



**HİDROFİLİK PİROJENİK SİLİKA İÇİN  
YÜZEY MODİFİKASYONU VE  
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Müge Yermeydan**

**Eskişehir 2020**

**HİDROFİLİK PİROJENİK SİLİKA İÇİN YÜZEY MODİFİKASYONU VE  
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

**Müge YERMEYDAN**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Mayıs 2020**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Müge YERMEYDAN'ın "Hidrofilik Pirojenik Silika için Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyon Çalışmaları" başlıklı tezi 05/05/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### Unvanı Adı Soyadı

### İmza

Üye (Tez Danışmanı):

Prof. Dr. Murat ERDEM

Üye

:

Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

Üye

:

Prof. Dr. Aysel YURT

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### HİDROFİLİK PİROJENİK SİLİKA İÇİN YÜZEY MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Müge YERMEYDAN

Kimya Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Mayıs 2020

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Bu tez çalışmasında, farklı fonksiyonelliklere sahip (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS), n-oktiltrietoksisilan (OTES) ve n-oktadesiltriklorosilan (OTS) ile hidrofilik pirojenik silikanın (FS) yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş, birincil amin fonksiyonelliğine sahip FS-APTMS farklı alkil zincir uzunluklarındaki 1-bromobütan (BB), 1-bromodekan (BD) ve 1-bromoheksadekan (BHD) ile post-modifikasyona uğratılmıştır. Silikaların fonksiyonel grup analizleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanılarak yapılmış, modifikasyon verimleri elementel analiz sonuçları üzerinde hesaplanmış, yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm sistemi ile belirlenmiş ve yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Yapıların termal davranışları termogravimetrik analiz sistemi (TGA) ile aydınlatılmıştır. Yüzeylerin hidrofobik/hidrofilik karakterleri temas açısı ölçümleri ve suda/toluendeki ıslanma davranışları incelenerek değerlendirilmiştir. FS için temas açısı  $12,63^\circ$  iken en yüksek temas açısı değerleri FS-OTS ( $134,22^\circ$ ) ve FS-APTMS-BD için ( $121,84^\circ$ ) gözlenmiştir. Asit Turuncu 8 (AO8) ile silikaların adsorpsiyon özellikleri incelenmiş, suda ıslanma problemi olan hidrofobik silikalar için bu çalışmalar heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında gerçekleştirilmiştir.  $25^\circ\text{C}$ 'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yaklaşık  $435 \text{ mg g}^{-1}$  ile FS-APTMS-BHD için elde edilmiştir. Yüzeylerine AO8 tutturulmuş hibrit pigment yapıları için renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip modifiye silika yapıları aynı zamanda renk doygunluğuna daha kolay ulaşabilen hibrit pigmentleri oluşturmuşlardır. Özellikle, post-modifiye silikalardan elde edilen hibrit pigmentlerin çözücü dayanımları FS esaslı hibrit pigmentlere kıyasla yüksek olmuştur.

**Anahtar Sözcükler:** Pirojenik silika, Yüzey modifikasyonu, Hidrofobiklik, Asit Turuncu 8, Hibrit pigment

## ABSTRACT

### Surface Modification of Hydrophilic Pyrogenic Silica and Characterization Studies

Müge YERMEYDAN

Chemistry Program

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, May 2020

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEM

In this thesis, hydrophilic pyrogenic silica (FS) was modified with (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS), n-octyltriethoxysilane (OTES) and n-octadecyltrichlorosilane (OTS). Then, primary amine functionalized FS-APTMS was post-modified by using 1-bromobutane (BB), 1-bromodecane (BD) and 1-bromohexadecane (BHD). Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and surface area and porosity instrument were used to determine some chemical and physical characteristics of silicas. Modification agent contents of silicas were calculated from elemental analysis results. The thermal stabilities of structures were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The hydrophobic/hydrophilic characteristics of the surfaces were evaluated by analysing wetting behaviors in water/toluene and contact angle measurements. The contact angle of FS was measured 12.63° and the highest contact angle values were observed for FS-OTS (134.22°) and FS-APTMS-BD (121.84°). The adsorption studies were carried out with Acid Orange 8 (AO8). Adsorption studies were carried out in the presence of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) for hydrophobic silicas. The highest adsorption capacity (approximately 435 mg g<sup>-1</sup>) was observed for FS-APTMS-BHD at 25°C. Color analyses were performed for hybrid pigments obtained by AO8 adsorption onto silicas. In particular, the solvent (with different polarities) resistance of hybrid pigments obtained by post-modification was higher compared to other hybrid pigments.

**Keywords:** Fumed silica, Surface modification, Hydrophobicity, Acid Orange 8, Hybrid pigment

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, anlayışlı, sabırlı, bilgi ve tecrübesi ile daima yol gösteren çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Murat ERDEM'e,

Lisans ve yüksek lisans sürecimde gülyüzlü ve anlayışlı bir şekilde desteğini hep hissettiğim hocam Sayın Doç. Dr. Bilge ERDEM'e,

Çalışmam boyunca bilgisi ve yardımlarıyla destek olan Araş. Gör. Emre AKDOĞAN'a, Birlikte çalışmaktan keyif aldığım, her koşulda ve konuda yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarıma,

Daima cesaretlendiren, güçlü olduğuma inandıran Bilal PEKER'e,

Tez sürecimin başında kaybettiğim ama sevgisini ve desteğini hep kalbimde hissettiğim çok sevgili anneanneme,

Koşulsuz sevgileri ile maddi ve manevi desteklerini hiçbir şekilde esirgemeyen, her zaman yanımda olan en değerlilerim annem ve babama,

Bu çetin ve zorlu bilim yolunda hedeflerime ilerlerken bana ışık olan uluönderimiz Mustafa Kemal Atatürk'e,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Müge YERMEYDAN

05/05/2020

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığımı ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Müge YERMEYDAN

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| BAŞLIK SAYFASI.....  | i            |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....   | ii           |
| ÖZET.....  | iii          |
| ABSTRACT.....  | iv           |
| TEŞEKKÜR.....  | v            |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....   | vi           |
| İÇİNDEKİLER.....   | vii          |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....   | ix           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | x            |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....  | xii          |
| 1. GİRİŞ.....  | 1            |
| 1.1. Silika ve Pirojenik Silika.....   | 2            |
| 1.2. Yüzeyle İlişkin Bazı Kavramlar: Hidrofilik, Hidrofobik, Temas<br>Açısı, Islanabilirlik ve Yüzey Gerilimi..... | 7            |
| 1.3. Adsorpsiyon.....  | 10           |
| 1.3.1. Adsorpsiyonun sınıflandırılması.....  | 11           |
| 1.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....   | 12           |
| 1.3.3. Adsorpsiyon izotermleri.....  | 14           |
| 1.3.4. Adsorpsiyon uygulama alanları.....  | 16           |
| 1.4. Asit Turuncu 8 (AO8).....   | 18           |
| 1.5. Hibrit Pigment.....   | 19           |
| 1.6. Pirojenik Silika için Yüzey Modifikasyonu.....  | 20           |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM.....   | 29           |
| 2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....   | 29           |
| 2.2. Enstrümental Karakterizasyon.....   | 30           |
| 2.3. FS Modifikasyonu.....   | 31           |
| 2.3.1. FS'nin silan bileşikleriyle modifikasyonu.....  | 31           |
| 2.3.2. FS-APTMS'in alkil halojenür bileşikleriyle modifikasyonu.....   | 31           |



|   |           |
|---|-----------|
| 2.3.3. Adsorpsiyon çalışmaları, hibrit pigmentlerin eldesi ve pigmentlerin çözücü dayanım testleri..... | 32        |
| <b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>   | <b>34</b> |
| 3.1. FS Modifikasyonu.....  | 34        |
| 3.2. Silikaların Enstrümental Karakterizasyonu.....   | 36        |
| 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....   | 53        |
| 3.3.1. Boyar madde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi:<br>İzoterm Deneyleri.....               | 53        |
| 3.4. Hibrit Pigmentlerin Karakterizasyonu.....  | 62        |
| <b>4. SONUÇ.....</b>  | <b>72</b> |
| <b>KAYNAKÇA.....</b>  | <b>75</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  | <b>86</b> |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| <b>Çizelge 1.1.</b> FS'nin uygulama alanları.....  | 6            |
| <b>Çizelge 3.1.</b> Silikaların bazı fiziksel özellikleri.....   | 37           |
| <b>Çizelge 3.2.</b> Silikaların AO8 adsorpsiyonu için izoterm değerleri.....   | 56           |
| <b>Çizelge 3.3.</b> Bazı adsorbanlar için maksimum AO8 adsorpsiyon kapasiteleri.....   | 56           |
| <b>Çizelge 3.4.</b> FS-OTS ve FS-APTMS-BHD'nin AO8 adsorpsiyonu için izoterm değerleri.....  | 60           |
| <b>Çizelge 3.5.</b> CIE renk uzay sistemine göre adsorban ve hibrit pigmentlerin boya derişimine karşı renk değişim değerleri..... | 64           |
| <b>Çizelge 3.6.</b> Çözücü ile muamele sonrası hibrit pigmentler için AO8 kayıp oranları.....                                      | 69           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Şekil 1.1. Silika yapısı ve yüzey fonksiyonel grupları.....  | 3            |
| Şekil 1.2. FS oluşumu.....   | 4            |
| Şekil 1.3. Süperhidrofobik yapıdaki kendi kendini temizleyebilen Lotus<br>(Nelumbo nucifera) yapraklarının Koch ve Barthlott tarafından elde<br>edilen görüntüsü.....                      | 8            |
| Şekil 1.4. Pürüzlü yüzeyler için pürüzlülük etkisini gösteren iki model.....   | 8            |
| Şekil 1.5. Temas açısına göre hidrofiliklik ve hidrofobiklik.....  | 9            |
| Şekil 1.6. (a) Yüzey gerilimini oluşturan molekül kuvvetleri (b) Gözlenebilir<br>yüzey gerilimi örnekleri.....   | 10           |
| Şekil 1.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....   | 12           |
| Şekil 1.8. Adsorbanlarda özenek yapıları ve adsorpsiyon süreci.....  | 13           |
| Şekil 1.9. (a) Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin sınıflandırması, (b)<br>Gözenek şekli ile adsorpsiyon desorpsiyon izotermi arasındaki<br>ilişki.....                                | 16           |
| Şekil 1.10. AO8 boyar maddesinin kimyasal yapısı.....  | 19           |
| Şekil 1.11. Silika için yüzey modifikasyonu.....   | 21           |
| Şekil 1.12. AEAPS ile modifiye edilmiş silika ve Mordant Kırmızısı 3 arasındaki<br>elektrostatik etkileşim.....  | 24           |
| Şekil 1.13. FS'nin sırasıyla silan, amin ve sülfonamid bileşikleriyle<br>modifikasyonu.....  | 25           |
| Şekil 1.14. (a) F-SiO <sub>2</sub> oluşumu ve F-SiO <sub>2</sub> kaplı yüzey için temas açısı (b) MF-<br>SiO <sub>2</sub> oluşumu ve MF-SiO <sub>2</sub> kaplı yüzey için temas açısı..... | 26           |
| Şekil 1.15. Pirojenik silikanın VTES ile modifikasyonu.....  | 27           |
| Şekil 2.1. Kullanılan kimyasal bileşiklerin yapıları.....  | 29           |
| Şekil 3.1. Modifiye FS'ler (a) FS'nin silan bileşikleriyle modifikasyonu, (b) FS-<br>APTMS 'nin post-modifikasyon süreçleri.....   | 35           |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 3.2. Silikaların N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....                                 | 38 |
| Şekil 3.3. Silikalara ait FTIR spektrumları.....  | 41 |
| Şekil 3.4. Örneklere ait 5000 ve 15000 büyütmede SEM görüntüleri.....                                       | 43 |
| Şekil 3.5. Temas açısı ölçümlerine ilişkin fotoğraflar.....   | 46 |
| Şekil 3.6. Silikaların farklı zaman dilimlerinde suda ıslanma davranışları .....                            | 48 |
| Şekil 3.7. Post-modifikasyonla oluşan kaotik moleküler morfoloji.....                                       | 49 |
| Şekil 3.8. Silikaların farklı zaman dilimlerinde toluende ıslanma davranışları.....                         | 50 |
| Şekil 3.9. Silikalara ait termogramlar.....   | 52 |
| Şekil 3.10. Silikalar ile AO8 arasında olası moleküller arası etkileşimler.....                             | 53 |
| Şekil 3.11. Bazı silikalar için AO8 adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> -C <sub>e</sub> değişimi.....            | 54 |
| Şekil 3.12. (a) Langmuir grafiği, (b) Freundlich grafiği.....   | 55 |
| Şekil 3.13. AO8 çözeltileri için yüzey geriliminin CTAB miktarına bağlı olarak<br>değişimi.....             | 57 |
| Şekil 3.14. FS-OTS ve FS-APTMS-BHD için AO8 adsorpsiyon kapasitesinin<br>CTAB miktarına bağlı değişimi..... | 58 |
| Şekil 3.15. FS-APTMS-BHD ve FS-OTS için AO8 adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> -C <sub>e</sub><br>değişimi..... | 59 |
| Şekil 3.16. FS-OTS ve FS-APTMS-BHD için a) Langmuir izoterm grafiği, b)<br>Freundlich izoterm grafiği.....  | 60 |
| Şekil 3.17. Hibrit pigmentlerin sudaki ıslanma davranışları.....  | 62 |
| Şekil 3.18. Hibrit pigmentler için (a) a* ve (b) ΔE değerlerinin AO8 derişimine<br>bağlı değişimi.....      | 65 |
| Şekil 3.19. Hibrit pigmentlerle AO8 derişimine bağlı renk değişimi.....                                     | 66 |
| Şekil 3.20. Hibrit pigmentler ile etkileşim sonrası çözücülerdeki renk değişimi....                         | 68 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                  |  |
|------------------|--|
| a*               | : CIE renk sistemi kırmızılık değeri               |
| AO8              | : Asit Turuncu 8                                   |
| APTMS            | : (3-aminopropil)trimetoksisilan                   |
| b*               | : CIE renk sistemi mavilik değeri                  |
| BB               | : 1-bromobütan (BB)                                |
| BD               | : 1-bromodekan                                     |
| BET              | : Braunauer-Emmett-Teller yüzey alanı              |
| BHD              | : 1-bromoheksadekan                                |
| BJH              | : Barret, Joyner ve Halenda gözenek boyut dağılımı |
| C <sub>d</sub>   | : Dengedeki boyar madde çözelti derişimi           |
| C <sub>e</sub>   | : Adsorpsiyon sonrası boyar madde çözelti derişimi |
| CIE              | : International Commission on Illumination         |
| C <sub>o</sub>   | : Başlangıç boyar madde çözelti derişimi           |
| CTAB             | : Hekzadesiltrimetilamonyum bromür                 |
| FTIR             | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi      |
| FS               | : Pirojenik Silika                                 |
| K <sub>F</sub>   | : Freundlich sabiti                                |
| K <sub>L</sub>   | : Langmuir sabiti                                  |
| L*               | : CIE renk sistemi beyazlık değeri                 |
| OTES             | : n-oktiltrietoksisilan                            |
| OTS              | : n-oktadesiltriklorosilan                         |
| p/p <sub>o</sub> | : Bağıl basınç                                     |
| q <sub>d</sub>   | : Adsorpsiyon dengesinde adsorplanan madde miktarı |

