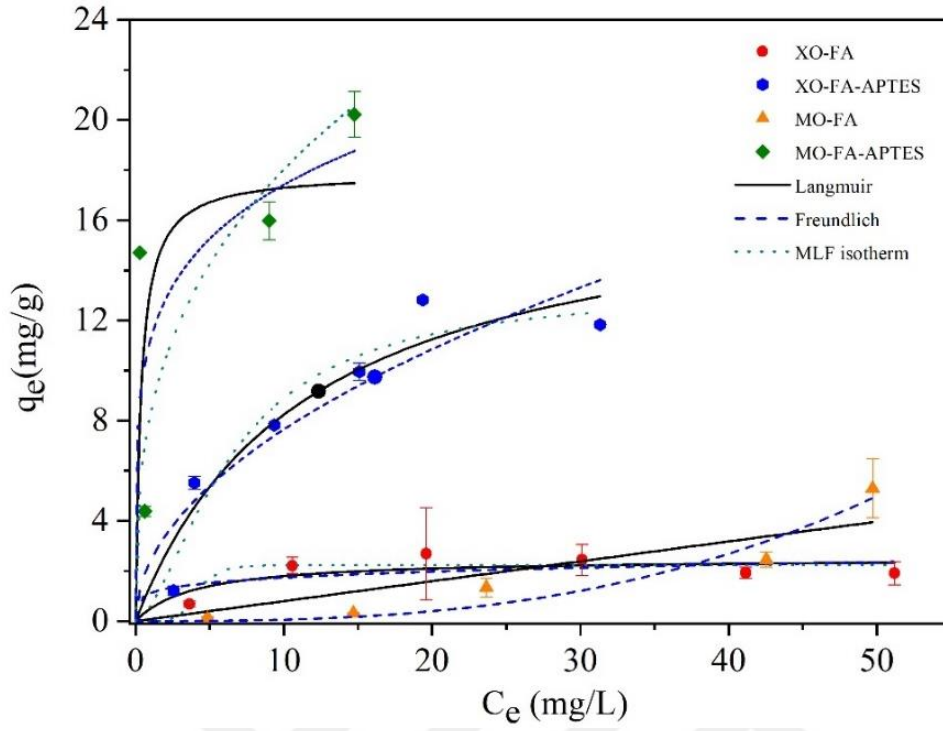
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Burada K_f , Freundlich sabitini (mg g^{-1}), C_e dengedeki adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}) ifade ederken eğim, $1/n$ ile gösterilir ve 0-1 arasında uygun bir aralıktadır. Eğim ($1/n$), enerjinin nispi dağılımını ve yüzey heterojenliğini belirtmektedir.

Modifiye Langmuir-Freundlich (MLF), üç parametrelili deneysel bir modeldir. Şekil 3.10'da verildiği üzere hata fonksiyonunu en aza indirmek için tüm modeller doğrusal olmayan biçimde deneysel değerlere uyarlanmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin bir kombinasyonu olduğu için düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich modeline indirgenirken yüksek konsantrasyonlarda Langmuir modeline dönüşür (Denklem 3.4).

$$q_e = \frac{q_{\text{mon}} K_{\text{MLF}} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{\text{MLF}} C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (3.4)$$

Burada q_{mon} boya alım kapasitesidir (mg g^{-1}), K_{MLF} (L mg^{-1}) ve n Modifiye Langmuir-Freundlich (MLF) sabitleridir. $1/n$ değeri sıfır ile bir arasındadır. LCFA ve LCFA-APTES için hesaplanan izotermelerin parametre değerleri Çizelge 3.5 ile gösterilmiştir. LCFA-APTES'in MO ve XO boya için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 17.91 ve 14.72 mg g^{-1} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.10: Adsorpsiyon izotermi Matlab® R2019b program ile fit edilmiştir; Langmuir (siyah düz çizgi), Freundlich (mavi kesikli çizgi) and MLF (yeşil noktalı çizgi) şeklinde gösterilirken XO-LCFA (●), XO-LCFA APTES (◆), MO-LCFA (▲) ve MO-LCFA APTES (◇) şeklinde gösterilmiştir. Hata çubukları, tekrarlanan en az üç ölçümün standart sapmasını gösterir.

Kalıntıların karelerinin toplamı (SSE), en iyi adsorpsiyon izotermelerini ve kinetik modellerini belirlemek için bir hata fonksiyonu olarak kullanılır (Denklem 3.5).

$$SSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (q_{e,pre} - q_{e,exp})^2 \quad (3.5)$$

Langmuir, Freundlich ve MLF adsorpsiyon izotermelerinin doğrusal olmayan bir formu için veri ayarlama hesaplama araçları ve ayrıca adsorpsiyon kinetiği modelleri Matlab® R2019b'nin desteğiyle kullanıldı.

Çizelge 3.5: LCFA ve LCFA-APTES tarafından uzaklaştırılan MO ve XO'nun adsorpsiyon izoterm parametreleri.

		LCFA			LCFA-APTES		
		Parametreler	MO	XO	Parametreler	MO	XO
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	740.683	3.250	q_{\max} (mg g ⁻¹)	17.906	14.723	
	R_L	619.831	1.269	R_L	0.924	0.786	
	SSE	7.977	0.116	SSE	1.994	0.641	
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)	9.65×10^{-5}	1.122	K_f (mg g ⁻¹)	11.222	2.394	
	1/n	2.766	0.189	1/n	0.191	0.504	
	SSE	0.214	0.158	SSE	8.593	0.921	
MLF	K_{MLF} (L g ⁻¹)	2.28×10^{-4}	1.35×10^{-4}	K_{MLF} (L g ⁻¹)	0.005	0.046	
	q_{mon} (mg g ⁻¹)	946.535	2.238	q_{mon} (mg g ⁻¹)	1.64×10^3	13.253	
	1/n	0.719	6.274	1/n	0.3423	1.642	
	SSE	0.502	0.057	SSE	21.703	0.8506	

3.1.7. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon işleminin kinetik analizi, adsorpsiyonun ilerlemesi ve maksimum adsorban kapasitesi hakkında ön bilgilere sahip olmak için gereklidir. Doğrusal olmayan pseudo-first-order modeli Denklem 3.6'da açıklanmıştır:

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (3.6)$$

Burada q_e (mg g⁻¹) denegedeki adsorpsiyon kapasitesini verirken, q_t (mg g⁻¹) ise 't' zamandaki adsorpsiyon kapasitesini vermektedir. k_1 (dk⁻¹) oranı pseudo-first-order adsorpsiyon sabitini vermektedir.

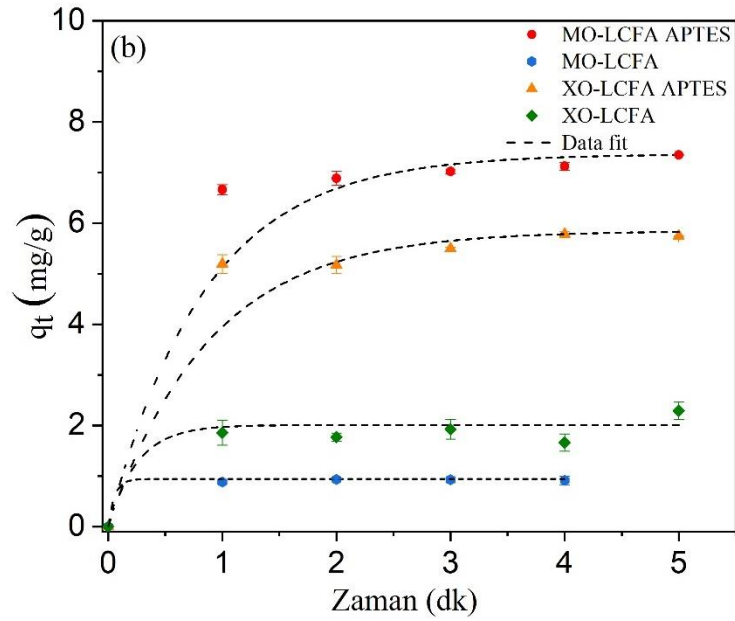
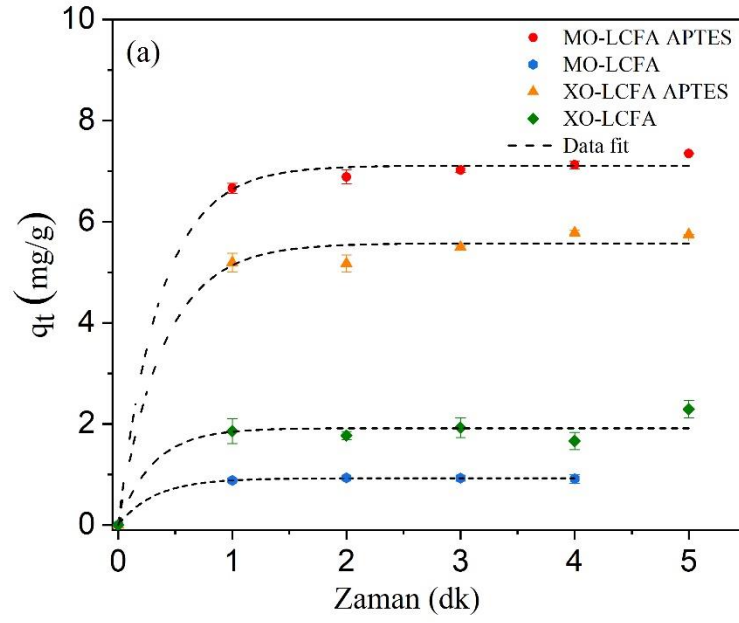
Çizelge 3.6: MO ve XO'nun LCFA ve LCFA-APTES üzerindeki adsorpsiyonunun kinetik analiz sonuçları.

LCFA				LCFA-APTES			
	Parametreler	MO	XO		Parametreler	MO	XO
pseudo- first- order	q _e (mg g ⁻¹) deneysel q _e (mg g ⁻¹) hesaplanan k ₁ (min ⁻¹) SSE	0.740 0.924 3.294 2.03x10 ⁻⁵	2.201 1.916 3.100 0.010	pseudo- first- order	q _e (mg g ⁻¹) deneysel q _e (mg g ⁻¹) hesaplanan k ₁ (min ⁻¹) SSE	7.350 7.111 2.710 0.006	5.752 5.574 2.544 0.031
pseudo- second- order	q _e (mg g ⁻¹) deneysel q _e (mg g ⁻¹) hesaplanan k ₂ (g/mg min) SSE	0.740 0.942 17.737 4.95x10 ⁻⁴	2.201 2.008 3.951 0.016	pseudo- second- order	q _e (mg g ⁻¹) deneysel q _e (mg g ⁻¹) hesaplanan k ₂ (g/mg min) SSE	7.350 7.368 1.188 0.412	5.752 5.849 1.126 0.262

Doğrusal olmayan pseudo-second-order modeli ise Denklem 3.7’de verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.7)$$

Bu denklemde ise k₂ (g/mg dk) parametresi pseudo-second-order sabitini vermektedir. Adsorpsiyon işleminin kinetiği, adsorbat-adsorban etkileşimi ve adsorpsiyon hızı hakkında faydalı bilgiler verir. Kinetik etkiyi araştırmak için pseudo-first-order ve pseudo-second-order kinetik modelleri kullanıldı. LCFA ve LCFA-APTES için bulunan parametreler Çizelge 3.6’da verilmiştir. Doğrusal olmayan adsorpsiyon kinetiklerinin grafikleri Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: Adsorpsiyon kinetikleri Matlab® R2019b program ile fit edilmiştir (siyah kesikli çizgi): (a) pseudo-first-order kinetik modeli ve (b) pseudo-second-order kinetik modeli; MO-LCFA APTES (●), MO-LCFA (●), XO-LCFA APTES (▲) and XO-LCFA (◆) sembolleriyile ifade edilmiştir. Hata çubukları, tekrarlanan en az üç ölçümün standart sapmasını gösterir.

3.1.8. Adsorpsiyon termodinamikleri

Adsorpsiyon işlemi, ısı ve sıcaklığın gelişimi ile tamamlanır ve adsorbat ile adsorban molekülleri arasındaki etkileşim tipine bağlı olarak negatif veya pozitif bir etkiye sahip olabilir. Gibbs' serbest enerjisi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini incelemek için hesaplanmıştır [73,74– 76]. Gibbs' adsorpsiyon enerjisinin büyüklüğü (ΔG°) Denklem 3.8 ve 3.9'da verilmiştir:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.8)$$

$$K_c = \frac{q_e}{c_e} \quad (3.9)$$

Burada K_c çözültideki denge sabiti (mg L^{-1}), T mutlak sıcaklık (K) ve R gaz sabitidir (8.314 J/mol K)

ΔH° ve ΔS° entalpi değişimleri van't Hoff denkleminde elde edilmiştir (Denklem 3.10):

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.10)$$

Hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 3.7'de özetlenmiştir. ΔG° 'nin negatif değerleri, boyaların LCFA-APTES üzerinde adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu doğrulamıştır. ΔH° 'nin negatif değerleri adsorpsiyon aktivitelerinin ekzotermik doğasını gösterirken. Negatif ΔS° , adsorpsiyondan sonra moleküler hareket serbestliğinde bir kısıtlama gösterdi.