$q_e$  : 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

$q_m$  : Dengedeki adsorplanan madde miktarı

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu

TGA : Termogravimetrik Analiz

$\theta$  : Temas açısı

$\Delta E^*$  : CIE renk sistemi renk değişim değeri



## 1. GİRİŞ

Silisyum, yeryüzünde oksijenden sonra en bol bulunan elementtir. Silisyum dioksit veya silika ( $\text{SiO}_2$ ), doğada kristalin mineraller ve taşlar şeklinde görülmektedir. Silikaların doğada mineral formunda bulunması dışında, farklı yollar ile sentezi de mümkündür. Pirojenik silika (fumed silica, FS), silisyum tetraklorürün ( $\text{SiCl}_4$ ) yüksek sıcaklıklarda yakılması ile elde edilen, hidrofilik özelliğe sahip, sentetik bir  $\text{SiO}_2$  ürünüdür. FS, düşük partikül büyüklüğüne ve yüksek yüzey alanına sahip olup iyi bir adsorban olması nedeniyle de endüstriyel pek çok uygulama için uygun bir malzeme olmuştur. Örneğin, aktif dolgu maddesi olarak elastomerlerin güçlendirilmesi ile reolojik bir katkı maddesi olarak sıvıların yoğunlaştırılmasında kullanılmaktadır (Barthel vd., 1996). FS'nin uygulama alanının geniş olması, sahip olduklarının dışında farklı özelliklerin de kazandırılması ihtiyacını doğurmuştur. Bu sebeple, silika malzemelerinin yüzey kimyası ile ilgili çalışmalar son zamanlarda artış göstermiştir.

Yüzey modifikasyonu, yüzeyin kimyasal ve fiziksel yollarla değiştirilmesi ve geliştirilmesi işlemidir. Yüzey modifikasyonu ile FS'nin yüzeyi, uygulama alanına özel şekilde değiştirilebilmektedir. Günümüzde sıkça gözlemlediğimiz kendini kendini temizleyebilen, su itici özellikteki hidrofobik akıllı malzemelere artan ilgi, araştırmacıları silika bileşiklerine hidrofobik özellik kazandırılması konusunda çalışmalar yapmaya itmiştir. Bununla birlikte, modifikasyon işlemi ile silikanın adsorban özelliklerinin geliştirildiği ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırıldığı da literatürde rapor edilmektedir (Jadhav vd., 2019; Jesionowski vd., 2011; Khokhlova vd., 1997; Krysztafkiewicz vd., 2003; Wu vd., 2006).

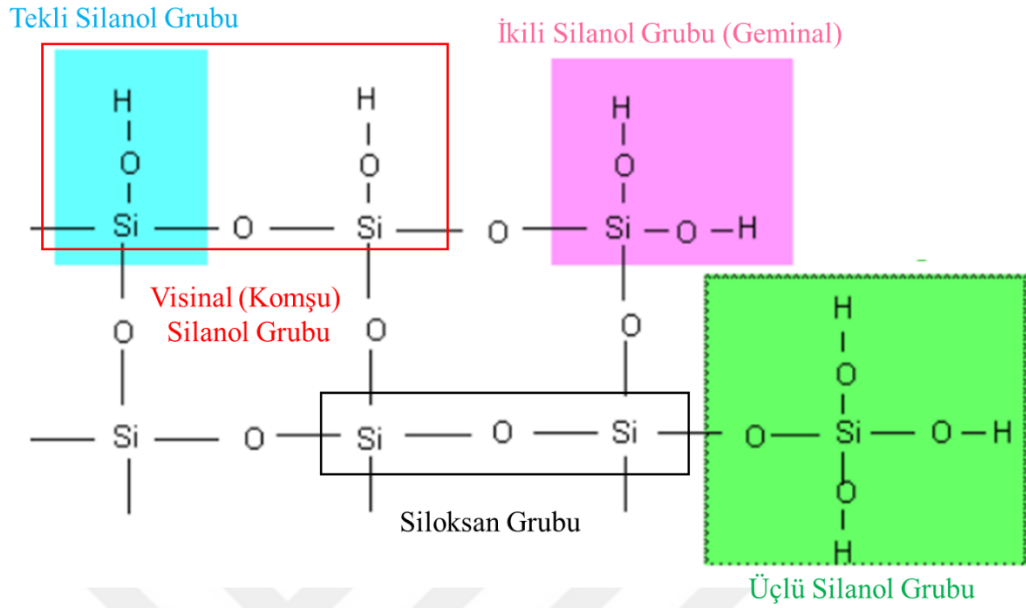
Bu tez çalışmasında, ilk aşamada farklı tip silan bileşikleri ve alkil halojenürler kullanılarak hidrofilik FS için tek veya iki basamaklı yüzey modifikasyonu süreçleri gerçekleştirilmiştir. Silan bileşiği olarak farklı alkil zincir uzunluğuna sahip n-oktiltrietoksisilan (OTES), n-oktadesiltriklorosilan (OTS) ile (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) kullanılmıştır. Amin fonksiyonelliğine sahip ve tekrar modifiye edilebilir özellikteki FS-APTMS; 1-bromobütan (BB), 1-bromodekan (BD) ve 1-bromoheksadekan (BHD) ile post-modifikasyona uğratılmış ve farklı zincir uzunluğuna sahip ikincil modifiye yapılar elde edilmiştir. FS ile birlikte tüm türevlerinin sorpsiyon özellikleri, Asit Turuncu 8 (AO8) boyar maddesi ile test edilmiş ve adsorpsiyona AO8 başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon süreçleri

sonucunda elde edilen yapılar hibrit pigment olarak değerlendirilmiş, bu yapıların kolorometrik analiz ile renk özellikleri incelenmiş ve çeşitli organik çözücülere karşı dirençleri karşılaştırılmıştır. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA), Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçüm Sistemi, Elementel Analiz Sistemi ve Damla Şekil Analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **1.1. Silika ve Pirojenik Silika**

Silika, dünya yüzeyinde en çok bulunan ilk iki atom olan oksijen ve silisyumun çeşitli kompozisyonlarından meydana gelmektedir. Her silisyum atomuna dört oksijen atomunun bağlı bulunduğu ve yüzeyi Si-O-Si (siloksan) veya Si-OH (silanol) gibi gruplardan meydana gelen tetrahedral yapılar olarak gözlenmektedir. Genellikle, silika yüzeyinde üç ana silanol grubu bulunmaktadır (Şekil 1.1). Bunlarda ilki, tekli ya da izole silanol grubu olarak adlandırılır ve yüzeydeki diğer silanol gruplarından izole olup aralarında hidrojen bağı bulunmamaktadır. İkincisi ise, iki farklı Si atomuna bağlı aynı O atomu ile birbirine bağlanan (köprülünen) iki izole silanol grubunun oluşturduğu visinal silanol grubudur. Son silanol tipi ise, ikili (geminal) silanol grubu olarak adlandırılmaktadır ve aynı Si atomuna bağlı iki hidroksil (-OH) grubundan oluşmaktadır. Ayrıca, aynı Si atomuna üç -OH grubunun bağlı olduğu üçlü silanol grupları da bulunmaktadır. Yüzeyinde bulunan bu gruplara bağlı olarak, silika yüzeyinin fiziksel özellikleri farklılık göstermektedir (Bader, 2009; Dalstein vd, 2017; Cimas vd., 2014).

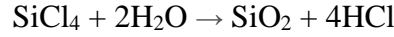
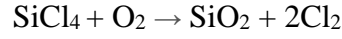




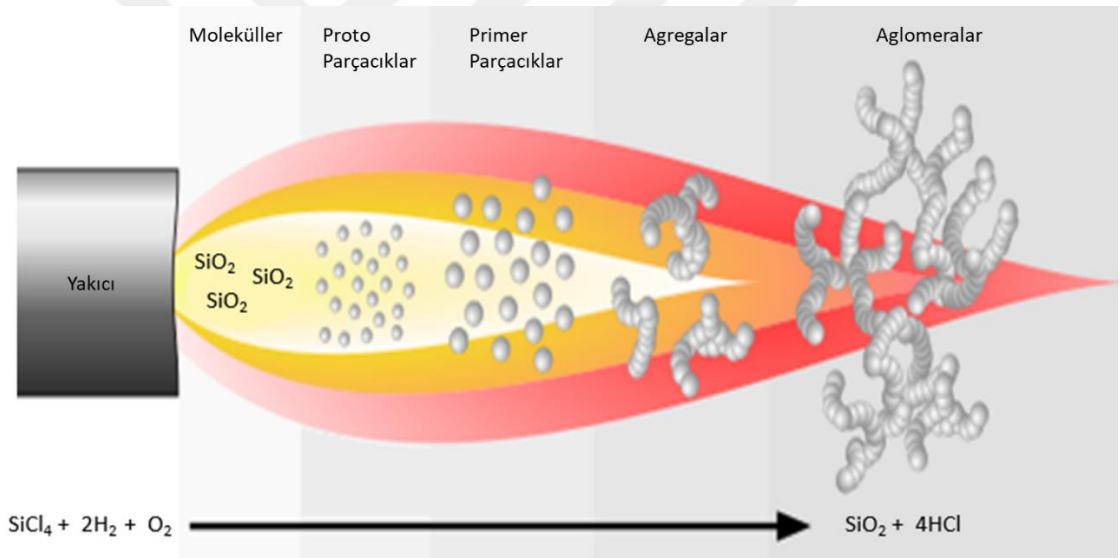
**Şekil 1.1.** Silika yapısı ve yüzey fonksiyonel grupları (Bader, 2009)

Silika, yaklaşık 1700°C’de erir ve oda koşullarında beyaz toz şeklinde bulunmaktadır. Genellikle doğada mineral olarak bulunan silika, mineralin %99,5’lik bir kısmını oluştururken, kalan kısmı ise az miktarda bulunan çeşitli oksitler oluşturmaktadır (Mallick, 2000). Silika ayrıca, silisik asit ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) ve konsantre alkalin sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) çözeltisinden ya da silisyum tetraklorürden ( $\text{SiCl}_4$ ) çıkılarak laboratuvar koşullarında sentetik olarak elde edilebilmektedir. Amorf ya da kristal, gözenekli ya da gözeneksiz, susuz ya da hidroksilli olarak sınıflandırılmaktadır. Çeşitli alanlarda kullanımı yaygın olan silika; kozmetik, cam, gıda, ilaç ve inşaat gibi sektörler için önemli bir malzemedir (Bernardos ve Kourimska, 2013; Guerette vd. 2015; Jalal vd., 2015; Nonomura, 2017; Wang vd., 2015).