Çizelge 3.7: MO ve XO'nun LCFA ve LCFA-APTES ile adsorpsiyonunu termodinamik parametreleri.

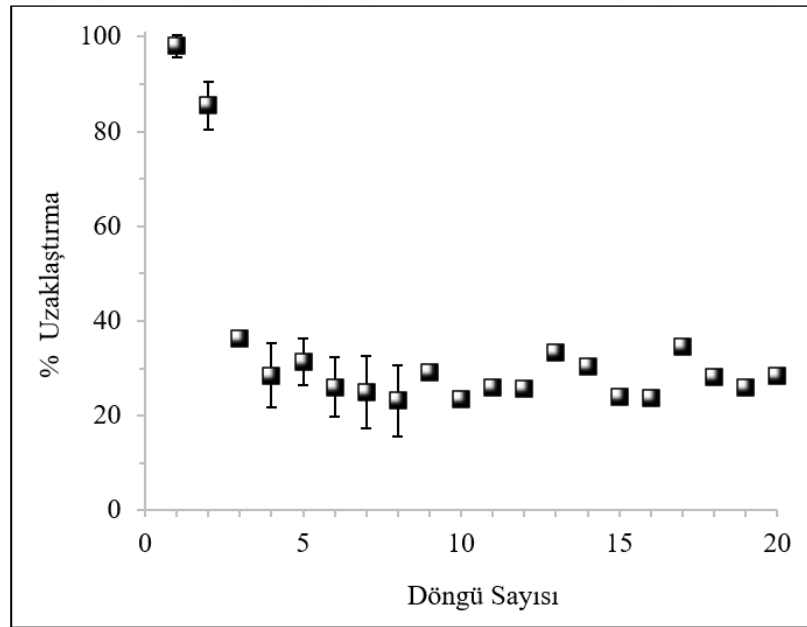
Parametreler (kJ mol ⁻¹)	LCFA		Parametreler (kJ mol ⁻¹)	LCFA-APTES	
	XO	MO		XO	MO
ΔG°	3.79 ± 0.4	3.06 ± 0.11	ΔG°	-0.83 ± 0.34	-9.62 ± 0.19
ΔH°	1.37 ± 1.17	-33.28 ± 2.77	ΔH°	-20.15 ± 2.02	-50.40 ± 2.91
ΔS°	-0.01 ± 0.003	-0.12 ± 0.01	ΔS°	-0.07 ± 0.01	-0.07 ± 0.01

3.1.9. Desorpsiyon çalışmaları

Desorpsiyon işlemi için adsorpsiyonda optimize edilen parametreler kullanıldı (MO ve XO için $t = 5$ dk ve $T = 25$ °C). Bunun için boya ile yüklenmiş adsorban farklı ayrıştırıcı ajanlar ile desorpsiyon edilerek optimize edilmesi gerekiyordu. Çok benzer bir çalışmada verilen [61] 1M NaOH ($pH = 12$) ayrıştırıcı ajan olarak kullanılmıştır. Hazırlanan 1M'lık NaOH'den 10 ml alınmıştır. Adsorbanın desorpsiyonunu analiz etmek için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır.

3.1.10. Adsorbanın tekrar kullanılabilirlik çalışmaları

Bir adsorbanın geri dönüşüm kabiliyeti, ürünün ekonomik uygulanabilirliği için kilit bir belirleyicidir. Yeniden kullanılabilirliği incelemek için, boya yüklü LCFA'lar, her adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsünden önce etil alkol ile yıkandı. Desorpsiyon işlemleri 1M NaOH ($pH = 12$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki adsorban da (LCFA ve LCFA-APTES), MO boyasına karşı yeniden kullanılabilirlik açısından en iyi performansı göstermiştir. MO boya adsorpsiyon kapasitesi, her iki adsorban için 3 döngüye kadar istikrarlı bir şekilde azaldı. 5. döngüden sonra, % uzaklaştırma kapasiteleri %20 ile %30 arasında sınırlanmıştır (Şekil 3.12).

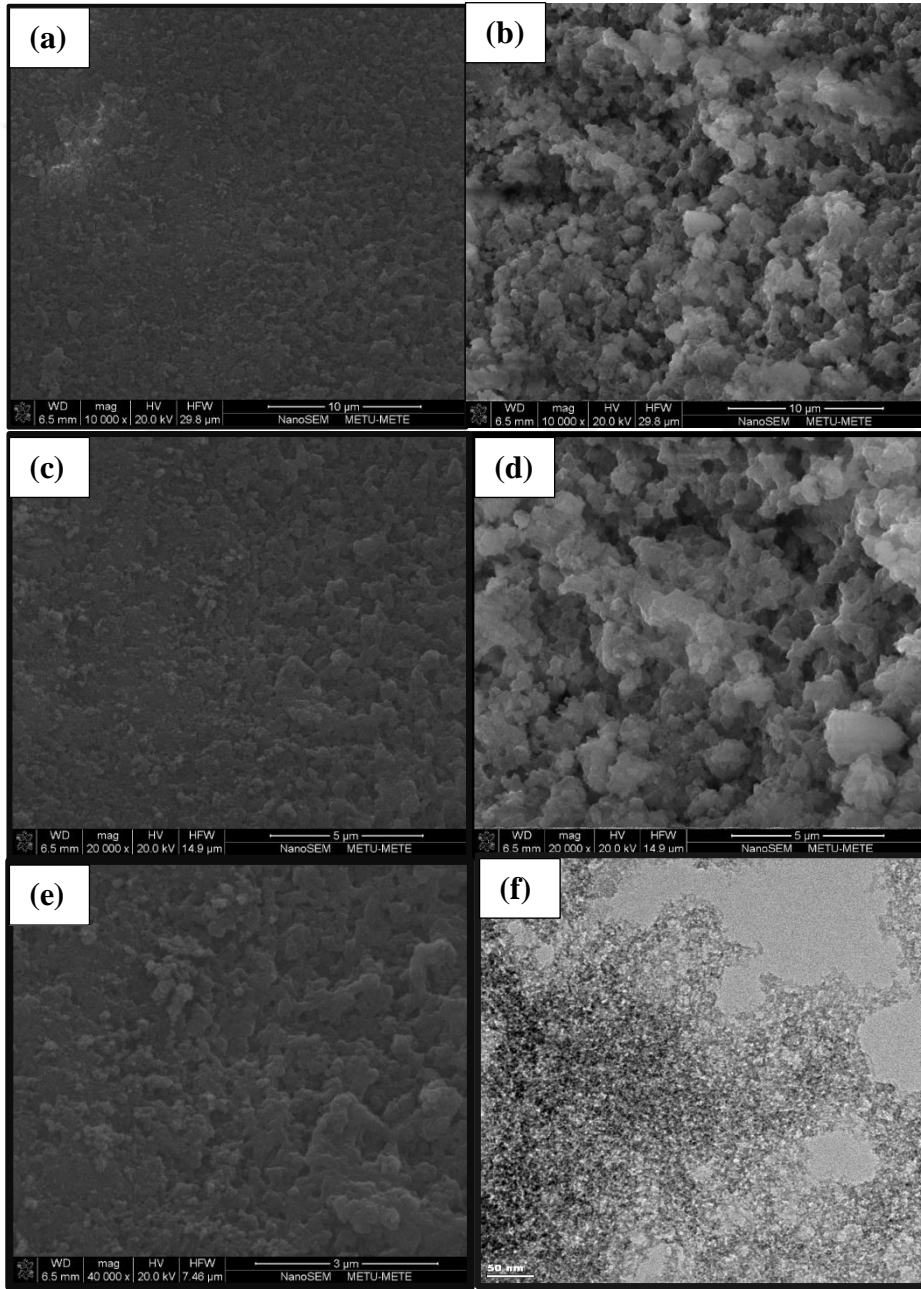


Şekil 3.12: MO adsorpsiyonu için LCFA-APTES'in yeniden kullanılabilirliği (adsorpsiyon için $pH = 4$ ve desorpsiyon için $pH=12$, $T=25^{\circ}C$, $t = 5$ dk, adsorban miktarı = 10 mg). Hata çubukları, her döngü için en az üç kez tekrarlanan ölçümün standart sapmasını temsil eder.

3.2. Silika Aerojelin Analizlerinin İncelenmesi

3.2.1. Silika arojelin morfolojik analizinin incelenmesi

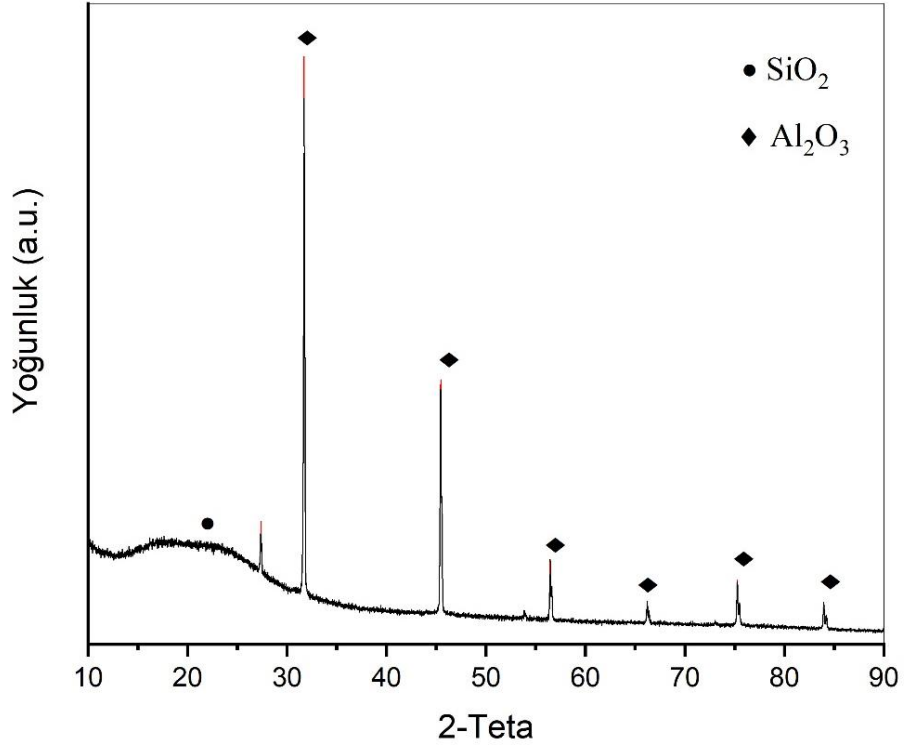
Aerojelin SEM ve TEM görüntüleri Şekil 3.13'te verilmiştir. Çok sayıda gözenek ve nano-parçacık içeren arojelin pürüzlü yüzey yapısı Şekil 3.13a-e'de yer alan SEM görüntülerinde gösterilmiştir. Şekil 3.13f'de yer alan TEM görüntüsünde ise 3 boyutlu ağ yapısı ve parçacıklar arası sürekli bağlantı sayesinde ortaya çıkan çok sayıda gözenek görüntülenmiştir.



Şekil 3.13: Silika arojelin SEM görüntüleri (a-e), TEM görüntüsü (f)

3.2.2. Silika arojelın kimyasal yapı analizi

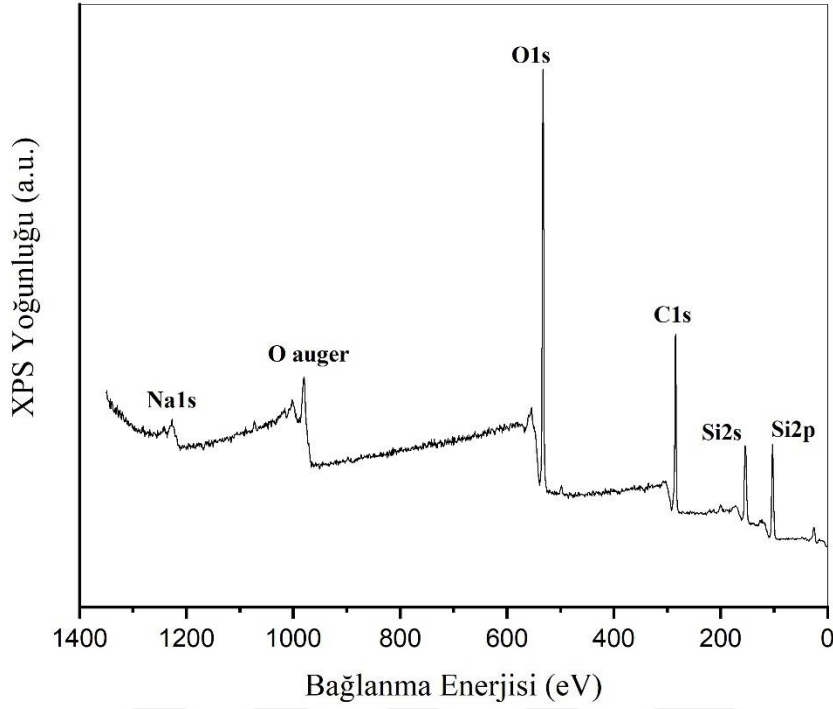
Ortam basıncında kurutma tekniği ile üretilen arojelın kristal yapısı XRD analizi (Şekil 3.14) ile incelenmiştir.



Şekil 3.14: Silika arojelın XRD grafiği

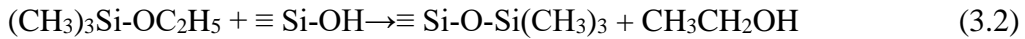
XRD grafiğinde görüldüğü üzere düşük açılı bölgelerde geniş bir tepe mevcuttur. 26°'de bulunan bu tepe amorf yapıdaki silika (SiO2) bileşiminin tipik desenine tekabül etmektedir. 30° ve 80° arasında bulunan zirveler alümina (Al2O3) bileşimini temsil etmektedir [51].

TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılan silika arojelın bileşenlerini belirlemek için XPS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda Şekil 3.15'te olduğu gibi başlıca O, C, Si ve Na elementleri saptanmıştır.



Şekil 3.15: Silika aerojelin yüksek çözünürlüklü XPS taraması

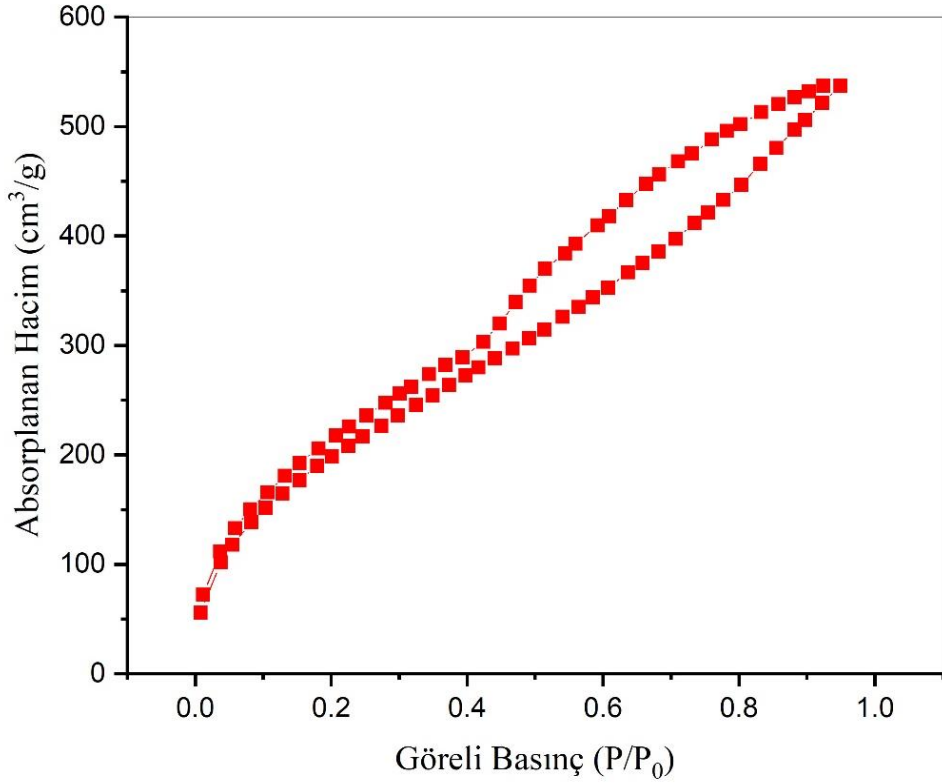
Bu grafikte 103.1 eV bağlanma enerjisi Si-C(-H) bağına denk gelirken, 285.1 eV bağlanma enerjisi C-O(-H) bağına denk gelmektedir. Ayrıca XPS analizinde C-O(-Si) bağına tekabül eden bir bağlanma enerjisinde zirve görülmemiştir. Bunun sebebi, TMCS ile yüzey modifikasyonu yapılan silika aerojelin yüzeyinde -OR gruplarının hidroliz olup -Si-OH grubu oluşturmasıdır. Bu durum ise hem yüzeyinde hem de içerisinde -Si-OH grubu olan silika iskeletinin başarılı bir şekilde silanlandığını ve Si-CH₃ grubu oluşturduğunu göstermektedir. Silika aerojelin TMCS ile silanlanma prosesi Reaksiyon 3.1 ve 3.2’de verilmiştir [52].



3.2.3. Silika aerojelin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı

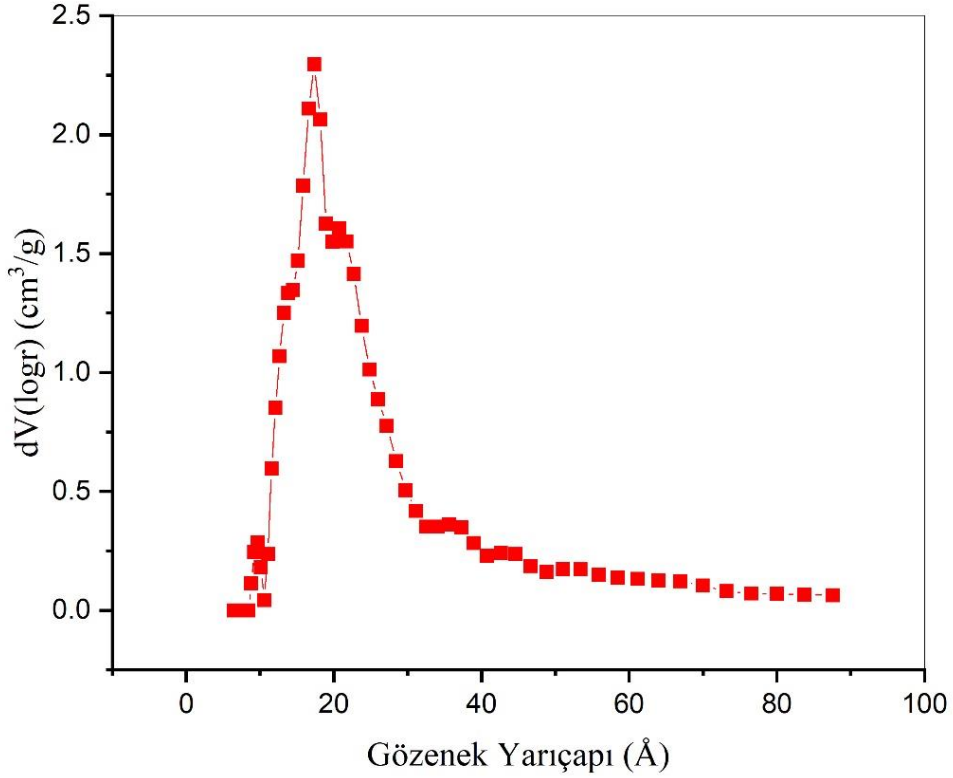
Silika aerojel malzemelerde en önemli unsurlardan birisi yüzey alanı büyüklüğü ve gözenek boyu dağılımıdır. Aerojel malzemeler yüzey alanlarının çok geniş olmasıyla ön plana çıkmaktadır. Bu sebeple sentezlenen aerojel malzemeyi doğrulamak için ilk başvuru analizi BET olmuştur. Bunun için öncelikle 200 °C’de 2 saat boyunca gaz giderme işlemi yapılmış ve ardından N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizine devam

edilmiştir. Analiz bittikten sonra spesifik yüzey alanı çok-noktalı BET yöntemine göre maksimum $p/p_0= 0.2$ olacak şekilde beş noktadan hesaplanmıştır. Silika arojelinin spesifik yüzey alanı hesaplama sonucu yaklaşık $810 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bulunmuştur. Şekil 3.16’da verilen BET izotermi Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından verilen teknik raporuna göre fizorpsiyon izoterm sınıflandırılmasında TİP-5’e uymaktadır [62]. Bu durum ise sentezlenen silika arojelde mikro-gözeneklerin olduğunu göstermektedir. Yine aynı raporda adsorpsiyon histerisiz eğrileri incelendiğinde TİP H3 eğrisine uymaktadır. Bu eğri silika arojel malzemede levha benzeri parçacıkların olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 3.16: Silika arojelinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

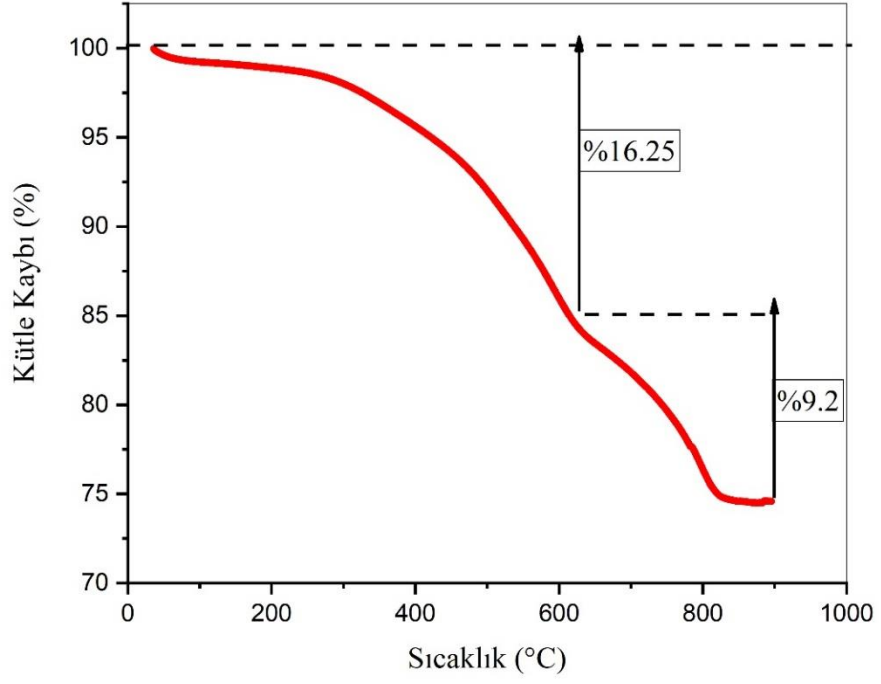
Silika arojelinin mikro-gözenekliliğe sahip olduğu BET isoterminde kararlaştırıldıktan sonra yine IUPAC raporunda verildiği üzere gözenek boyutu dağılımı yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)’ye göre yapılmıştır. Şekil 3.17’de ki grafikte görüldüğü üzere gözenek yarıçapı 10-90 Å arasında değişmektedir. Gözenek yarıçapı 10-30 Å boyutunda yoğunlaşmış olup ortalama yarıçap ise 17.3 Å’dır.



Şekil 3.17: Silika aerojelin gözenek yarıçapı eğrisi

3.2.4. Silika aerojelin termogravimetrik analizi

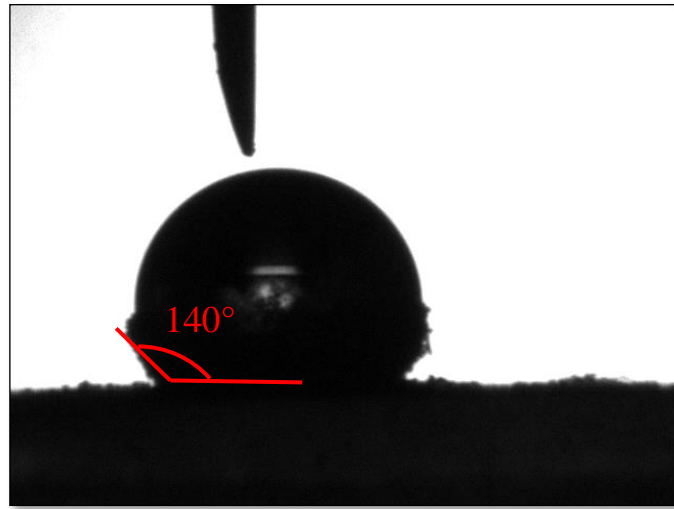
Elde edilen silika aerojelin termal kararlılığını incelemek için termogravimetrik analiz yapıldı. Şekil 3.18’de verildiği üzere 0 °C ile 591 °C arasındaki %16.25’lik kütle kaybı malzemeye hapsolmuş az miktarda fiziksel absorbe edilen suyun uzaklaştırılmasını ve bunun yanında aerojelin yüzeyinde olan metil gruplarının (-CH₃) oksidasyonunu ifade etmektedir. Sıcaklığın artmasıyla kütle kaybı devam etmektedir. 591 °C ile 798 °C’ye kadar olan kütle kaybı ise silika bileşiğinin kristalleşme değişiminden kaynaklanmaktadır. Az miktarda amorf silika bileşiği kristalleşmiştir. Sonuç olarak, uçucu külden üretilen silika aerojel 591 °C’ye kadar dayanıklılık gösterip yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 3.18: Silika aerogelin TGA eğrisi

3.2.5. Silika aerogelin temas açısı

Yüzey modifikasyonunda TMCS kullanılması silika aerogelin yüzeyinde metil gruplarını (-CH₃) oluşturmuştur. Oluşan metil grupları silika aerogele hidrofobik bir özellik kazandırmıştır. Şekil 3.19'da verildiği üzere temas açısı süper-hidrofik bir yapıya yaklaşılarak 140° ölçülmüştür.