FS’nin literatürde; silika füme, amorf silika, sentetik silika, silis dumanı gibi pek çok adı bulunmaktadır. Alev koşullarında üretilen, çok yüksek sıcaklıklarda  $\text{SiO}_2$  ayrıştırılması ve ardından ürünün yoğunlaştırılmasıyla elde edilen sentetik bir silika ürünüdür. Bununla birlikte, FS eldesinde iki ana reaksiyon belirtilmektedir (Khavryuchenko vd., 2011):



Şekil 1.2’de, SiO<sub>2</sub> parçacıklarının alev hidrolizi ile buharlaştırılması ve devamında yoğunlaştırılarak FS’nin elde edilmesi şematik olarak gösterilmiştir. Yakma işlemi ile gaz haline geçen SiO<sub>2</sub> parçacıkları çarpışır ve yüksek alev sıcaklıklarında primer parçacıklar vermek üzere birleşir. Sonrasında daha düşük sıcaklıklarda primer parçacıkların çarpışıp yapışması sonucu agregalar meydana gelir. Alevden uzaklaşan ve soğuyan agregalar çarpışmaya devam eder, yüzey etkileşimleri ile aglomeralar oluşur ve FS oluşumu tamamlanır (Barthel, 1995). Günümüzde yakma işlemi için alev hidrolizi, plazma ve elektrik ark prosesi kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. FS oluşumu (Bellardita, 2019)

FS, son zamanlarda fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı araştırmacılar için önemli bir malzeme olmuştur. Düşük yoğunluğa sahip FS, genellikle beyaz, kokusuz toz formunda bulunur. Yapısında yüksek miktarda SiO<sub>2</sub> ile birlikte sodyum, magnezyum, karbon, demir ve kükürt oksitleri de bulunabilmektedir. Yüzeyinde, genel silika yapısında olduğu gibi siloksan ve silanol grupları bulunmaktadır. Bu gruplardan dolayı FS, yüksek bir yüzey enerjisi sergiler ve ıslatılabilir, bu nedenle genellikle hidrofilik bir karakter

gösterir (Barthel vd., 1996). Bununla birlikte, çeşitli yüzey modifikasyonları ile yüzey özellikleri değiştirilebilir ve geliştirilebilir.

Yüzeyinde aktif olan bölgelerin oluşmasında moleküller arası hidrojen bağı oluşturma yeteneği önemli bir rol oynamaktadır. Silika yüzeyinde bulunan ve hidrojen bağı yapabilen silanol grupları hidrojen donörü gibi davranarak diğer fonksiyonel gruplar için bağlanma noktaları oluşturmaktadırlar. Bunun sonucunda, modifikasyon ajanı için M ifadesi kullanıldığında, silika yüzeyinde Si–O–M yapıları meydana gelmektedir (Papirer, 2000). Yüksek yüzey enerjisi ve yüzey alanına sahip olması, yüzeyinde silanol gruplarının bulunması ve bu grupların farklı kullanımlar için kolayca modifiye edilebilir olması, FS'nin kullanım alanının artmasına neden olmuştur (Çizelge 1.1). Günümüzde vakum paneli ve yüksek sıcaklık yalıtımında, kozmetik ve ilaç sektöründe, elastomerlerde dolgu maddesi olarak ve boya sanayisinde yoğunlaştırıcı olarak sıkça tercih edilmektedir (Barthel vd., 1996; Flynn vd., 1985; Morra-Barrantes vd., 2011; Taghavi vd., 2016; Tang ve Yu, 2018). Ayrıca inşaat sektöründe, yüksek dayanımlı betonların üretiminde, maden ve tünel kaplamalarında, köprülerde bozulmaları önlemek amacıyla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Siddique, 2011). Hidrofilik yapıda olan FS'lerin yüksek miktarda su tutabilir olması, nem istenmeyen ortamlar için iyi bir nem tutucu malzeme olarak tercih edilmelerini sağlamaktadır. Geri dönüşüm ve su arıtım sistemlerinde ise silika türevi malzemeler, yüksek adsorplama kapasiteleri sebebiyle verimli adsorbanlar olarak çokça kullanılmaktadır (Zhang vd., 2012). Diğer yandan mekanik ve darbelere karşı direnç özelliklerini iyileştirmesi sebebiyle zırh amaçlı üretilen kompozit kumaşların eldesinde FS ve türevlerinden takviye malzeme olarak da yararlanılmaktadır (Kang vd., 2010).

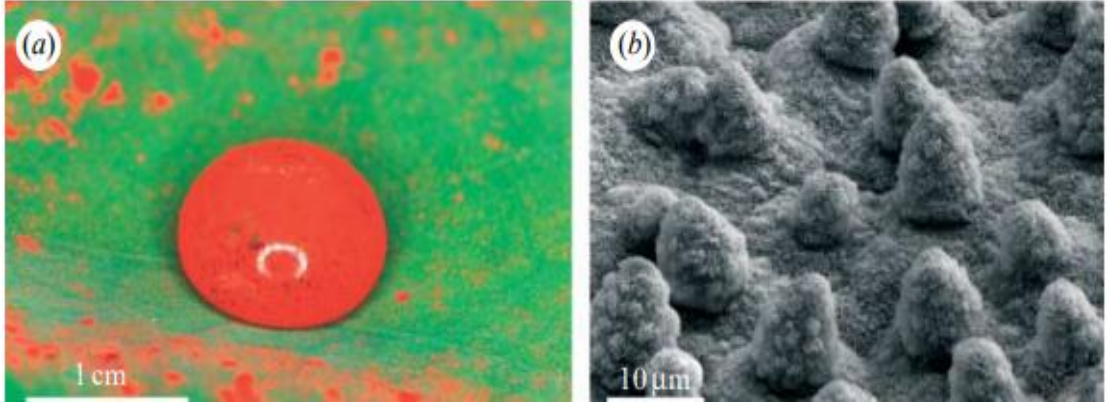
**Çizelge 1.1. FS'nin uygulama alanları (http-1)**

| Uygulama Alanı                         | Etki  | Örnek/Endüstri   |
|--|---|--|
| Hammadde                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Saflık</li> <li>• Reaktivite kontrolü</li> <li>• Birleşme</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kataliz</li> <li>• Eczacılıkla ilgili ürünler</li> <li>• Yangından korunma camı</li> <li>• Optik fiberler</li> <li>• Yüksek dayanımlı beton</li> </ul>  |
| Reolojik katkı maddesi                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tortu önleyici</li> <li>• Çözücü madde</li> <li>• Tiksotropikleştirici</li> <li>• Koyulaştırıcı</li> </ul>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Zirai ilaçlar</li> <li>• Sondaj sıvıları</li> <li>• Yapıştırıcılar</li> <li>• Gıda</li> <li>• Yağlayıcılar</li> <li>• Elmas süspansiyon</li> <li>• Rüzgar santralleri için pervane kanatları</li> <li>• Akü jelleri</li> <li>• Boya/kaplamalar</li> <li>• Kozmetik ürünler</li> <li>• İlaç</li> <li>• Mumlar</li> <li>• Sızdırmazlık malzemeleri</li> </ul> |
| Dolgu malzemesi                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bloklaşma önleyici</li> <li>• Düşük ısı iletkenliği</li> <li>• Çizilme direnci</li> <li>• Güçlendirme</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sızdırmazlık malzemeleri</li> <li>• Golf topları</li> <li>• Plastik poşetler</li> <li>• Ayakkabı tabanı</li> <li>• Isı yalıtımı</li> <li>• İki bileşenli harç ve beton</li> <li>• Yüksek kaliteli kauçuk ürünler</li> <li>• Filmler</li> <li>• Yalıtım malzemesi</li> <li>• Kaplamalar</li> <li>• Silikon</li> <li>• Diş kompozit dolguları</li> </ul>      |
| Toz maddeler için akışkanlığı artırıcı | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Parçacık ayırma</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Zirai ilaçlar</li> <li>• Hayvan yemleri</li> <li>• Plastik öğütme</li> <li>• Öğütme malzemeleri</li> <li>• Toz dozajı ayarlama</li> <li>• Yangın söndürme tozu</li> <li>• Makyaj malzemeleri</li> <li>• Gıda</li> <li>• İlaç</li> <li>• Toz kaplama</li> </ul>  |
| Yalıtım malzemesi                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• İncelik/gözenek yapısı</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük ısı iletkenliği</li> <li>• Düşük elektrik iletkenliği</li> <li>• Isı yalıtım/vakum yalıtım panelleri</li> <li>• Kablo yalıtımı</li> </ul>   |
| Gözenek örtücü                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gözenek oluşumu</li> <li>• Gözenek yapısı</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mürekkep püskürtmeli kağıt</li> <li>• Alçı</li> </ul>   |
| Aşındırma                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aşındırıcı</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cam Parlatma</li> <li>• Kimyasal-mekaniksel düzlemselleştirme</li> <li>• Metal Parlatma</li> </ul>  |
| Triboelektrik özelliklerinin kontrolü  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrostatik yüklenme</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Toz kaplama</li> <li>• Toner</li> </ul>   |

## 1.2. Yüzeyle İlişkin Bazı Kavramlar: Hidrofiliklik/Hidrofobiklik, Temas Açısı, İslanabilirlik ve Yüzey Gerilimi

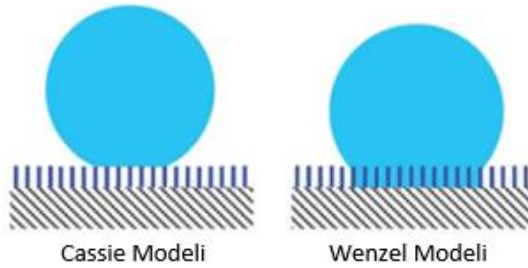
*Hidrofobik/hidrofilik* kavramları, bir malzemenin yüzey özelliklerini tanımlamak için kullanılan kavramlardır. Yunanca terimler olup “hydro” su, “phobos” korku, “philia” ise arkadaşlık anlamına gelmektedir. Yüzey; eğer suyu adsorbe eder ve ıslanırsa ya da su bu yüzey üzerinde yayılma eğilimi gösterirse “hidrofilik”, aksine suyu adsorbe edemez ve ıslanamaz ya da su, bu yüzey üzerinde küresel şekilde durma eğilimi gösterirse “hidrofobik” olarak tanımlanır. Polar olmayan yüzeyler genellikle uzun hidrokarbon zincirlerine sahiptirler ve polar yapıdaki su bu yüzeyler ile etkileşime girmek istemez. Hidrofobik bir yüzey üzerinde bulunan su, yüzey ile temasını minimuma indirmek için küresel form oluşturmaktadır. Bununla birlikte, artan yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisi, yüzeyin hidrofobik karakterini de doğrudan artırmaktadır. Su molekülleri, düşük yüzey enerjili bir yüzey üzerindeki moleküllere kıyasla kendi moleküllerine daha çok tutunmaktadır ve bu durum hidrofobik yüzeyin bir sonucudur (Chieng vd., 2019).