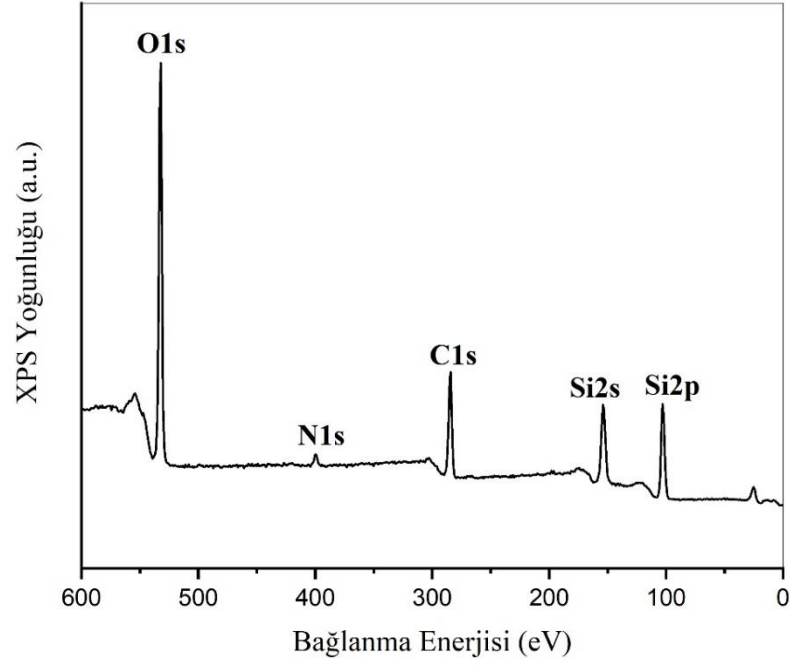


Şekil 3.19: Silika aerogelin temas açısı

3.2.6. Silika arojelin amin grupları ile fonksiyonelleştirilmesi

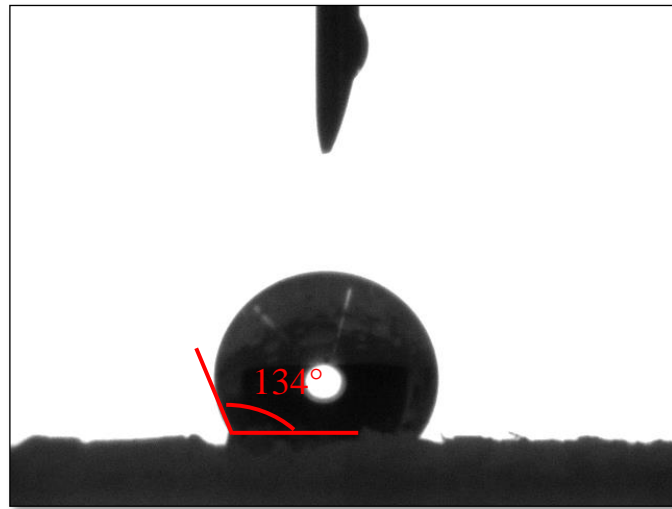
Silika arojel için yapılan tüm analizler literatürle karşılaştırılıp doğrulandıktan sonra bu tezin ana amacı olan organik moleküllerin adsorpsiyonu çalışmalarına geçilmiştir. Aerojelin sıradışı yüzey alanı genişliğinden ve yüzeyinin fonksiyonlaştırılmaya elverişli olmasından yola çıkılarak organik adsorpsiyon uygulamasının daha başarılı olacağını ve literatürdeki diğer çalışmalar arasında bir fark yaratacağını öngördük. Çünkü önceki çalışmada uçucu küle APTES modifikasyonu yapılarak MO ve XO tekstil boyaları sudan uzaklaştırılmaya çalışılmıştı. Bu çalışmada özellikle MO boyasını uzaklaştırmada güzel bir sonuç elde edip makale olarak yayınlanmasını sağlandı. Fakat önceki çalışmada MO boya %98 gibi yüksek oranda uzaklaştırılırken XO boya %75 oranında uzaklaştırılmıştır. Buna ek olarak, adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini sağlamada başarısız olundu. İlk döngüde %98 adsorplanan MO boyası 3. döngüden sonra %20'ye düşmüştür. Bu bölümde MO ve XO tekstil boyalarını sudan uzaklaştıracak boya tutma kapasitesi daha yüksek bir adsorban üretmek ve bu adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini sağlamak hedeflenmiştir. Bu doğrultuda **2. Gereç ve Yöntem** başlığı altında bahsedildiği şekilde silika arojel APTES ile kaplanmıştır. Tri amino propil tri etoksi silan (APTES) kimyasalının yüzeye modifikasyon olarak seçilmesinin sebebi; içeriğindeki amin grubunun anyonik boya grubuna giren MO ve XO boylarına kolombik etkileşimlerle elektrokimyasal olarak afinitesinin olmasıdır.

APTES ile fonksiyonelleştirilen silika arojeler Şekil 3.20'de verildiği üzere XPS analizi yapılmıştır. Burada 154 ve 103 eV'da görünen bağlanma enerjileri Si2s ve Si2p orbitallerine aittir. 284 ve 532 eV'da görünen zirveler APTES-arojel içeriğindeki karbon ve oksijene ait olan C1s ve O1s orbitallerini temsil etmektedir. 400 eV bağlanma enerjisinde ortaya çıkan N1s orbitali ise APTES modifikasyonunun silika arojelerle başarılı bir şekilde uygulandığını doğrulamaktadır [8].



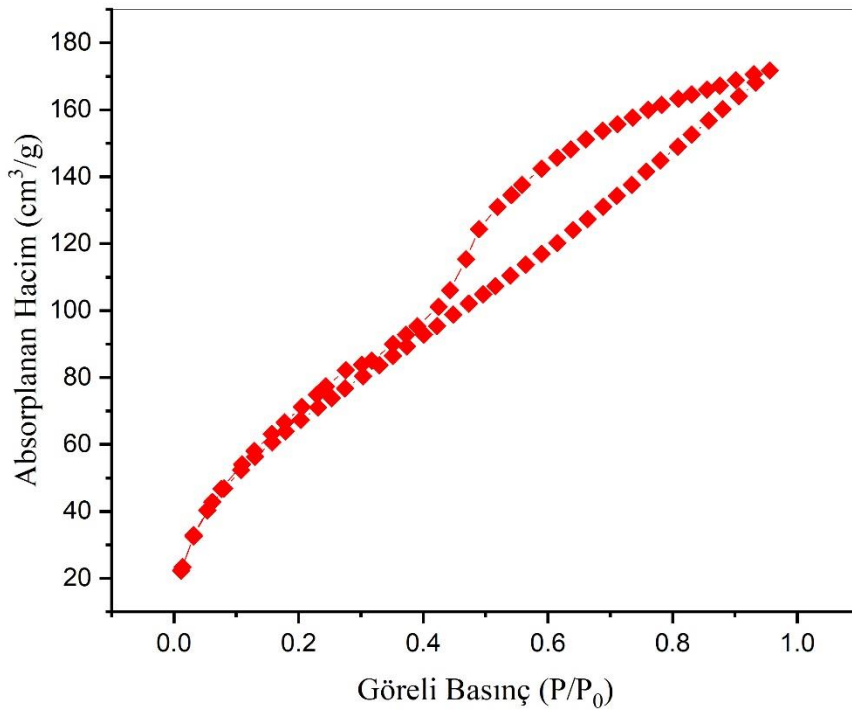
Şekil 3.20: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerojelin yüksek çözünürlüklü XPS taraması

Silika aerojel APTES ile kaplandıktan sonra hidrofobik yapısında değişme olup olmadığını belirlemek için temas açısı analizi yapılmıştır. Şekil 3.21’de verildiği üzere hidrofobik yapıda önemli bir değişme olmamış ve temas açısı 134° olarak bulunmuştur.



Şekil 3.21: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerojelin temas açısı

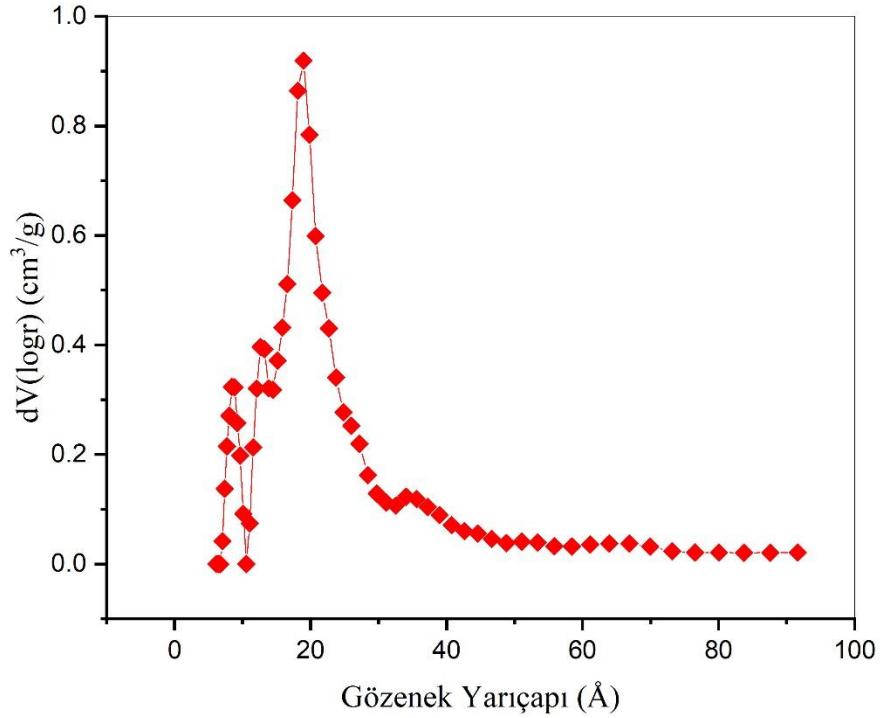
APTES-silika aerjel malzemeye yapılan BET analizinde öncelikle 80 °C’de 24 saat boyunca gaz giderme işlemi yapılmış ve ardından N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizine devam edilmiştir. Analiz bittikten sonra spesifik yüzey alanı çok-noktalı BET yöntemine göre maksimum $p/p_0=0.2$ olacak şekilde beş noktadan hesaplanmıştır. APTES-silika aerjelin spesifik yüzey alanı hesaplama sonucu yaklaşık 300 m² g⁻¹ bulunmuştur. Şekil 3.22’de verilen BET izotermi silika aerjel izotermi ile benzerlik göstererek Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından verilen teknik raporuna göre fizorpsiyon izoterm sınıflandırılmasında TİP-5’e uymaktadır [62]. Bu durum silika aerjelde olduğu üzere APTES-silika aerjelde de mikro-gözeneklerin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.22: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerjelin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

Yine aynı raporda adsorpsiyon histerisiz eğrileri incelendiğinde TİP H3 eğrisine uymaktadır. Bu eğri de aynı şekilde APTES-silika aerjel malzemedeki levha benzeri parçacıkların olduğunu ifade etmektedir.

APTES-silika aerogelin mikro-gözenekliliğe sahip olduğu BET izoterminde kararlaştırıldıktan sonra yine IUPAC raporunda verildiği üzere gözenek boyutu dağılımı yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)'ye göre yapılmıştır. Şekil 3.23'teki grafikte görüldüğü üzere gözenek yarıçapı 10-90 Å arasında değişmektedir. Gözenek yarıçapı 10-30 Å boyutunda yoğunlaşmış olup ortalama yarıçap ise 19 Å'dir.