Çevremizde kolayca gözlemleyebildiğimiz hidrofobik yüzeylere verilen en yaygın örnek, suyun üzerinde yüzebilen “Lotus” bitkisidir ve bu bitki kendi yüzeyini temizleyebiliyor olmasından dolayı, saflığın, huzurun ve temizliğin sembolü olmuştur. İlk olarak 1992 yılında, William Barthlott tarafından tanımlanan “Lotus Etkisi”, yüzeyde aglomere olmuş balmumumsu pürüzlü yapılardan kaynaklanan *süperhidrofobiklik etkisi* olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.3) (Ensikat vd., 2011). Süperhidrofobik yüzeylere örnekler hayvanlarda da bulunmaktadır. Suyu damlacıklar halinde üzerinde tutan tüylere sahip kazlar, bazı deniz canlıları ve kendini temiz tutabilen deriye sahip balinalar, su itici nano yapıdaki kanatlara sahip kelebekler bu örneklerden sadece birkaçıdır (Dandıl, 2013).



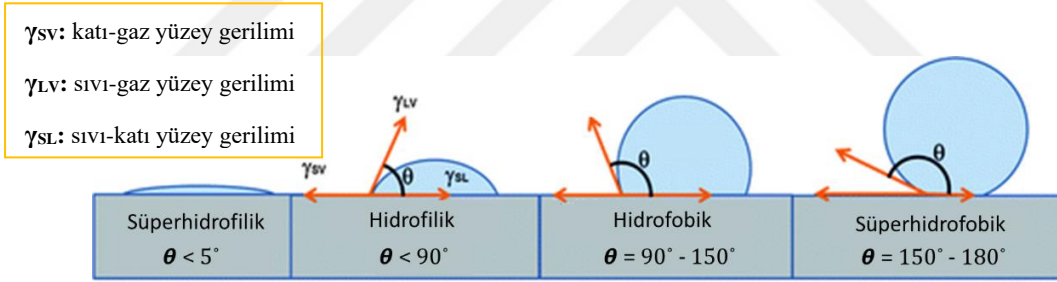
**Şekil 1.3.** Süperhidrofobik yapıdaki kendi kendini temizleyebilen Lotus (*Nelumbo nucifera*) yapraklarının Koch ve Barthlott tarafından elde edilen görüntüsü (Koch ve Barthlott, 2009)

Pürüzlü yüzeyler için ise, ıslatma ve hidrofobisite çalışmalarının temelleri yıllar önce Wenzel (1936) ve Cassie ile Baxter (1944) tarafından ortaya atılmıştır (Şekil 1.4). Genel olarak, *homojen ıslanma* ve *heterojen ıslanma* durumları olmak üzere iki tür kararlı ıslanma durumu vardır. Ayrıca, bu iki durumun aynı yüzey üzerinde var olabileceği de bildirilmiştir (Callies ve Quéré, 2005). Homojen ıslanma ile ilişkili olan Wenzel durumuna göre sıvı, pürüzlü yüzey üzerinde tüm boşluklara nüfuz etmekte ve böylece katı ile sıvı arasındaki temas alanı artmaktadır (Yan vd., 2011). Heterojen ıslanma ile ilişkili Cassie ve Baxter durumuna göre ise, yüzey pürüzlülüğünde yükseklik/alan ve en/boy oranının artması nedeniyle, yüzeydeki sıvı boşluklara nüfuz edememekte ve dolayısıyla hava, sıvı ile katı arasında hapsolmaktadır. Sonuç olarak bu durum ile, yüzeyde ıslanmayan noktaların bulunabileceği belirtilmektedir (Jafari vd., 2013). Her iki ıslanma davranışının var olduğu durum için ise, sıvının temas ettiği yüzey alanları farklı olduğu için aynı yapıya sahip yüzeylerde farklı temas açıları elde edilebilmektedir (Barışık, 2018).



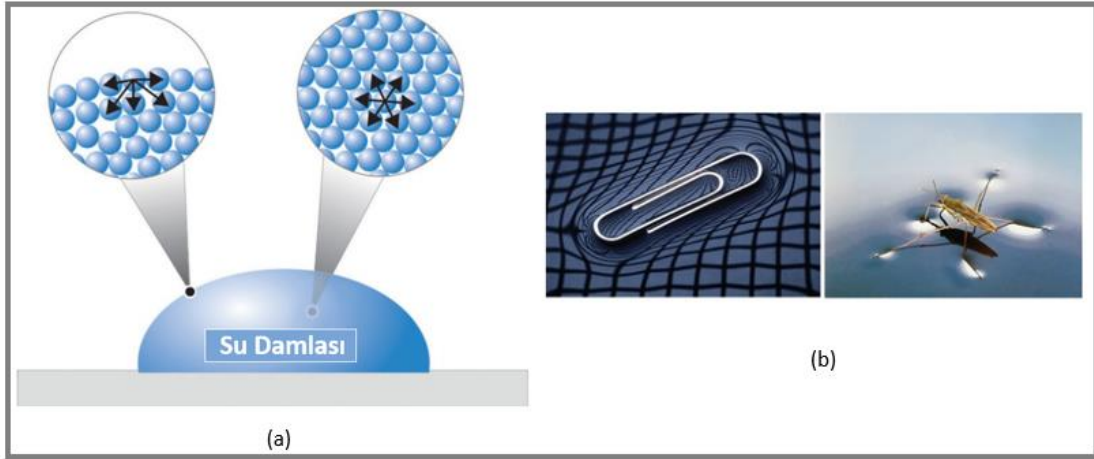
**Şekil 1.4.** Pürüzlü yüzeyler için pürüzlülük etkisini gösteren iki model (Hongru vd., 2017)

*Temas açısı*, temas halindeki sıvı ile katının fiziksel/kimyasal özelliklerine bağlı olup aralarındaki etkileşim ve ara yüzey özellikleri ile ilgilidir. Kısaca tanımı, katı-sıvı faz arayüzeyi ile buhar-sıvı faz arayüzeyi arasında kalan açı olup optik teleskop (gonyometre) ve tensiyometre gibi sistemler ile ölçümü yapılabilmektedir. Temas açısının küçük olması, sıvı moleküllerinin katı yüzeye etkileşime girme eğilimini; büyük olması ise, sıvı moleküllerinin katı yüzeylerden daha çok, kendi aralarında etkileşime girme eğilimini göstermektedir. Bu özellik, termodinamik olarak atomların az enerjiye sahip olmak istemelerinden ve bu sebeple yüzey alanını minimum tutma çabalarından kaynaklanmakta olup adhezyon ve kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü ile orantılıdır. Katı yüzeyinin hidrofilik veya hidrofobik olması temas açısının değeri ile tanımlanabilmektedir. Yüzey; eğer temas açısı 90 dereceden büyük ise hidrofobik, 90 dereceden küçük ise hidrofilik olarak adlandırılır. Ayrıca temas açısı 150 dereceden büyük olan yüzeyler süperhidrofobik, 0 dereceye yakın olan yüzeyler ise süperhidrofiliktir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Temas açısına göre hidrofiliklik ve hidrofobiklik (Nuraje vd., 2013)

*Yüzey geriliminin* en genel tanımı, “bir sıvının yüzey alanını birim miktar artırmak için gereken enerji veya iş” şeklinde yapılabilir. Sıvı içerisindeki her bir molekül çevre moleküller tarafından eşit kuvvette (özdeş kohezyon kuvvetleri) çekilmektedir. Ancak yüzey molekülleri, iç taraftaki moleküller tarafından tek yönlü kuvvete maruz kalmakta (farklı kuvvette adhezyon ve kohezyon kuvvetleri) ve bu durum yüzeyindeki moleküllerde bir enerji dengesizliği meydana getirerek yüzey geriliminin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 1.6). Sıvının türü, çözünen madde varlığı, sıcaklık ve basınç gibi faktörler yüzey gerilimini etkilemektedir. Su üzerinde durabilen böcek ve yapraklar, su damlasının küre şeklini alması gibi durumlar yüzey geriliminin bir sonucu olarak ortaya çıkar.



**Şekil 1.6.** (a) Yüzey gerilimini oluşturan molekül kuvvetleri (b) Gözlenebilir yüzey gerilimi örnekleri  
(http-2)

*Islanabilirlik*, katı yüzey üzerindeki sıvının yayılma ve sınır yüzeyleri oluşturma şekillerini belirten bir kavramdır. Sıvı yüzey geriliminin küçük olması ve düşük temas açısı, ilgili katı yüzeyinin o sıvı tarafından iyi derecede ıslatılmasına neden olur. Hidrofilik özellik gösteren katı yüzeyler su ile ıslanma eğilimi gösterirken, hidrofobik katı yüzeyler ıslanmaya karşı direnç gösterirler.

### 1.3. Adsorpsiyon

İlk olarak 1881 yılında Kayser tarafından ortaya atılan *adsorpsiyon* terimi, gaz veya sıvı moleküllerinin kendilerine etki eden çekim kuvvetlerinin dengede olmadığı arayüzeylerde toplanarak derişimi artırması olayı şeklinde tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon konusu daha eski zamanlarda bilinse de literatürde ilk kantitatif gözlemler 1773'te Scheele ve 1777'de Fontana tarafından kömür yüzeyine gazların tutunduğunun bildirilmesiyle ortaya çıkmıştır (Dabrowski, 2001).

Adsorpsiyon süreçlerinde, yüzeye adsorbe olan tür *adsorbat* veya *adsorplanan madde*, adsorpsiyonun olduğu yüzey ise *adsorban* olarak adlandırılır. Adsorbat; sıvı, gaz veya buhar fazında bulunan ya da çözülmüş madde halindedir. Adsorpsiyon dengesine ulaşılmış bir süreçte (çözelti içeren) yüzey üzerine adsorplanan madde miktarı  $q_d$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ile simgelenmekte ve Eşitlik 1.1 ile hesaplanmaktadır.



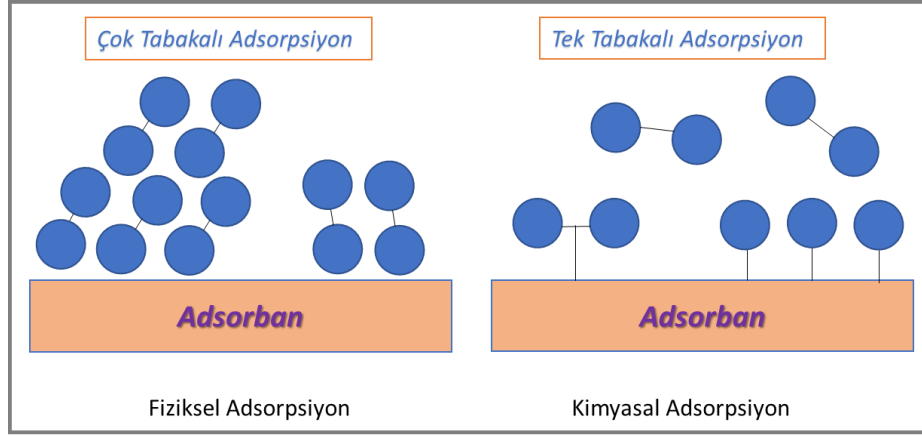
$$q_d = \frac{C_o - C_d}{m} \times V \quad (1.1)$$

Bu eşitliğe göre  $q_d$ , başlangıçtaki ( $C_o$ ,  $\text{mg dm}^{-3}$ ) ve dengedeki ( $C_d$ ,  $\text{mg dm}^{-3}$ ) çözelti derişimlerinin farkından yola çıkarak hesaplanır. Burada  $V$  ( $\text{dm}^{-3}$ ) çözelti hacmi,  $m$  (g) ise adsorban miktarıdır (Erdem, 2010).

### 1.3.1. Adsorpsiyonun sınıflandırılması

Adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşim kuvvetlerinin türüne göre kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.7). Adsorban ile adsorbat arasında Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon *fiziksel adsorpsiyon* ya da *fizisorpsiyon* olarak adlandırılmaktadır. Genellikle, adsorplanan tanecikler belli bir yere bağlanmaz sonrasında da kolayca ayrılabilirler. Fiziksel adsorpsiyon, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadan, kimyasal bağ oluşturmaksızın çok tabakalı ve tersinir olarak gerçekleşmektedir. Hızlı ve ekzotermik bir süreçtir.

Yeni kimyasal bağ oluşumlarının olduğu, genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen tersinmez adsorpsiyon süreçleri ise *kimyasal adsorpsiyon* ya da *kemisorpsiyon* olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş gerçekleşir ve hızını aktivasyon enerjisi belirlemektedir. Adsorplanan moleküller, belirli konumlarda tekli tabaka oluştururlar ve kolayca hareket edememektedirler.