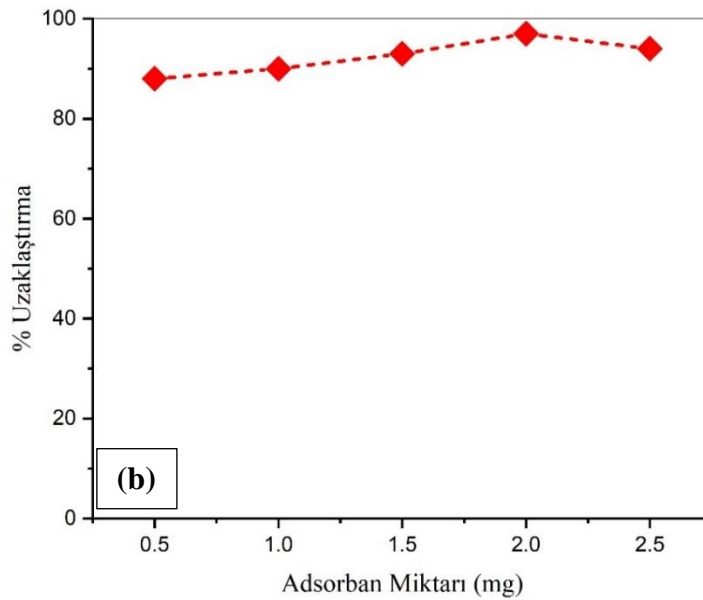
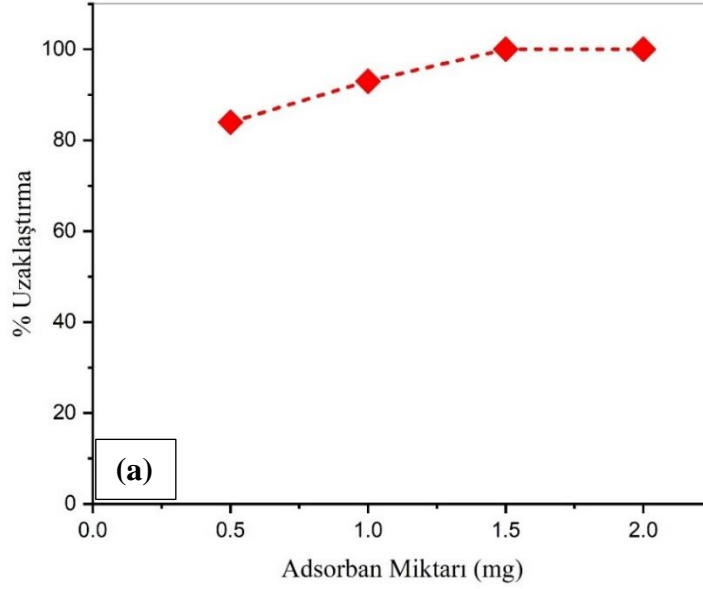


Şekil 3.23: APTES ile fonksiyonelleştirilen silika aerogelin gözenek yarıçapı eğrisi

3.2.7. Adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarının boya tutma üzerindeki etkisini incelemek için MO ve XO boya türlerinin adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında farklı miktarlarda adsorban (0.5, 1, 1.5, 2 mg) kullanılarak yapılmıştır. Bunun için 15 ppm konsantrasyonuna sahip MO ve XO boya türleri hazırlanmıştır. Farklı miktarlardaki adsorbanlara 15 ppm konsantrasyonuna sahip MO ve XO boya türleri solüsyonlarından 10 ml eklenerek oda sıcaklığında ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), optimize edilen pH değerlerinde ve temas süresinde (t) (MO için pH = 4 ve temas süresi 4 dk; XO için pH = 4 ve temas süresi 2 dk) adsorpsiyon uygulaması gerçekleştirildi. Adsorpsiyon örneklerinin boya uzaklaştırma kapasitesini belirlemek için UV-Vis spektroskopisine bakıldı. Şekil 3.24a'da verilen grafikte MO boya türü için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%100) 1.5 mg adsorban miktarında

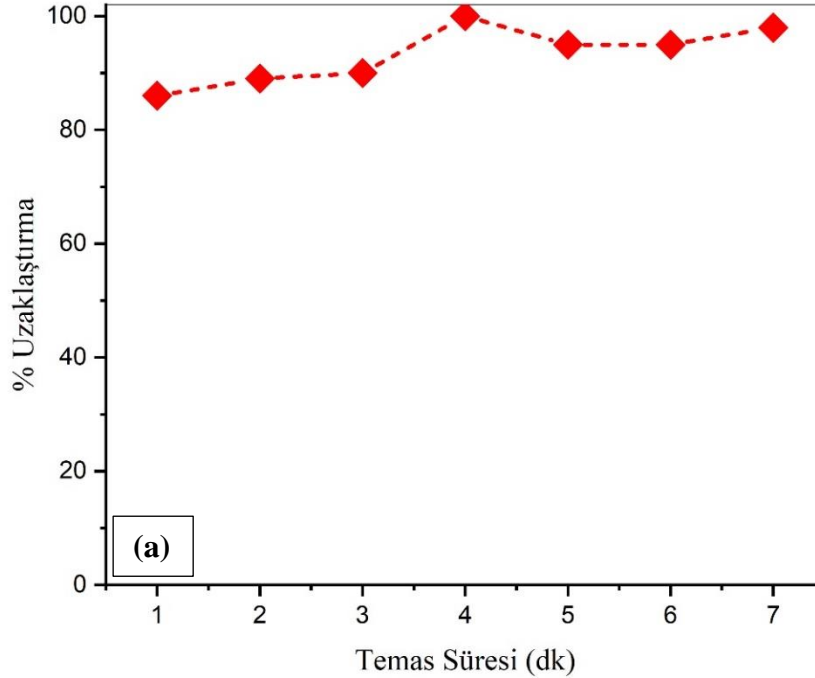
gerçekleşirken, Şekil 3.24b’de verilen grafikte XO boya için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%97) 2 mg adsorban miktarında gerçekleşmiştir. Bunun sebebi ise MO boyanın XO boyaya göre elektrostatik yük bakımından daha kararlı olması ve daha küçük moleküller boyuta sahip olmasıdır [61].



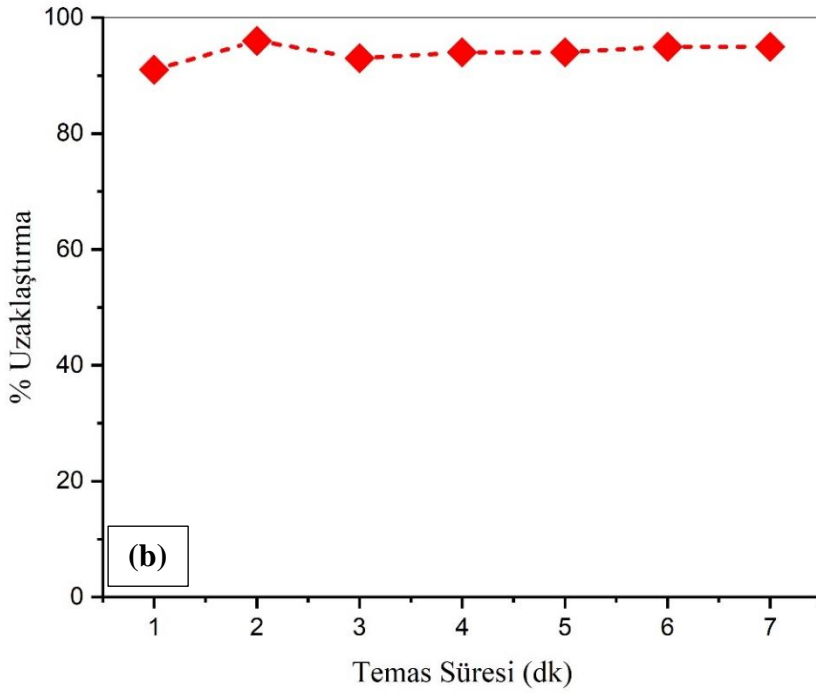
Şekil 3.24: Adsorban miktarının boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, t = 4 dk, T = 25 °C) (a); XO (pH = 4, t = 2 dk, T = 25 °C) (b)

3.2.8. Temas süresi etkisi

Su kaynaklarının çeşitli faktörler sebebiyle kirlenmesi başta canlılar olmak üzere ekosistemi tehdit etmektedir. Ekosistemi korumak adına çevreci bir yaklaşım içeren bu çalışmada, sulara karışan tekstil boya larını temizlenmesi amaçlanmıştır. Sudaki kirliliği arındırmakta önemli unsurlardan birisi bu sürecin olabildiğince kısa sürmesidir. Böylece ihtiyaç halinde kısa süre içerisinde fazla miktarda arındırılmış su elde edilebilir. Her iki boya için (MO ve XO) adsorban miktarı belirlendikten sonra temas süresi incelendi. Bu çalışmada, MO için 1.5 mg adsorbana 15 ppm boyalı solüsyondan 10 ml eklendi (pH = 4, T = 25 °C). XO boya için ise 2 mg adsorbana 15 ppm boyalı solüsyondan 10 ml eklendi (pH = 4, T = 25 °C). Hazırlanan bu adsorpsiyon örnekleri farklı temas sürelerine (1-7 dk) tabi tutuldu. Şekil 3.25a'da MO boya için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%100) 4. dakikada gerçekleşmiştir. XO boya için Şekil 3.25b'de görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (%96) 2. dakikada gerçekleşmiştir.



Şekil 3.25: Temas süresinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b)

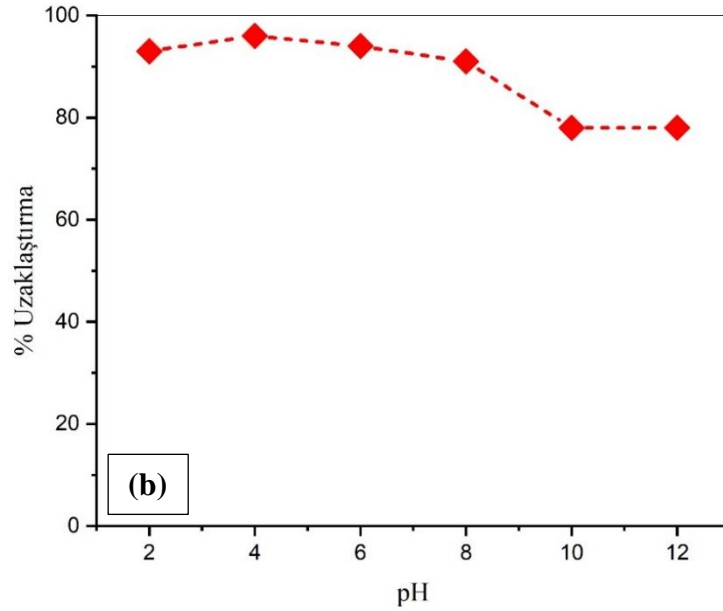
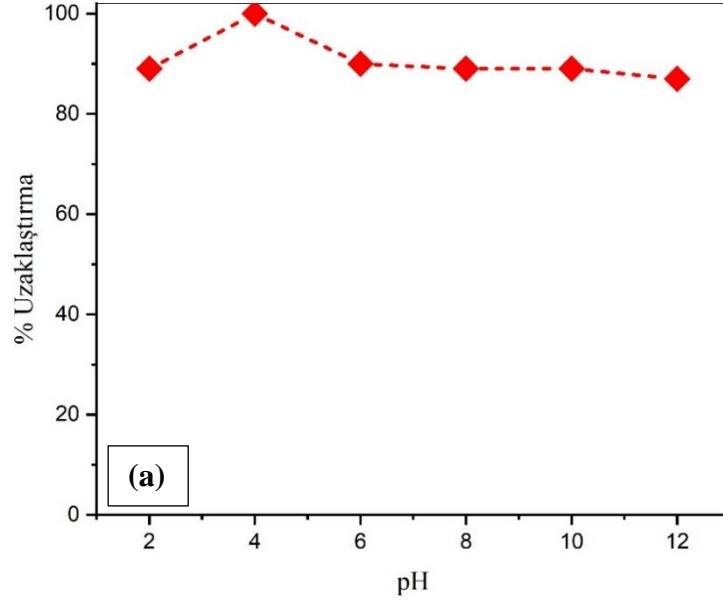


Şekil 3.25 (devam): Temas süresinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (pH = 4, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b)

3.2.9. pH değerinin etkisi

Bu çalışmada boyanın adsorbana tutunup sudan uzaklaştırılması fiziksel bir olaydır. Bu sebeple pH etkisi burada belirleyici rol oynamaktadır. Şekil 3.26a'daki grafik MO boya için (t = 4 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) farklı pH değerlerinde (2-12) yapılan adsorpsiyon deneylerinin UV-Vis spektrometresi ile belirlenen adsorpsiyon kapasitesini vermektedir. pH değerlerini ayarlamak için 0.1M HCl ve 0.1M NaOH kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi pH 2 ile 4 değerleri arasında artarken pH = 4 değerinde maksimum kapasiteye (%100) ulaşmıştır. pH 4 değerinden sonra azalarak dengeye gelmiştir. Adsorbanın pH = 4 değerinde maksimum kapasiteye gelmesinin sebebi; APTES kaplamasından gelen amin grubunun düşük pH'ta protonlanıp yüzey yükünün değişerek pozitif olmasıdır. Adsorbanın yüzey yükünün pozitif olması anyonik boya olan MO ile elektrostatik bir çekim oluşturur. Oluşan bu güçlü çekimden dolayı boya adsorbana fiziksel bir şekilde tutunarak sudan başarılı bir

şekilde uzaklaştırılır. Şekil 3.26b’de verilen grafikte XO boyası için de aynı koşullar geçerli olup en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (%96) pH = 4 değerinde ulaşmıştır.