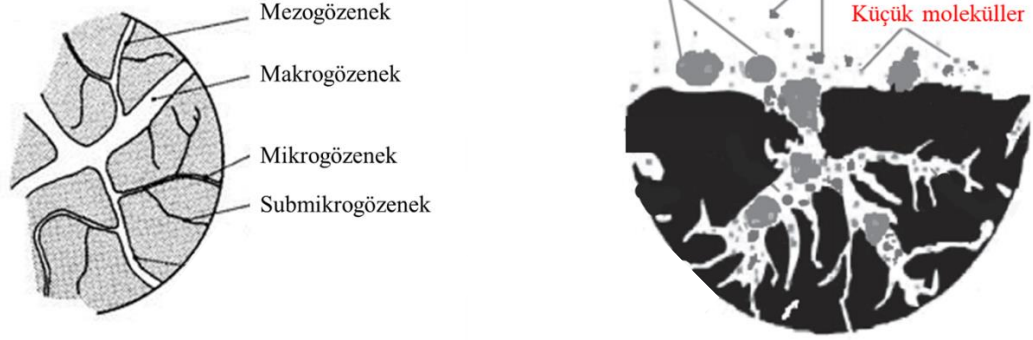


Şekil 1.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

*İyonik adsorpsiyon* ise; adsorbanın yüklü yüzey bölgelerine, zıt yüklü adsorbat moleküllerinin elektrostatik kuvvetler ile tutunması durumudur. Adsorbat ve adsorbanın iyonlaşma derecelerine (miktarlarına) ve molekül büyüklüklerine göre seçilimli bir şekilde adsorpsiyon gerçekleşir. Bir adsorpsiyon sürecinde kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon, art arda ya da birlikte meydana gelebilmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

### 1.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon hızını ve miktarını etkileyen bir takım faktörler bulunmaktadır. Bunlar; adsorban ve adsorbatın türü, miktarı, polaritesi, adsorbanın yüzey özellikleri ve parçacık boyutu, adsorbatın çözünürlüğü, ortam sıcaklığı ve pH'ı, karıştırma türü ve hızı, temas süresi ve adsorpsiyon çözeltisinin yüzey gerilimi gibi faktörlerdir (Erdem, 2010; Demir ve Yalçın, 2014). Adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktör ise çözeltideki diğer iyonların varlığıdır. Adsorbanın parçacık boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının ve gözenekliliğinin artması adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine neden olan etkilere sahiptir. Çünkü çok fazla gözenek içeren adsorbanın içine daha fazla adsorbat molekülü gireceği için, adsorpsiyon yeteneği de bir o kadar fazla olmaktadır. Adsorbanlar için gözenek büyüklükleri Şekil 1.8'de gösterildiği gibi yarıçaplarına göre; *makrogözenekler* ( $r > 25$  nm), *mezogözenekler* ( $1 < r < 25$  nm), *mikrogözenekler* ( $0,4 < r < 1$  nm) ve *submikrogözenekler* ( $r < 0,4$  nm) olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 1.8. Adsorbanlarda gözenek yapıları ve adsorpsiyon süreci (http-3; Sulyman vd., 2017)

Dağıtıcı ortamdaki çözünürlüğünün fazla olması, adsorbatın çözelti fazına geçme eğilimini artıracak, buna bağlı olarak adsorpsiyon azalacaktır. Bu noktada adsorban ve adsorbatın polaritesi arasındaki fark adsorpsiyon için belirleyici olacaktır. Çünkü, polar bir madde, bir başka polar maddeyi tercih etmektedir (Orbak, 2009).

Adsorpsiyon miktarını etkileyen diğer bir faktör ortam sıcaklığıdır. Bazı durumlarda sıcaklık arttığında adsorpsiyon miktarı da artmakta iken, ekzotermik adsorpsiyon süreçlerinde sıcaklık artışı adsorpsiyonda azalmaya sebep olmaktadır.

Sulu çözeltilerde gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, ortamda bulunan  $H^+$  ve  $-OH$  iyonları adsorbanın yüzey özelliklerini ve/veya adsorbatın iyonlaşma durumunu değiştirebilmektedir. Buna bağlı olarak, farklı pH değerlerinde adsorban/adsorbat etkileşimleri değişecek ve bu durum adsorpsiyon sürecine de etki edecektir.

Temas süresi arttıkça adsorpsiyon miktarı artarken, özellikle çözelti içerisinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde bir süre sonra desorpsiyon da (katı yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması) meydana gelebilmektedir.

Çözeltide yürüyen adsorpsiyon süreçlerinde adsorpsiyon miktarı, çözeltilerin yüzey gerilimi değeri ile de ilişkilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir şekilde düşürebilir ve bu durum bileşiklerin katı-su ve gaz-su arayüzlerine ayrılmalarını kolaylaştırır (Weber, 1985). Cestari vd. 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada, boyar maddelerin adsorpsiyonunun, çözeltinin yüzey gerilimini düşüren bir yüzey aktif madde varlığından önemli ölçüde etkilendiği belirtmişlerdir. Bu çalışmada,

(3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) ile silika jeli modifiye etmişler ve elde edilen amin fonksiyonelli silika (Si-NH<sub>2</sub>) ile Reaktif Sarı GR ve Reaktif Kırmızı GR boyar maddelerinin farklı sıcaklıklardaki (25, 35, 45 ve 55°C) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Sonrasında, aynı adsorpsiyon deneylerini sodyumdodesilbenzensülfonat (DBS) yüzey aktif maddesi varlığında yürüterek, DBS varlığının adsorplanma miktarı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. DBS varlığında, Reaktif Sarı GR için adsorpsiyon miktarının azaldığı, Reaktif Kırmızı GR'nin adsorpsiyon miktarının ise arttığı sonucuna varılmış ve boyar maddelerin kimyasal yapılarının adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynadığını bildirilmişlerdir.

### 1.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Çözeltideki bir adsorbata, sabit sıcaklıkta adsorbana bağlanan miktarının, o maddenin çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme *adsorpsiyon izotermi* denmektedir (Erdem, 2004; Sarıkaya, 1993).

Langmuir adsorpsiyon denklemi, 1916 yılında tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için geçerli olan bir eşitlik olarak türetilmiştir. Denklem, çözeltiden adsorpsiyon için Eşitlik 1.2'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_d K_L} + \frac{C}{q_d} \quad (1.2)$$

Eşitlikte;  $q_e$ , 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarını (mg g<sup>-1</sup>);  $C$ , çözünmüş maddenin denge derişimini (mg dm<sup>-3</sup>),  $K_L$ , Langmuir sabiti (mg dm<sup>-3</sup>) ve  $q_d$ , dengedeki adsorplanan madde miktarını (mg g<sup>-1</sup>) ifade etmektedir. Eşitlik 1.2'deki  $C$ 'ye karşı  $C/q_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $1/q_d$ 'yi, y eksenini kesim noktası ise  $1/q_d K_L$ 'yi vermektedir (Erdem, 2004; Pekin, 1986).

Freundlich izoterm modeli denklemi (Eşitlik 1.3), heterojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmaktadır. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem derişim yerine basınç alındığında gaz ya da buhar fazı için de uygulanabilmektedir (Sarıkaya, 1993).

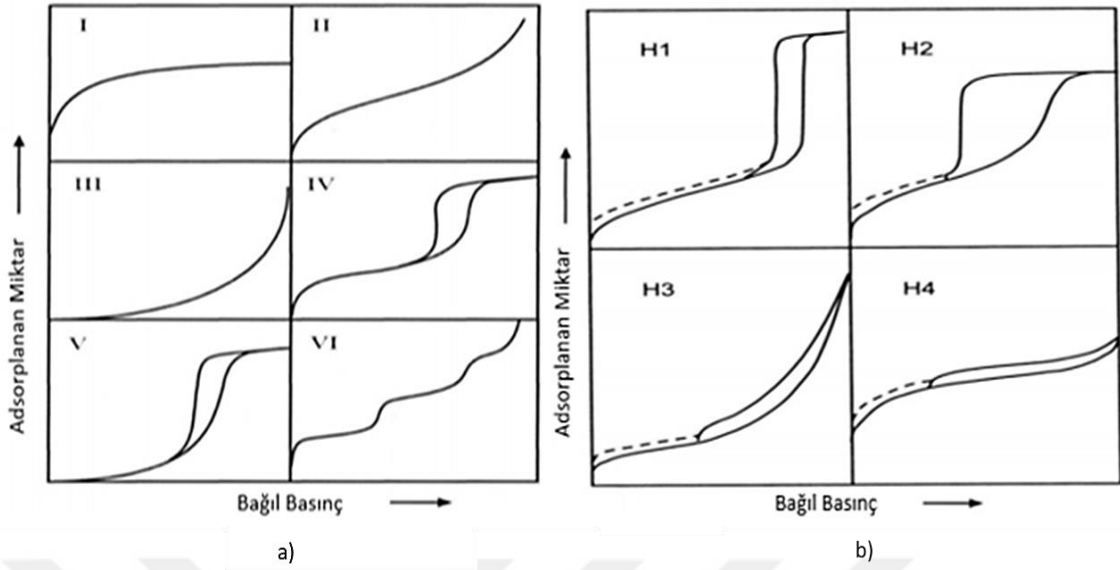
$$q_e = K_F \cdot C^{1/n} \quad (1.3)$$

Eşitlik 1.3'teki  $K_F$  ( $\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) ve  $n$  Freundlich sabitleri olup eşitliğin her iki tarafının da doğal logaritması alındığında Eşitlik 1.4 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (1.4)$$

Bu eşitliğe göre;  $\ln C$ 'ye karşı  $\ln q_e$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $1/n$ 'i, y eksenini kesim noktası ise  $\ln K_F$ 'yi vermektedir (Pekin, 1986).

1938'de geliştirilen Braunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modeli; adsorbanların yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Ebadi vd., 2009). BET izotermi, adsorban yüzeylerin mükemmel bir şekilde düz olduğunu ve gaz moleküllerinin bu yüzeyde adsorbe olabileceğini veya zaten adsorbe edilmiş başka bir molekülün üzerine yığılabileceğini varsaymaktadır (Van Erp ve Martens, 2011). Bu izoterm modeli kullanılarak, gaz sorpsiyon verileri yardımıyla malzemelerin gözenek özellikleri IUPAC sınıflandırmasına uygun olarak belirlenebilmektedir (Şekil 1.9(a)). Sınıflandırmada kullanılan altı izoterm tipi; mikrogözenekli (tip I), gözeneksiz veya makrogözenekli (tip II, III ve VI) ve mezogözenekli (tip IV ve V) şeklinde ifade edilebilir. Şekil 1.9(b)'de gösterilen H1 tipi genellikle silindirik veya küresel, H2 tipi düzensiz ve darboğazlı, H3 tipi yarık biçimli ve H4 tipi ise sık sık dar yarık biçimli gözenekler ile ilişkilendirilir (ALothman, 2012).



**Şekil 1.9.** (a) Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin sınıflandırması, (b) Gözenek şekli ile adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki (Sing, 1985; ALOthman, 2012)

### 1.3.4. Adsorpsiyon uygulama alanları

Tarihte ilk adsorpsiyon işleminin, Hipokrat'ın hoş olmayan kokuları gidermek için toz kömürü kullanması olduğu bilinmektedir. I. Dünya Savaşı'nda da, havada toksik etki yaratan zehirli gazların kullanılmasından sonra, bu gazlara karşı koruyucu önlemlerin alınması amacıyla aktif karbon içeren koruyucu maskeler üretilmiştir. Günümüzde de çeşitli modifikasyonlar ile değiştirilmiş bu maskeler hâlâ kullanılmaktadır (Dabrowski, 2001).

Endüstrinin gelişmesi ve toplumların büyümesiyle birlikte endüstriyel/evsel atık suların arıtılması daha da önemli hale gelmiştir. Bu farkındalığın oluşmasıyla, atık sulardaki zehirli maddelerin, renk/koku kirliliğinin, boya ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında ekonomik açıdan uygun olması ve yüksek verim sağlaması sebebiyle adsorpsiyon işlemi etkin bir biçimde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde de bu amaca yönelik olarak, çok farklı özelliklere sahip düşük maliyetli adsorbanlar geliştirmeye yönelik olarak çalışmalar yoğun şekilde devam etmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarına yönelik bazı çalışmalardan aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Ungureanu vd. (2015); yeşil alg, çam yaprağı, şeker pancarı küspesi gibi biyomalzemelerin, çeşitli minerallerin, kömür, aktif karbon, aktif alumina ve kitosanın

atık sularından arsenik ve antimon uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığını bildirmişlerdir.