Şekil 3.26: pH değerinin boyayı uzaklaştırmadaki etkisi: MO (t = 4 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO (t = 2 dk, T = 25 °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b)

3.2.10. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon uygulamalarında, bir çözültideki katı ve sıvı faz arasında çözünen maddenin dağılımı ve dağılım katsayısı farklı izotermlemlerle açıklanabilir. Bu izotermlemler arasında Langmuir ve Freundlich izotermlemleri en sık kullanılmaktadır. Langmuir izotermi; adsorpsiyon işleminin homojen bir şekilde tek katman olarak kabul edilir. Yani her bir boya molekülünün spesifik olarak bir bölgeye yerleştiği varsayılır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine yüzey tamamen kaplanınca ulaştığı kabul edilir. Langmuir izotermlemlerin lineer formu Denklem 3.11'deki gibidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3.11)$$

Burada q_e (mg g^{-1}) adsorbantın birim kütle başına adsorpladığı boya miktarını temsil ederken, C_e (mg L^{-1}) boyanın denge halindeki konsantrasyonunu, q_{\max} (mg g^{-1}) maksimum tek katman adsorpsiyon kapasitesini ve b (L mg^{-1}) ise adsorpsiyondaki enerji değişimini vermektedir.

Çizelge 3.8: APTES kaplı silika aerogelin MO ve XO adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri.

	parameters	MO	XO
Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	144.93	101.01
	b (L mg^{-1})	34.5	24.75
	R_L	0.002	0.003
	R^2	0.957	0.862
Freundlich	K_f (mg g^{-1})	27.428	21.208
	$1/n$	0.166	0.155
	R^2	0.943	0.947

Langmuir izotermi birimsiz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) ile ifade edilir. Bu faktör adsorpsiyon işleminin elverişli olup-olmadığı belirlenmesine yardımcı olup Denklem 3.12'de gösterilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{b \cdot C_0 + 1} \quad (3.12)$$

Bu denklemde C_0 (mg/L) boyanın başlangıç konsantrasyonunu belirtmektedir. Eğer R_L değeri 1'den büyükse ($R_L > 1$) adsorpsiyonun uygun olmadığını, R_L değeri 1'e eşitse ($R_L = 1$) lineer olduğunu, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyonun elverişli olduğunu ve eğer R_L değeri sıfırsa ($R_L = 0$) işlemin tersinmez olduğu anlamına gelir.

Adsorpsiyon işlemlerinde en sık kullanılan bir diğer izoterm ise Freundlich'tir. Freundlich izoterm modeli deneyseldir. Langmuir izoterm modeli tek tabaka halinde homojen bir adsorpsiyon olayını betimlerken Freundlich izotermi ise heterojen bir yapıda çoklu katman şeklinde bir adsorpsiyon modelinden bahseder [77]. Freundlich izoterm modelinin lineer formu Denklem 3.13'te verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.13)$$

Bu denklemde q_e (mg g^{-1}) adsorbana tutunan denge halindeki boya konsantrasyonunu vermektedir. C_e (mg L^{-1}) boya solüsyonunun denge konsantrasyonunu verir. K_f (mg g^{-1}) Freundlich sabiti olup adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. $1/n$ değeri eğim olup heterojenlik faktörünü vermektedir. Bu faktörün değeri 0 ile 1 arasında ise ($0 < 1/n < 1$) uygun kabul edilip adsorpsiyon yoğunluğunun ve yüzey heterojenliğinin bir ölçümü kabul edilir [74].

Çizelge 3.9: Çeşitli silika aerojel bazlı adsorbanların adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması

Adsorbanlar	Kullanılan Boyalar	Adsorpsiyon Kapasitesi (q_{\max}) (mg g^{-1})	Temas Süresi (dk)	Kaynakça
monolitik aerojel	MM	218.82	600	[78]
mezogözenekli Ni-C-Ni/silika aerojel	MM	54	20	[79]
silika aerojel	RB, MM,	191.22, 51.16 ve	60	[80]
	KM	24.86		
modifiye selüloz nanofibril organosilika aerojel	MO	186.7	240	[81]
silika aerojel	RLCA	44.1	30	[82]
	MM, NY,	598.8, 621.1 ve	7, 7 ve 12	[83]
MO	892.9			
kitozan-silika aerojel	KK	150	3000	[84]
selüloz nanofibril/karbon hibrit aerojel	KK	585.3	90	[85]
silika aerojel	AO-7	20.2	30	[86]
APTES-silika aerojel	MO ve XO	144.93 ve 101.01	4 ve 2	mevcut tez çalışması

Silika aerojele APTES kaplanarak elde edilen adsorbanın MO ve XO boya ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri Çizelge 3.8’de verilmiştir. MO boya için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 144.93 mg g⁻¹ iken XO boya için 101.01 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. İki izotermin regresyon katsayıları (R²) karşılaştırılacak olursa; MO boya için hem Langmuir hem de Freundlich R² sonuçları yakın çıkmış ve başarılı bir sonuç hesaplanmıştır. XO boya için ise Freundlich R² değeri Langmuir değerine göre daha yüksek hesaplanmıştır. Üretilen adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi literatürdeki silika aerojelden üretilen diğer adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.9’da verilen karşılaştırma, bu tez çalışmasında üretilen adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin literatürdeki benzer adsorbanlardan daha iyi bir performans sergilediğini kanıtlamaktadır. Buna ek olarak, tez çalışmasında üretilen adsorban, literatürdeki benzerlerine göre çok daha kısa temas süresine sahiptir.

3.2.11. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon işlemi için hazırlanan boyalı çözeltilerde, suda çözünen boya moleküllerinin adsorbana geçiş mekanizması ve geçiş oranını belirlemek için adsorpsiyon kinetik hesaplamalarına başvurulur. Bununla ilgili birçok kinetik çeşidi bulunmakla birlikte yaygın olarak kullanılan pseudo-first-order ve pseudo-second-order kinetikleri bu çalışma için seçilmiştir. Pseudo-first-order kinetiğinin lineer formu Denklem 3.14’te verilmiştir

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) * t \quad (3.14)$$

Burada q_e (mg g⁻¹) dengedeki adsorpsiyon kapasitesini verirken, q_t (mg g⁻¹) ise ‘t’ zamandaki adsorpsiyon kapasitesini vermektedir. k₁ (dk⁻¹) oranı pseudo-first-order adsorpsiyon sabitini vermektedir.

Çizelge 3.10: APTES kaplı silika arojelinde MO ve XO adsorpsiyonunun pseudo-first-order ve pseudo-second-order kinetikleri

	parametreler	MO	XO
pseudo-first-order	q_e (mg g ⁻¹)	22	3.441
	k_1 (dk ⁻¹)	-0.485	-0.21
	R^2	0.79	0.85
pseudo-second-order	q_e (mg g ⁻¹)	101	71.94
	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0.042	0.155
	R^2	1	1

Çizelge 3.10’da iki farklı kinetik için bulunan k_1 , k_2 , q_e ve R^2 sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu tez çalışmasında yapılan anyonik boyaların (MO ve XO) adsorpsiyonları pseudo-second-order kinetiğine daha uyumlu sonuçlar vermiştir. Pseudo-second-order kinetiğinin hesaplanması Denklem 3.15’te verilen eşitliğe göre yapılmıştır.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (3.15)$$

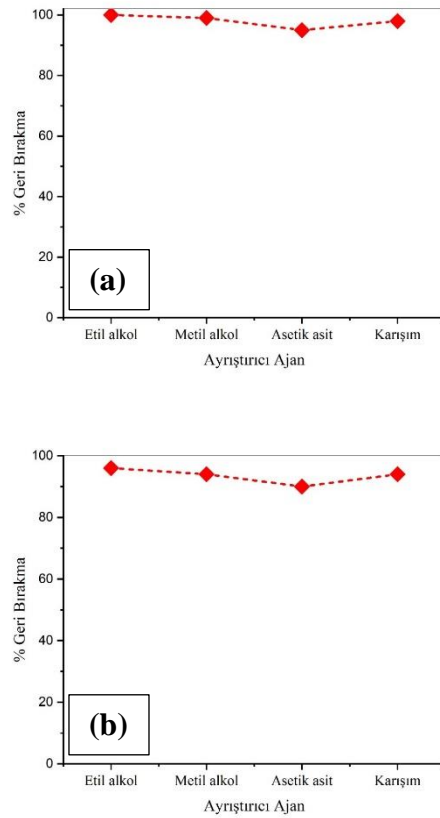
Bu denklemde ise k_2 (g mg⁻¹dk⁻¹) parametresi pseudo-second-order sabitini vermektedir.

3.2.12. Desorpsiyon çalışmaları

Tez çalışması içerisinde amaçlananlardan bir tanesi de adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini sağlamaktır. Pahalı öncül yerine endüstriyelde yan ürün olarak çıkan uçucu kül kullanılarak maliyeti düşük bir adsorban elde edildi. Buna ek olarak, eğer adsorbanın tekrar kullanılabilirliği de sağlanırsa tamamen ekonomik ve çevre dostu bir çalışma haline gelecekti. Bundan yola çıkılarak farklı solventler ile desorpsiyon çalışmaları yapıldı. Bu uygulama için ayrıştırıcı ajan olarak etil alkol, metil alkol, 1M asetik asit ve 1:1 hacimsel oranında 1M asetik asit:metil alkol karışımı kullanıldı. Literatürde benzer olan çalışmalarda desorpsiyon için hidroklorik asit ve sodyum hidroksit de kullanılmıştır [8,61]. Fakat Şekil 3.26’da anlaşılacağı üzere hem MO boya için hem de XO boya için her pH değerinde adsorpsiyon çok yüksektir. Bu sebeple bu

çalışmada desorpsiyon için hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ayrıştırıcı ajan olarak kullanılmadı.

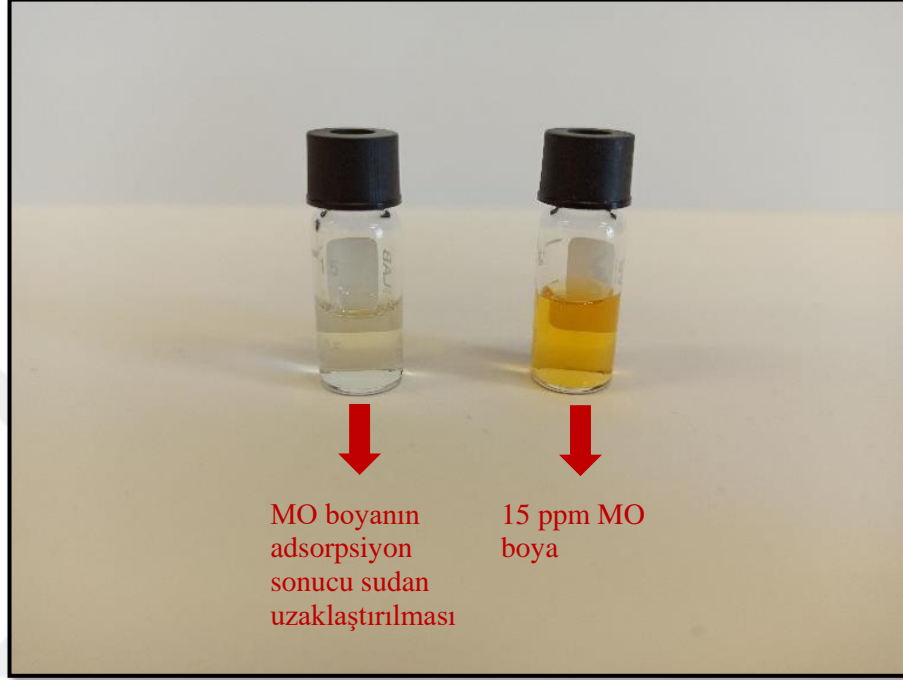
Desorpsiyon işlemi için adsorpsiyonda optimize edilen parametreler kullanıldı (MO için $t = 4$ dk ve $T = 25$ °C; XO için $t = 2$ dk ve $T = 25$ °C). Bunun için boya ile yüklenmiş adsorban farklı ayrıştırıcı ajanlar etil alkol, metil alkol, 1M asetik asit ve 1:1 hacimce karıştırılmış 1M asetik asit:metil alkol ile yıkanmıştır. Her bir ayrıştırıcı ajandan 10 ml alınmıştır. Adsorbanın desorpsiyonunu analiz etmek için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Şekil 3.27'deki grafiklerde MO ve XO boya için adsorbanın farklı ayrıştırıcı ajanlarda boyayı geri bırakma yüzdesi verilmiştir. Spektrometre sonuçlarına göre desorpsiyon uygulamasında, etil alkol MO boya için %96 geri bırakma sağlarken XO boya için %100 geri bırakma sağlamıştır. En nihayetinde her iki boya için de etil alkol en uygun ayrıştırıcı ajan olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.27: Desorpsiyon için kullanılan farklı ayrıştırıcı ajanların etkisi: MO ($t = 4$ dk, $T = 25$ °C, adsorban miktarı = 1.5 mg) (a); XO ($t = 2$ dk, $T = 25$ °C, adsorban miktarı = 2 mg) (b)

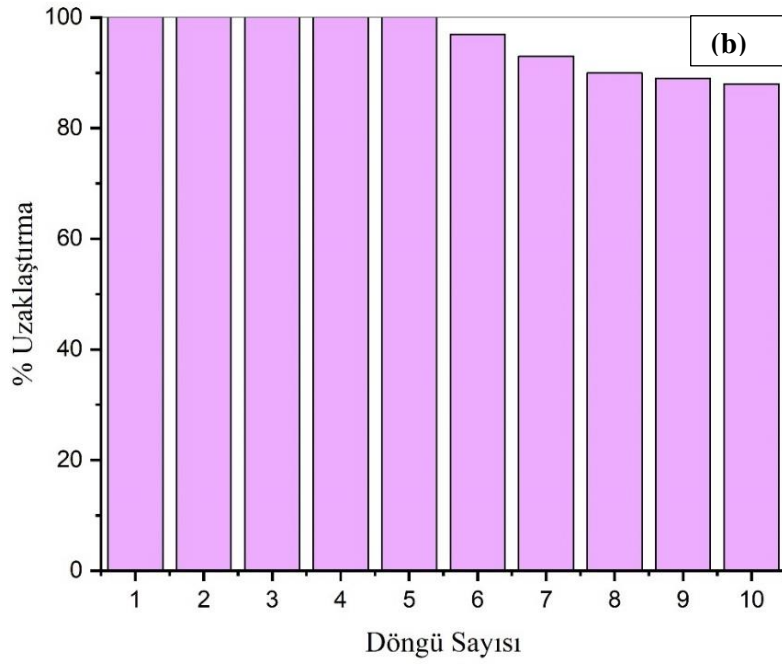
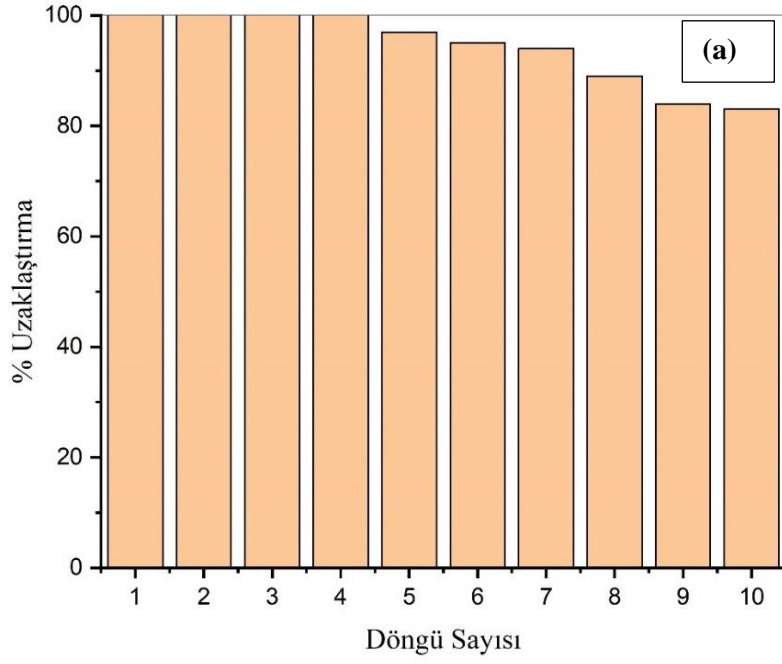
3.2.13. Adsorbanın tekrar kullanılabilirlik çalışmaları

Elde edilen APTES kaplı silika aerojelin, hazırlanan MO ve XO boya larını optimize edilen parametrelerdeki adsorpsiyonu %100 olarak bulunmuştur. Tez amaçlarından birine böylece çok başarılı bir şekilde ulaşılmıştır (Şekil 3.28).



Şekil 3.28: APTES kaplı silika aerojel adsorbanın MO boya ile adsorpsiyon çalışması

Bir başka hedef ise maliyeti en aza indirmek için adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini incelemektir. Yapılan desorpsiyon deneylerinde etil alkolün MO ve XO boya ları için en uygun ayrıştırıcı ajan olduğu saptanmış ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarına başlanmıştır. Bu çalışmada MO ve XO boya larına 10 döngü adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.29’da görüldüğü üzere her iki boya için de adsorban yüksek adsorpsiyon kapasitesi kararlılığını korumuştur. Adsorban MO boya için ilk 4 döngüde %100 adsorpsiyon sağlarken 10. döngü %83 adsorpsiyon kapasitesini korumuştur. XO boya için ise adsorban ilk 5 döngüde %100 adsorpsiyon sağlarken 10. döngüde %88 ile yüksek bir adsorpsiyon değeri vermiştir.



Şekil 3.29: APTES kaplı silika aerojel adsorbantın tekrar kullanılabilirlik çalışmaları: MO (pH = 4, t = 4 dk, T = 25 °C, adsorbant miktarı = 1.5 mg) (a); XO (pH = 4, t = 2 dk, T = 25 °C, adsorbant miktarı = 2 mg) (b)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Aerogeller, sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı son yıllarda hakkında yapılan çalışmaların sayısı ivme kazanmıştır. Tez çalışmasında, pahalı öncüller yerine endüstride yan ürün olarak oluşan uçucu külden ortam basıncında kurutma tekniği ile düşük maliyetli silika aerogel üretilmiştir. Üretilen silika aerogel SEM ve TEM cihazlarıyla morfojik olarak incelenmiştir. Devamında karakteristiğini belirlemek ve yapılan yüzey modifikasyonunun başarılı olup olmadığını karar vermek için XRD ve XPS analizleri yapılmıştır. Bunlara ek olarak spesifik yüzey alanını ve gözenek boyut dağılımını bulabilmek için BET analizi yapılmıştır. En son ise termal kararlılığını ölçmek için termogravimetrik analiz yapıp temas açısını ölçerek hidrofobik bir yapısı olduğu belirlenmiştir. Üretilen silika aerogel amin grupları (APTES) ile fonksiyonelleştirilip yeni bir adsorban çeşidi olarak geliştirilmiştir. Elde edilen adsorban tekstilde sıklıkla kullanılan iki farklı boya (MO ve XO) ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve UV-Vis spektroskopisi ile ölçülmüştür. APTES kaplı silika aerogel adsorban MO ve XO boya için sudan %100 uzaklaştırmış olup q_{max} değerleri sırasıyla 144.93 ve 101.01 mg g⁻¹'dir. Düşük pH değerinde (pH = 4) adsorban protonlanarak pozitif bir yüke sahip olur ve böylece anyonik boyalar ile olan elektrostatik etkileşimi artmıştır. Yapılan adsorpsiyon işlemi MO ve XO boyası için düşük adsorban miktarlarında (1.5 mg ve 2 mg) ve kısa temas sürelerinde (4 dk ve 2 dk) başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. MO boyanın adsorpsiyon işleminde Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisi de uygun olurken XO boyanın adsorpsiyonu için Freundlich izotermi daha uygun bir model olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun kinetik hesaplamalarında ise her iki boya için pseudo-second-order daha uygun bir korelasyon vermiştir. Tüm bunlara ek olarak, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği üzerine çalışılmıştır. MO ve XO boya için 10 döngü adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi yapılmıştır. MO boya ilk 4 döngüde sudan %100 uzaklaştırılırken XO boya ilk 5 döngüde %100 uzaklaştırılmıştır. 10. döngüde ise adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir azalış olmaksızın MO boya %83 ve XO boya %88 olarak sudan uzaklaştırılmıştır. Makalede yayınlanan önceki çalışmada LCFA-APTES adsorbanı MO boyayı %98 oranında uzaklaştırırken XO boyayı %75 oranında uzaklaştırmış ve q_{max} değerleri sırasıyla 17.91 ve 14.72 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yine önceki çalışmada adsorpsiyon işlemi 5 dakika gibi kısa bir temas süresinde

gerçekleşirken adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinde istenilen başarıya ulaşılmamıştır. Bunun üzerine üretilen APTES kaplı silika aerojel, LCFA-APTES'e göre adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek bir adsorban olurken adsorpsiyon işlemi de daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Böylece maliyeti düşük bir aerojel üretmenin yanında tekrar kullanılabilirliği olan bir adsorban üretilerek canlılığı ve doğayı tehdit eden zararlı tekstil boya ları sudan uzaklaştırılmıştır.

Tez süresi boyunca yapılan çalışmalar başarılı bir şekilde sonuçlanmış ve belirlenen hedeflere ulaşılmıştır. İleriki zamanlarda endüstriyel miktarlarda silika aerojel üretimi planlanmaktadır. Yüksek miktarlarda üretilen silika arojellere farklı yüzey modifikasyonları yapılarak su kaynaklarına boşaltılan zararlı tekstil boya larını, ağır metalleri ve tıbbi atıkları sudan uzaklaştırmak amaçlanmaktadır. Bu uygulamalar amaçlanırken kullanışlı olması ve gerektiğinde taşınabilir olması göz önünde tutulmaktadır. Bu sebeple membran şeklinde bir adsorban sistemi yapılarak kolay ve pratik bir çözüm üretilmesi hedeflenmektedir. Bunun yanında, zor koşullarda çalışan ve içilebilir su kaynağı yetersiz olan özellikle askeri ve güvenlik personelleri için taşınabilir su arıtma cihazı üretmek ileri dönük çalışmalar arasında yerini almaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] **Ahmed, Z. T., & Hand, D. W.** (2015). Direct adsorption isotherms of AEAs and fly ash: α -olefin sulfonate and combination admixtures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(2), 216-223.
- [2] **Jin, S., Zhao, Z., Jiang, S., Sun, J., Pan, H., & Jiang, L.** (2021). Comparison and summary of relevant standards for comprehensive utilization of fly ash at home and abroad. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 621, No. 1, p. 012006). IOP Publishing.
- [3] **Özdemir, O. R. H. A. N., & Celik, M. S.** (2002). Characterization and recovery of lignitic fly ash byproducts from the Tuncbilek power station. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 41(2), 143-150.
- [4] *2012 Coal combustion product production & use survey report.*, "<http://www.aaa-usa.org/Portals/9/Files/PDFs/revisedFINAL2012CCPSurveyReport.pdf>" 2012 (accessed March 3, 2014).
- [5] **Somerset, V., Petrik, L., & Iwuoha, E.** (2005). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash filtrates into zeolites 2: Utilization in wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(8), 1627-1636.
- [6] **Zhao, K., Hu, Y., Tian, Y., Chen, D., & Feng, Y.** (2020). Chlorine removal from MSWI fly ash by thermal treatment: Effects of iron/aluminum additives. *Journal of Environmental Sciences*, 88, 112-121.
- [7] **Ahmaruzzaman, M.** (2009). Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater. *Energy & Fuels*, 23(3), 1494-1511.
- [8] **Dogar, S., Nayab, S., Farooq, M. Q., Said, A., Kamran, R., Duran, H., & Yameen, B.** (2020). Utilization of biomass fly ash for improving quality of organic dye-contaminated water. *ACS omega*, 5(26), 15850-15864.
- [9] **Lellis, B., Fávoro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C.** (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290.
- [10] **Barakat, M. A., Kumar, R., Lima, E. C., & Seliem, M. K.** (2021). Facile synthesis of muscovite-supported Fe₃O₄ nanoparticles as an adsorbent and heterogeneous catalyst for effective removal of methyl orange: Characterisation, modelling, and mechanism. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 119, 146-157.
- [11] **Farrukh, A., Akram, A., Ghaffar, A., Tuncel, E., Oluz, Z., Duran, H., ... & Yameen, B.** (2014). Surface-functionalized silica gel adsorbents for efficient remediation of cationic dyes. *Pure and Applied Chemistry*, 86(7), 1177-1188.

- [12] **Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- [13] **Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G.** (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- [14] **Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P.** (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of environmental management*, 93(1), 154-168.
- [15] **Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E.** (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105-145.
- [16] **Gupta, V. K.** (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- [17] **Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., & Samuel Suman Raj, D.** (2005). Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4(4), 245-273.
- [18] **Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M.** (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- [19] **Liang, C. Z., Sun, S. P., Li, F. Y., Ong, Y. K., & Chung, T. S.** (2014). Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 469, 306-315.
- [20] **Wu, J., Eiteman, M. A., & Law, S. E.** (1998). Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater. *Journal of environmental engineering*, 124(3), 272-277.
- [21] **Hu, Q. H., Qiao, S. Z., Haghseresht, F., Wilson, M. A., & Lu, G. Q.** (2006). Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(2), 733-738.
- [22] **Silva, T. L., Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Leandro, P. K., Bedin, K. C., ... & Almeida, V. C.** (2016). Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. *Chemical Engineering Journal*, 303, 467-476.
- [23] **Lorenc-Grabowska, E., & Gryglewicz, G.** (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and pigments*, 74(1), 34-40.