Tarımsal atık kabuklar, modifiye edilerek veya edilmeden suyun saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Bhatnagar vd., 2015). Li vd. (2007), sitrik asitle modifiye edilmiş/edilmemiş portakal kabuğunu, kadmiyum iyonlarının sudan uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Mallampati ve Valiyaveetil (2013), zirkonyum yüklenmiş elma kabuklarını adsorban olarak kullanmış ve içme sularında yüksek toksik etki yaratan arsenit ( $AsO_2^-$ ), arsenat ( $AsO_4^{3-}$ ), kromat ( $Cr_2O_7^{2-}$ ), fosfat ( $PO_4^{3-}$ ) iyonlarını adsorpsiyon yöntemi ile sudan uzaklaştırmışlardır.

Jesionowski vd. (2011), silika ve N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AEAPS) modifiye edilmiş silika yüzeyine Mordant Kırmızısı 3 boyar maddesi adsorbe ederek hibrit pigment elde etmişlerdir.

Wang vd. (2012), (3-(metakriloksi)propil)trimetoksisilan (MPS) ile modifiye edilmiş silikayı, poly(N-vinilimidazol) (PVI) ile aşılıp PVI/SiO<sub>2</sub> kompozit malzemesini elde etmişlerdir. Sonrasında PVI/SiO<sub>2</sub> üzerinde, üç farklı metal iyonunun ( $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , ve  $Zn^{2+}$ ) adsorplanma davranışlarını incelemişler ve adsorplanma miktarının yüksekten düşüğe sırasıyla  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , ve  $Zn^{2+}$  şeklinde olduğunu bildirmişlerdir.

Ayrıca, nem kontrolünde, sıvı ve gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılmasında, havalandırma gazlarındaki kimyasalların yeniden kazanımında, kromatografik analizlerde, heterojen katalizde, yüksek vakum üretiminde, deterjan kalıntılarının uzaklaştırılmasında yaygın bir şekilde adsorpsiyon işlemi uygulanmaktadır (Dabrowski, 2001; Dinçyürek ve Bayat, 2006).

Gözenekli yapıya sahip bor nitrür (BN), büyük miktarlardaki hidrokarbonları ve gaz moleküllerini adsorplayabilmekte ve aynı zamanda ilaç taşıyıcı olarak medikal uygulamalarında kullanılabilir. Marchesini vd. (2017), BN'nin sentez koşullarının gözenekliliğine etkisini ve CO<sub>2</sub> ile N<sub>2</sub> adsorplama davranışını incelemiş, mikrogözenekli BN'nin N<sub>2</sub> gazını tutamazken CO<sub>2</sub>'yi adsorpladığını bildirmişlerdir.

Bir başka araştırmada, magnezyum fosfat hidrat ( $H_2Mg_3O_9P_2$ , MPHS) nano levhalarının pH'a duyarlı ilaç salınımında ve protein adsorpsiyonunda kullanılmasına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Antikanser dozetaksel ilacı ve hemoglobin proteini ile

yürütülen çalışmalar sonucunda MPHS nano levhaların yüksek bir ilaç yükleme kapasitesine ve protein adsorpsiyon yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir (Qi vd., 2014).

Tekstil endüstrisinin yüksek tüketim hacmi ve atık olarak açığa çıkan başta boyar maddeler olmak üzere çeşitli toksik bileşenler içeren atık sular tüm dünya için bir tehdittir (Atia vd., 2009). Bu nedenle günümüzde, atık sulardan renk ve boyar madde giderimi konusu önem kazanmıştır. Atık suların yeniden kazanılması için kullanılan prosesler; kimyasal oksidasyon yöntemleri, aerobik ya da anaerobik parçalanma gibi biyolojik yöntemler, elektrodializ gibi elektrokimyasal yöntemler, kolagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, membran filtrasyon ve adsorpsiyon gibi fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler olarak sıralanabilir (Namal, 2017). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, verimli ve ekonomik bir ayırma işlemi olarak kabul edilmiştir ve özellikle azo tip boyar maddelerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması için cazip bir seçenek haline gelmiştir. Sonuç olarak, bu işlem için ucuz, kolay bulunan, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban arayışları başlamıştır. Özellikle asit boyalarının giderimi için; polimer-kil nanokompozit, zeolit, klinoptilolit, karbon, bentonit, kitosan ve silika gibi malzemeler bu araştırmalarda adsorban olarak tercih edilmiştir (Baskaralingam vd. 2006; Bertolini vd., 2015; Böke vd., 2013; Elizalde-Gonzalez ve Garcia-Diaz 2010; Erdem 2016; Hu vd. 2006; Karadag 2007; Rovani vd. 2018).

#### 1.4. Asit Turuncu 8 (AO8)

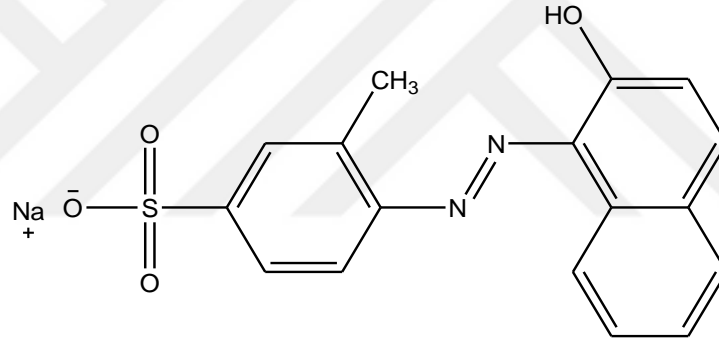
Boya ve boyar madde molekülleri, rengini veren *kromofor* ve renk yoğunluğunu sağlayan *oksokrom* olarak adlandırılan iki ana bileşenden/fonksiyonel gruptan oluşurlar. En önemli kromoforlar; azo ( $-N=N-$ ), karbonil ( $C=O$ ), metenil ( $-CH=$ ) ve nitro ( $-NO_2$ ) gruplarıdır. Yaygın olarak karşılaşılan oksokromlar ise; absorpsiyonu daha uzun dalga boylarına kaydıran hidroksil ( $-OH$ ) ve amino ( $-NR_2$ ) gibi fonksiyonel grupları içermektedir (Christie, 2014; Moussavi ve Mahmoudi 2009).

AO8; boyar madde sınıflandırılmasında kimyasal yapısına göre azo, boyama özelliğine göre asit ve çözünürlüğüne göre suda çözünen anyonik boyar madde sınıfında yer almaktadır. Azo boyar maddeler, molekül yapılarında bir veya daha fazla azo grubu içeren organik türdeki maddelerdir ve azo grupları genellikle aromatik bir halkaya bağlıdır. Bazı azo boyar maddeler, canlı sağlığı için çok tehlikeli ve kanserojen etkiye



sahip olduğu için 1995 yılından beri ülkemizde kullanımı yasaklı olan kimyasallar arasında yer almaktadır.

Tekstil endüstrisinde, asit boyar maddeler yüksek çözünürlükleri, düşük maliyetleri ve parlak renkleri nedeniyle tercih edilmektedir. Asit boyar maddeler genellikle, sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklinde ve çoğunlukla yün, ipek, deri, poliamid ve elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılmaktadırlar (Erdem, 2004). AO8, kapalı formülü  $C_{17}H_{13}N_2NaO_4S$  ve mol kütlesi  $364,351 \text{ g mol}^{-1}$  olan turuncu renkli bir boyar maddedir. Yapısında, azo grubu ve bu azo grubunun bağlandığı aromatik halka ile ucunda sülfonik asit sodyum tuzu bulunmaktadır (Şekil 1.10). Önemli bir tekstil boyası olan AO8, güçlü bir elektrolit olarak, asidik pH'larda tamamen ayrılmaktadır (Elizalde-Gonzalez ve Garcia-Diaz, 2010).



Şekil 1.10. AO8 boyar maddesinin kimyasal yapısı

### 1.5. Hibrit Pigment

Renklendiriciler genellikle boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırıldıkları gibi çoğu zaman bu terimler eş anlamlı olarak da kullanılmaktadır. Renklendiriciler, bir maddeye rengini veren veya değiştiren, hatta zaman zaman maddenin diğer bazı özelliklerini iyileştirebilen kimyasal maddeler veya bileşiklerdir (Marzec vd., 2019a). Ancak doğal ve sentetik boyar maddelerin, yüksek çözünürlük, düşük kimyasal ve termal dirençleri sebebiyle kullanım alanları sınırlı kalmaktadır (Marzec vd., 2019b). Bu sorun boyar maddelerin alümina, silika, talk, kalsiyum karbonat vb. inorganik maddelere tutturulması ve pigment/hibrit pigment yapılarının oluşturulması ile giderilebilmektedir. Pigmentler çözünmezlikleri ve kararlı dispersiyonlar oluşturabilme eğilimleri ile ön plana

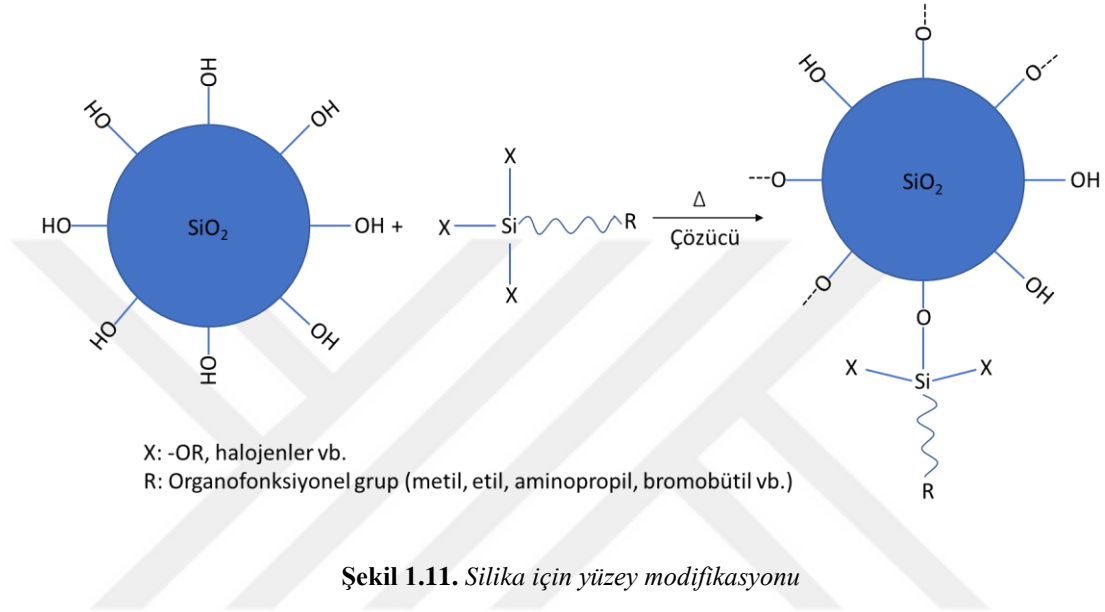
çıkılmaktadırlar. Organik boyar maddelerin pigmentlere/hibrit pigmentlere dönüşümü onların uygulama alanlarını genişletmenin bir yoludur. Adsorpsiyon, hibrit pigment sentezinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Son zamanlarda, alumina, titanya gibi destek malzemeleri arasında bulunan silikanın, organik pigmentlerin renk özelliklerini ve kalıcılığını geliştirmek, çözünmeyen gruplar oluşturmak için adsorpsiyon işlemlerinde sıkça kullanıldığı görülmektedir (Giesche ve Matijevic, 1991). Yapılan çalışmalarda silika gibi sentetik oksit sistemleri ile oluşturulan hibrit pigment sistemlerinin yapısal kararlılığının, hibrit sistemin yüzey karakterine, hidrofobitesine ve özellikle de modifikasyon ajanı/boyar madde yapısına önemli ölçüde bağlı olduğu ifade edilmektedir (Ciesielczyk vd., 2011; Jesionowski, 2011)

### **1.6. Pirojenik Silika için Yüzey Modifikasyonu**

Yüzey modifikasyonu, yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerini geliştirme ve değiştirme işlemidir. Bunun için en uygun yol, kimyasal veya fiziksel etkileşimler yoluyla fonksiyonel nitelikte bileşiklerin yüzeye bağlanması ya da tutturulmasıdır (Jal vd., 2004).

Hidrofobik yüzeyler oluşturmak, seralardan, aynalara, rüzgar koruyuculardan, güneş pillerine ve tekstil ürünlerine kadar pek çok geniş uygulama alanı nedeniyle dikkat çekmektedir (Gao ve He, 2013). İnorganik yüzeylere kovalent bağ ile çeşitli organosilanların tutturulması, kendi kendini temizleyebilen su itici yüzeyler oluşturmada ve hatta organik kirleticilerin sudan ayrılması sürecinde uygulanan yöntemlerden biridir. Bu tür yüzey modifikasyonları malzemenin adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Silikanın yüksek bir yüzey alanına sahip olması ve ticari olarak kolay temin edilebilir olmasının yanı sıra, organik çözücülere ve yüksek sıcaklıklara dirençli, yüksek mekanik kararlılığa sahip bir malzeme olması sebebiyle yüzey modifikasyonu çalışmalarında son zamanlarda çok fazla kullanıldığı görülmektedir (Jal vd., 2004). Silanlı bileşikler, hidrofobik yüzeyler elde etmek amacıyla modifikasyon işlemlerinde sıkça kullanılan modifikasyon ajanlarıdır. Silanlar, yapısında en az bir adet C-Si bağı bulunduran ve organosilan olarak da adlandırılan bileşiklerdir. Yapısındaki C-Si bağı oldukça kararlı ve çok düşük polaritede olup düşük yüzey enerjisi ve hidrofobik etkilere sebep olmaktadır (http-4). Silika yapısında bulunan siloksan grupları büyük ölçüde inert davranış gösterirken, yüzeydeki silanol yapıları modifikasyon ajanları için uygun

bağlanma noktalarını oluşturmaktadır (Şekil 1.11). Silanlı bileşikler ile gerçekleştirilecek yüzey modifikasyonunda; yüzey hidroksil gruplarının derişimi ve tipi, oluşturulan bağın hidrolitik kararlılığı ve yüzeyin fiziksel boyutları modifikasyon derecesini etkilemektedir (Arkles, 2011).



Silan bileşiminin apolar olması, yüzey hidrofobitesini artıran bir etkidir. Apolar modifikasyon ajanı ile su arasında Van der Waals etkileşimleri baskın gelir ve bu etkileşimler, su moleküllerinden kaynaklanan hidrojen bağları ile rekabet etmektedir. Başarılı bir şekilde hidrofobik yüzey yaratmak ve polar yüzeylerin suyla etkileşimini ortadan kaldırmak için, yüzeyle su arasında apolar bir faz oluşturarak yüzey-su molekülleri arası hidrojen bağları ortadan kaldırılmalı veya azaltılmalıdır (Arkles, 2011).

Uzun alifatik hidrokarbon veya florlanmış hidrokarbon zincirleri içeren silan bileşikleri yüzey hidrofobikliğı sağlayan yapılardır. Diğer yandan bir yüzeyin bu tür bileşikler ile modifiye edilmesi her zaman yüzey hidrofobitesini artıran etkiyi oluşturmamaktadır. Yüzeye bağlanan modifikasyon ajanları çoğu zaman silanol gruplarının olduğu bölgede sterik engel oluşturmaktadır. Bu nedenle, gelen diğer silan moleküllerinin silika yüzeyine bağlanması zorlaşmakta ve modifikasyon oranı düşmektedir (Jal vd., 2004).

Khokhlova vd. (1997); silika jel, silokrom, alümosilika, Aerosil ve kuvars gibi silika türevlerini, hidrofobik ve amino gruplarına sahip organosilan bileşikleri ile modifiye etmiş, elde edilen silikaların yüzey özelliklerini çeşitli boyar maddeler (Rodamin B, Rodamin 6G, Kristal Violet, Brilliant Yeşil, Metilen Mavisı, Bazık Mavi 3, Bazık Sarı 21, Asit Turuncusu 7, Alizarin Kırmızı S ve Kongo Kırmızısı) ile adsorpsiyonunu gerçekleştirerek incelemişlerdir. Yüzeydeki trimetilsilil grupları arttıkça boya adsorplama kapasitesinin arttığını, en büyük artışın Rodamin B ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında olduğunu gözlemlemişlerdir. APTES ile modifiye ettikleri silika jelinin asit boyar maddeleri için adsorpsiyon kapasitesinin, yüzeydeki amino grubu içeriği ile doğrusal şekilde arttığını göstermişlerdir.

Gun'ko vd. (2000) tarafından, MAPTMS, metakriloiloksümetilenmetildietoksisilan (MMDES), ve (3-aminopropil)trietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş FS'ler incelenmiştir. MAPTMS/FS örneği için Sıcaklık-Programlı Desorpsiyon (TPD) analizi gerçekleştirilmiş, modifikasyon sonrası silikanın su adsorplama kapasitesinin azaldığı, dolayısıyla yüzey hidrofobikliğinin arttığı belirtilmiştir.

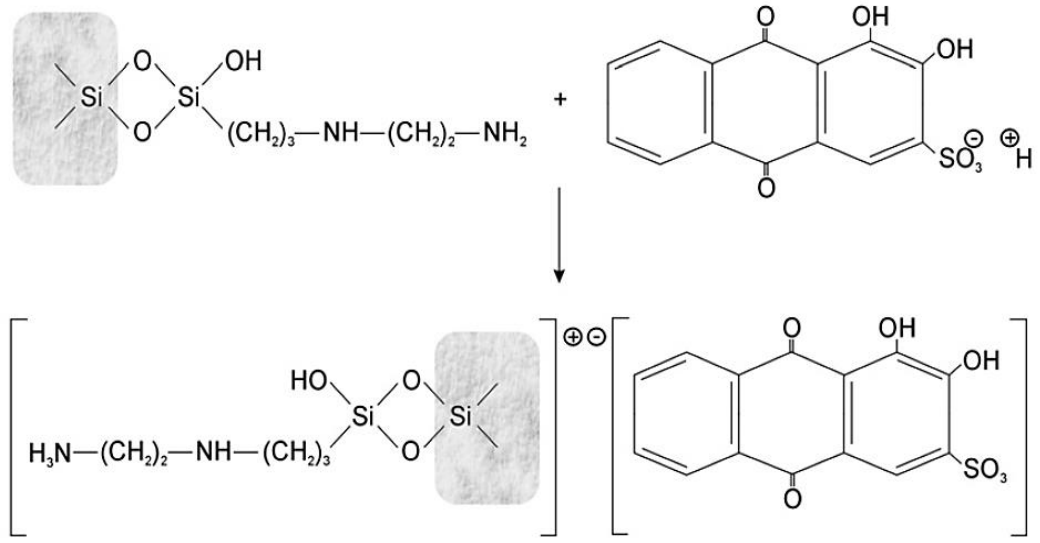
Krysztafkiewicz vd. (2003), silika yüzeyini APTES, AEAPS ve (3-üredopropil)trimetoksisilan (UPTMS) ile modifiye etmişler, ardından elde edilen modifiye yapılar kullanılarak, C.I. Asit Kırmızı 18 ve C.I. Asit Violet 1 boyar maddeleri için sulu çözelti ortamında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen hibrit pigmentler için kolorometrik analiz gerçekleştirilmiştir. Boyar madde adsorpsiyon derecesinin modifikasyon işleminden önemli derecede etkilendiği ve elde edilen pigmentlerdeki renklerin parlaklığının, modifikasyon için kullanılan silan bileşiğinin türüne ve modifikasyon verimine bağlı olduğu belirlenmiştir.

Wu vd. (2006) yaptıkları çalışmada, submikro boyuttaki silika parçacıklarını, TEOS, APTES ve feniltrietoksisilan (PhTES) ile modifiye etmişlerdir. Deneysel sonuçlara göre en düşük su buharı tutma davranışını, PhTES ile modifiye edilmiş parçacıklar göstermiştir, çünkü elde edilen diğer partiküllere göre yüzeyleri daha yüksek hidrofobik özelliğe sahiptir. TGA sonucuna göre, 780°C sıcaklıkta en yüksek kütle kaybı APTES ile modifiye silika için gerçekleşmiş, en yüksek Brilliant Mavi FCF adsorpsiyon kapasitesi de yine APTES ile modifiye edilmiş silikada gözlenmiştir.

Donia vd. (2009) ise, APTES ile modifiye ettikleri silika yapısını, Asit Turuncu 10 (AO10) ve Asit Turuncu 12 (AO12) boyar maddelerini sudan uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Farklı adsorpsiyon koşullarında (pH, temas süresi, boyar madde derişimi, sıcaklık ve tuz çözeltisi) gerçekleştirdikleri deneylerin sonucunda, AO10'un genellikle farklı koşullarda daha iyi adsorbe olduğunu ve pH 10'da gerçekleştirilen desorpsiyon oranlarının AO-12 için %10,4 ve AO-10 için %91,6 olduğunu tespit etmişlerdir.

Silika yüzeyinin, metanol-su çözücü sistemi içerisinde (3-(anilinopropil)trimetoksisilan (PhAPS), (3-glisidoksiopropil)trimetoksisilan (GPS), AEAPS, (3-merkaptopropil)trimetoksisilan (McPS) ve oktiltrietoksisilan (OTES) ile modifiye edildiği bir başka çalışmada ise, PhAPS ve OTES ile modifiye edilmiş silikaların su ile ıslanabilirliklerinin daha düşük olduğu tespit edilmiş ve modifiye olan yapının türüne göre ıslanma davranışlarının değiştiği gözlenmiştir. AEAPS-Silika'da ise modifiye yapı ile su molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağları gibi etkileşimlerin ıslanma miktarını etkilediği ifade edilmiştir. BET yüzey alanı analiz sonuçlarına göre, modifikasyon ajanlarının kütlece miktarları arttıkça gözenek hacminin ve boyutlarının azaldığı görülmüştür. N<sub>2</sub> adsorpsiyonu izoterm çalışması ile GPS ve AEAPS ile modifiye yapıların benzer izoterm grafikleri oluşturdukları ve yaklaşık 130 cm<sup>3</sup>/g N<sub>2</sub> adsorpladıkları belirlenmiştir (Jesionowski, 2009).

Jesionowski vd. (2011), silika ve AEAPS ile modifiye edilmiş silika yüzeyine Mordant Kırmızı 3 boyar maddesi adsorbe ederek hibrit pigment elde etmişlerdir (Şekil 1.12). Yapılan kolorometrik analize göre, 3000 mg dm<sup>-3</sup> boyar madde derişimi ile elde edilen hibrit pigmentlerin renk değişim değeri ( $\Delta E^*$ ) 47,64 olarak hesaplanmış, modifiye silikaların, silikaya göre daha yoğun kırmızı renge sahip olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca, silika, modifiye silika ve hibrit pigmentlerin karşılaştırılmalı olarak sudaki ıslanma davranışları incelenmiştir. AEAPS ile modifiye silikanın silika yapısına göre, modifiye silika/Mordant Kırmızı 3 hibrit pigmentinin de silika/Mordant Kırmızı 3 hibrit pigmentine kıyasla daha az su tuttıkları/ıslandıkları belirlenmiştir.