- [24] **Nayab, S., Baig, H., Ghaffar, A., Tuncel, E., Oluz, Z., Duran, H., & Yameen, B.** (2018). Silica based inorganic–organic hybrid materials for the adsorptive removal of chromium. *RSC advances*, 8(42), 23963-23972.
- [25] **Barbosa, T. R., Foletto, E. L., Dotto, G. L., & Jahn, S. L.** (2018). Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. *Ceramics International*, 44(1), 416-423.
- [26] **Mall, I. D., Srivastava, V. C., & Agarwal, N. K.** (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and pigments*, 69(3), 210-223.
- [27] **Gupta, V. K., Mittal, A., Gajbe, V., & Mittal, J.** (2006). Removal and recovery of the hazardous azo dye acid orange 7 through adsorption over waste materials: bottom ash and de-oiled soya. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(4), 1446-1453.
- [28] **Ghosh, R. K., & Reddy, D. D.** (2014). Crop Residue Ashes as Adsorbents for Basic Dye (M ethylene Blue) Removal: Adsorption Kinetics and Dynamics. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 42(8), 1098-1105.
- [29] **Rashidi, N. A., & Yusup, S.** (2016). Overview on the potential of coal-based bottom ash as low-cost adsorbents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 1870-1884.
- [30] **Koshy, N., & Singh, D. N.** (2016). Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1460-1472.
- [31] **Chandrasekar, G., & Ahn, W. S.** (2008). Synthesis of cubic mesoporous silica and carbon using fly ash. *Journal of non-crystalline solids*, 354(33), 4027-4030.
- [32] **Li, D., Min, H., Jiang, X., Ran, X., Zou, L., & Fan, J.** (2013). One-pot synthesis of Aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 404, 42-48.
- [33] **Hench, L. L., & West, J. K.** (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.

- [34] Memic, A., Colombani, T., Eggermont, L. J., Rezaeeyazdi, M., Steingold, J., Rogers, Z. J., ... & Bencherif, S. A. (2019). Latest advances in cryogel technology for biomedical applications. *Advanced Therapeutics*, 2(4), 1800114.
- [35] Torres, C. E. I., Quezada, T. E. S., Kharissova, O. V., Kharisov, B. I., & de la Fuente, M. I. G. (2021). Carbon-based aerogels and xerogels: Synthesis, properties, oil sorption capacities, and DFT simulations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104886.
- [36] Du, A., Zhou, B., Zhang, Z., & Shen, J. (2013). A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, 6(3), 941-968.
- [37] Dorcheh, A. S., & Abbasi, M. H. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of materials processing technology*, 199(1-3), 10-26.
- [38] Chen, Y., Zhang, L., Yang, Y., Pang, B., Xu, W., Duan, G., ... & Zhang, K. (2021). Recent progress on nanocellulose aerogels: Preparation, modification, composite fabrication, applications. *Advanced Materials*, 33(11), 2005569.
- [39] Hüsing, N., & Schubert, U. (1998). Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(1-2), 22-45.
- [40] Hrubesh, L. W. (1998). Aerogel applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 335-342.
- [41] Thottathil, S., Thomas, S., Kalarikkal, N., & Rouxel, D. (Eds.). (2018). *Advanced Polymeric Materials for Sustainability and Innovations*. CRC Press.
- [42] Maleki, H. (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 300, 98-118.
- [43] Chakraborty, S., Pisal, A. A., Kothari, V. K., & Venkateswara Rao, A. (2016). Synthesis and characterization of fibre reinforced silica aerogel blankets for thermal protection. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.

- [44] Štandeker, S., Veronovski, A., Novak, Z., & Knez, Ž. (2011). Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions. *Desalination*, 269(1-3), 223-230.
- [45] Falsafi, M. H., Moghaddas, M., & Moghaddas, J. (2020). Removal of heavy metals from synthetic wastewater using silica aerogel-activated carbon composite by adsorption method. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 7(1), 90-96.
- [46] Rao, A. V., Bhagat, S. D., Hirashima, H., & Pajonk, G. M. (2006). Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. *Journal of colloid and interface science*, 300(1), 279-285.
- [47] Yun, S., Luo, H., & Gao, Y. (2014). Superhydrophobic silica aerogel microspheres from methyltrimethoxysilane: rapid synthesis via ambient pressure drying and excellent absorption properties. *RSC Advances*, 4(9), 4535-4542.
- [48] Hu, W., Li, M., Chen, W., Zhang, N., Li, B., Wang, M., & Zhao, Z. (2016). Preparation of hydrophobic silica aerogel with kaolin dried at ambient pressure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 501, 83-91.
- [49] Tang, Q., & Wang, T. (2005). Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying. *The Journal of supercritical fluids*, 35(1), 91-94.
- [50] Shen, M., Jiang, X., Zhang, M., & Guo, M. (2020). Synthesis of SiO₂-Al₂O₃ composite aerogel from fly ash: a low-cost and facile approach. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93(2), 281-290.
- [51] Zhu, J., Guo, S., & Li, X. (2015). Facile preparation of a SiO₂-Al₂O₃ aerogel using coal gangue as a raw material via an ambient pressure drying method and its application in organic solvent adsorption. *RSC Advances*, 5(125), 103656-103661.
- [52] Wu, X., Fan, M., McLaughlin, J. F., Shen, X., & Tan, G. (2018). A novel low-cost method of silica aerogel fabrication using fly ash and trona ore with ambient pressure drying technique. *Powder Technology*, 323, 310-322.
- [53] Cheng, Y., Xia, M., Luo, F., Li, N., Guo, C., & Wei, C. (2016). Effect of surface modification on physical properties of silica aerogels derived from fly

ash acid sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 200-206.

- [54] **Shi, F., Liu, J. X., Song, K., & Wang, Z. Y.** (2010). Cost-effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying. *Journal of non-crystalline solids*, 356(43), 2241-2246.
- [55] **Meador, M. A. B., Fabrizio, E. F., Ilhan, F., Dass, A., Zhang, G., Vassilaras, P., ... & Leventis, N.** (2005). Cross-linking amine-modified silica aerogels with epoxies: mechanically strong lightweight porous materials. *Chemistry of Materials*, 17(5), 1085-1098.
- [56] **Zhang, D., Hegab, H. E., Lvov, Y., Dale Snow, L., & Palmer, J.** (2016). Immobilization of cellulase on a silica gel substrate modified using a 3-APTES self-assembled monolayer. *SpringerPlus*, 5(1), 1-20.
- [57] **Katti, A., Shimpi, N., Roy, S., Lu, H., Fabrizio, E. F., Dass, A., ... & Leventis, N.** (2006). Chemical, physical, and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amine-modified silica aerogels. *Chemistry of Materials*, 18(2), 285-296.
- [58] **Ilhan, F., Fabrizio, E. F., McCorkle, L., Scheiman, D. A., Dass, A., Palczer, A., ... & Leventis, N.** (2006). Hydrophobic monolithic aerogels by nanocasting polystyrene on amine-modified silica. *Journal of Materials Chemistry*, 16(29), 3046-3054.
- [59] **Zhang, Y., Xia, K., Liu, X., Chen, Z., Du, H., & Zhang, X.** (2019). Synthesis of cationic-modified silica gel and its adsorption properties for anionic dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102, 1-8.
- [60] **Shao, Z. D., Cheng, X., & Zheng, Y. M.** (2018). Facile co-precursor sol-gel synthesis of a novel amine-modified silica aerogel for high efficiency carbon dioxide capture. *Journal of colloid and interface science*, 530, 412-423.
- [61] **Nayab, S., Farrukh, A., Oluz, Z., Tuncel, E., Tariq, S. R., Rahman, H. U., ... & Yameen, B.** (2014). Design and fabrication of branched polyamine functionalized mesoporous silica: an efficient absorbent for water remediation. *ACS applied materials & interfaces*, 6(6), 4408-4417.
- [62] **Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore

size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

- [63] **Ruiz-Cañas, M. C., Corredor, L. M., Quintero, H. I., Manrique, E., & Romero Bohórquez, A. R.** (2020). Morphological and structural properties of amino-functionalized fumed nanosilica and its comparison with nanoparticles obtained by modified Stöber method. *Molecules*, 25(12), 2868.
- [64] **Xia, K., Ferguson, R. Z., Losier, M., Tchoukanova, N., Brüning, R., & Djaoued, Y.** (2010). Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 554-564.
- [65] **Parida, K., Mishra, K. G., & Dash, S. K.** (2012). Adsorption of copper (II) on NH₂-MCM-41 and its application for epoxidation of styrene. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(5), 2235-2246.
- [66] **Subbaiah, M. V., & Kim, D. S.** (2016). Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 128, 109-117.
- [67] **Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., & Kurup, L.** (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2), 229-240.
- [68] **Barakat, M. A., Selim, A. Q., Mobarak, M., Kumar, R., Anastopoulos, I., Giannakoudakis, D., ... & Komarneni, S.** (2020). Experimental and theoretical studies of methyl orange uptake by mn-rich synthetic mica: insights into manganese role in adsorption and selectivity. *Nanomaterials*, 10(8), 1464.
- [69] **Deb, A., Kanmani, M., Debnath, A., Bhowmik, K. L., & Saha, B.** (2019). Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: kinetic, isotherm and optimization of process parameters. *Ultrasonics sonochemistry*, 54, 290-301.

- [70] Yao, Y., Bing, H., Feifei, X., & Xiaofeng, C. (2011). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 82-89.
- [71] Huang, R., Liu, Q., Huo, J., & Yang, B. (2017). Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 24-32.
- [72] Jalil, A. A., Triwahyono, S., Adam, S. H., Rahim, N. D., Aziz, M. A. A., Hairom, N. H. H., ... & Mohamadiah, M. K. A. (2010). Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 755-762.
- [73] Nassar, M. Y., Ali, E. I., & Zakaria, E. S. (2017). Tunable auto-combustion preparation of TiO₂ nanostructures as efficient adsorbents for the removal of an anionic textile dye. *RSC advances*, 7(13), 8034-8050.
- [74] Zhou, L., Gao, C., & Xu, W. (2010). Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs. *ACS applied materials & interfaces*, 2(5), 1483-1491.
- [75] Zhang, D., Hegab, H. E., Lvov, Y., Dale Snow, L., & Palmer, J. (2016). Immobilization of cellulase on a silica gel substrate modified using a 3-APTES self-assembled monolayer. *SpringerPlus*, 5(1), 1-20.
- [76] Farrukh, A., Akram, A., Ghaffar, A., Hanif, S., Hamid, A., Duran, H., & Yameen, B. (2013). Design of polymer-brush-grafted magnetic nanoparticles for highly efficient water remediation. *ACS applied materials & interfaces*, 5(9), 3784-3793.
- [77] Sun, W., & Selim, H. M. (2020). Fate and transport of molybdenum in soils: Kinetic modeling. *Advances in Agronomy*, 164, 51-92.
- [78] Liu, G., Yang, R., & Li, M. (2010). Liquid adsorption of basic dye using silica aerogels with different textural properties. *Journal of non-crystalline solids*, 356(4-5), 250-257.
- [79] Dai, C., Zhang, M., Guo, X., & Ma, X. (2021). Mesoporous composite Ni-CN/SA for selective adsorption of methylene blue from water. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127181.
- [80] Wei, W., Hu, H., Ji, X., Yan, Z., Sun, W., & Xie, J. (2018). Selective adsorption of organic dyes by porous hydrophilic silica aerogels from aqueous system. *Water Science and Technology*, 78(2), 402-414.

- [81] **Grishkewich, N., Li, Y., Liu, K., & Tam, K. C.** (2022). Synthesis and characterization of modified cellulose nanofibril organosilica aerogels for the removal of anionic dye. *Journal of Polymer Research*, 29(7), 1-13.
- [82] **Lamy-Mendes, A., Torres, R. B., Vareda, J. P., Lopes, D., Ferreira, M., Valente, V., ... & Durães, L.** (2019). Amine modification of silica aerogels/xerogels for removal of relevant environmental pollutants. *Molecules*, 24(20), 3701.
- [83] **Yang, L., Zhan, Y., Gong, Y., Ren, E., Lan, J., Guo, R., ... & Lin, S.** (2021). Development of eco-friendly CO₂-responsive cellulose nanofibril aerogels as “green” adsorbents for anionic dyes removal. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124194.
- [84] **Wang, J., Zhou, Q., Song, D., Qi, B., Zhang, Y., Shao, Y., & Shao, Z.** (2015). Chitosan–silica composite aerogels: preparation, characterization and Congo red adsorption. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 76(3), 501-509.
- [85] **Yu, Z., Hu, C., Dichiara, A. B., Jiang, W., & Gu, J.** (2020). Cellulose nanofibril/carbon nanomaterial hybrid aerogels for adsorption removal of cationic and anionic organic dyes. *Nanomaterials*, 10(1), 169.
- [86] **Zhao, W., Zhu, J., Wei, W., Ma, L., Zhu, J., & Xie, J.** (2018). Comparative study of modified/non-modified aluminum and silica aerogels for anionic dye adsorption performance. *RSC advances*, 8(51), 29129-29140.