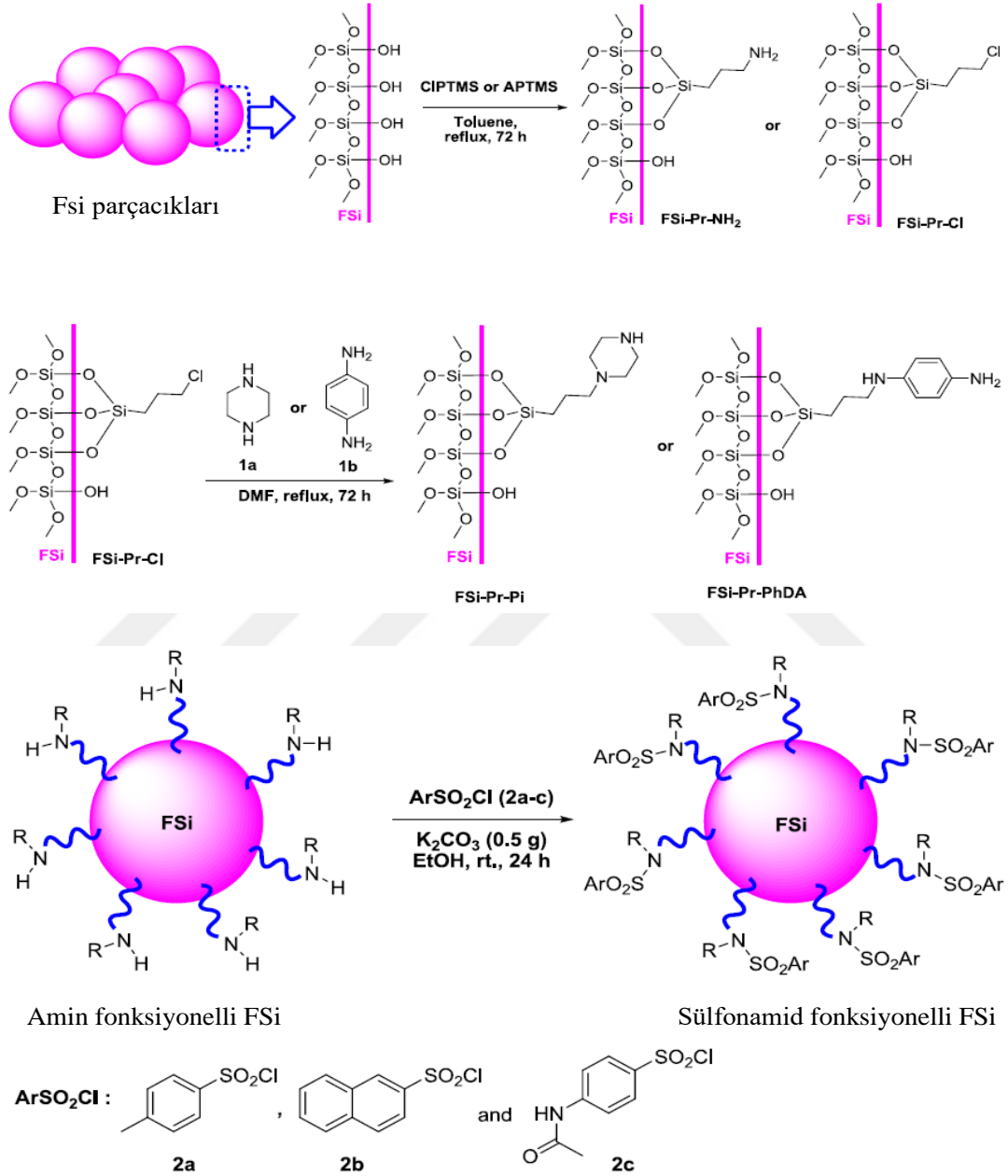


Şekil 1.12. AEAPS ile modifiye edilmiş silika ve Mordant Kırmızısı 3 arasındaki elektrostatik etkileşim (Jesionowski vd., 2011)

Kawamura vd. (2016), FS'yi üç farklı çözücü (aseton, toluen, hekzan) içerisinde heksiltrioksasilan (HTES) ile modifiye etmişlerdir. Çözücü polaritesinin düşmesiyle (sırasıyla aseton, toluen ve hekzan) yüzeye modifiye olan HTES yoğunluğunun arttığını göstermişlerdir. Ayrıca modifikasyon ajanının hidroliz olmasının modifikasyon verimini etkilediğini belirterek, toluen ve hekzanda, FS yüzeyine adsorbe olmuş su miktarlarının sırasıyla yaklaşık 30 mg ve 50 mg olduğu noktalarda, yüzeydeki HTES yoğunluğunun maksimum olduğunu bildirmişlerdir.

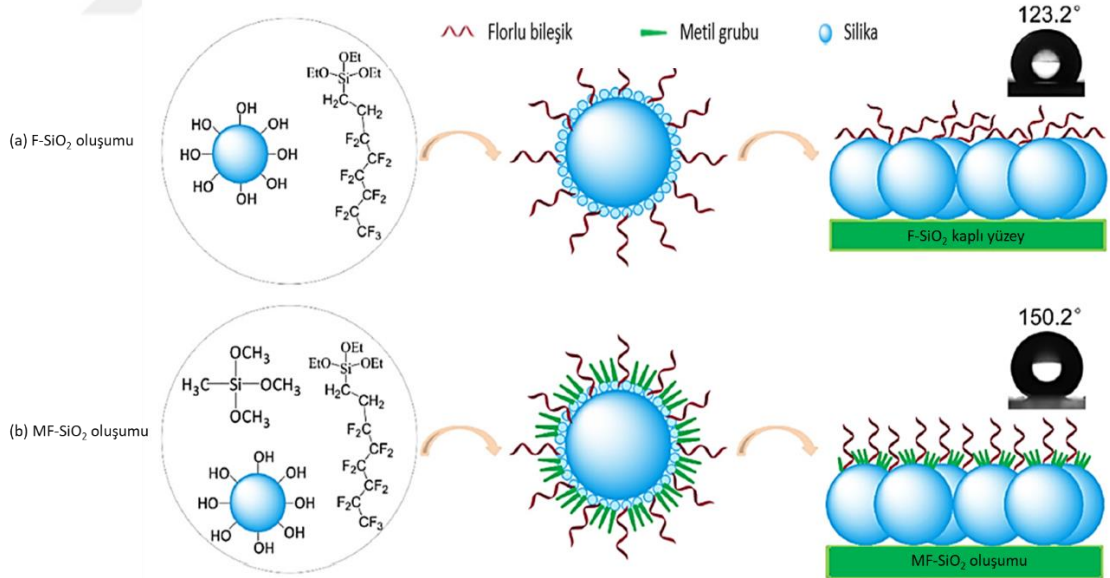
Gholamzadeh vd. (2017), nanoboyuttaki FS'yi, (3-kloropropil)trimetoksasilan (CIPTMS) ve APTMS ile modifiye ederek sırasıyla FSi-Pr-Cl ve FSi-Pr-NH<sub>2</sub> yapılarını elde etmişlerdir. Ardından CIPTMS ile modifikasyon sonrası elde ettikleri FS-Pr-Cl yapısını, piperazin (Pi) ve p-fenilendiamin (PhDA) ile post-modifikasyon sürecine maruz bırakmışlar ve FSi-Pr-Pi ile FSi-Pr-PhDA yapılarını sentezlemişlerdir. Son aşamada ise amin fonksiyonelliğine sahip FSi-Pr-Pi, FSi-Pr-PhDA ve FSi-Pr-NH<sub>2</sub>, sülfonamid bileşikleriyle reaksiyona sokulmuştur (Şekil 1.13). FTIR sonuçlarına göre, 3292 ve 1544 cm<sup>-1</sup>'de -NH<sub>2</sub>'nin gerilme ve eğilme titreşimlerine ait piklerin gözlenmesi APTMS ile modifikasyonun başarılı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, 1656, 1593 ve 1527 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar sırasıyla C=O gerilme, düzlem dışı NH ve CH<sub>3</sub> eğilme titreşimlerine ait olup FSi-Pr-NH<sub>2</sub>, FSi-Pr-Pi ve FSi-Pr-PhDA'nın modifikasyonunun da başarılı olduğunu

göstermiştir. Modifiye yapıların, *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterileri ile yapılan testler sonrasında antibakteriyel özelliğe sahip olduğu da ifade edilmiştir.



Şekil 1.13. FS'nin sırasıyla silan, amin ve sülfonamid bileşikleriyle modifikasyonu (Gholamzadeh vd., 2017)

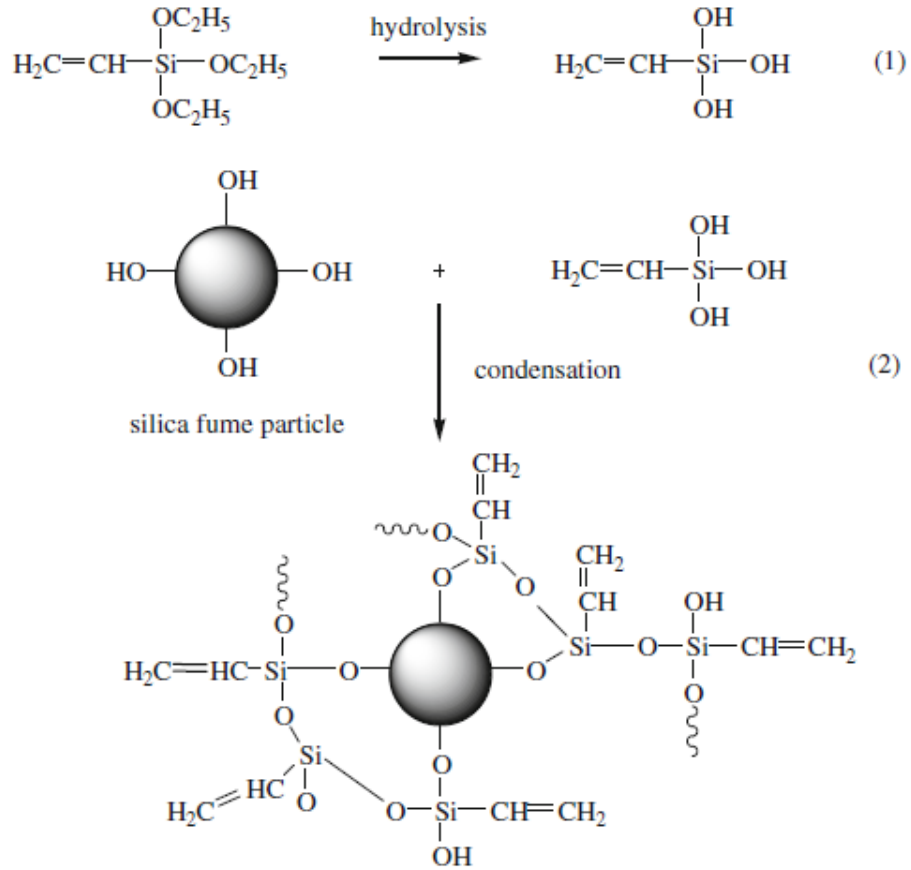
Cai vd. (2018) tarafından yapılan başka bir çalışmada, metiltrimetoksisilan (MTMS), etiltrioksisilan (ETES) ve/veya 1H, 1H, 2H, 2H-perflorooktiltrioksisilan (HFOTES) ile modifiye edilmiş silika nanoparçacıkları elde edilmiş ve iki farklı substrat (alüminyum ile cam yüzeyler) elde edilen nanoparçacıklar ile kaplanmıştır. Yapılan modifikasyon işlemleri sonucu, yüzey ıslanabilirliğinin, silan bileşiklerinin tipinden büyük ölçüde etkilendiği, MTMS ve HFOTES ile birlikte modifiye edilmiş komodifiye silika (MF-SiO<sub>2</sub>) yüzeylerinde süperhidrofobik ve yağ itici özelliklerin görüldüğü bildirilmiştir. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) sonuçları MF-SiO<sub>2</sub> kaplamanın yüzey enerjisinin veya yüzey özelliğinin farklı olduğunu, MTMS ilavesinin gözenek yapısını değiştirip yapıda büyük ölçekte pürüzlülük meydana getirdiğini göstermiştir. HFOTES ile modifiye (F-SiO<sub>2</sub>) ve ETES/HFOTES komodifiye (EF-SiO<sub>2</sub>) yapıda daha uzun alkil zincirleri bulunmasına rağmen daha düşük hidrofobisite elde edilmesi durumu bu şekilde açıklanmıştır. Kütlece %10 oranında HFOTES ile modifiye edilen silika kaplı alüminyum yüzeyin temas açısı 124,8°, cam yüzeyin temas açısı ise 140,7° olarak tespit edilmiştir (Şekil 1.14).



**Şekil 1.14.** (a) F-SiO<sub>2</sub> oluşumu ve F-SiO<sub>2</sub> kaplı yüzey için temas açısı (b) MF-SiO<sub>2</sub> oluşumu ve MF-SiO<sub>2</sub> kaplı yüzey için temas açısı (Cai vd., 2018)



Jitjaicham ve Kusuktham (2018), yüzeyinin hidrofobik özelliğini artırmak ve yüzeyde reaktif gruplar oluşturmak için farklı miktarlarda (hacimce %1, 2, 3 ve 5) viniltrioksisilan (VTES) ile FS'yi modifiye etmişlerdir (Şekil 1.15). FTIR sonuçlarına göre; 3456  $\text{cm}^{-1}$ 'de FS'deki  $-\text{OH}$  fonksiyonel grubundan kaynaklanan absorpsiyon piki gözlenmiş ve modifiye yapılarıdaki VTES miktarı arttıkça bu pikin şiddetinin de azaldığı bildirilmiştir. 1135 ve 1095  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantların ise, VTES'e ait  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  yapısına ait olduğunu ifade etmişler ve böylece modifikasyonun başarılı olduğunu göstermişlerdir. TGA verilerine göre, VTES modifikasyonu sonrası FS'nin termal kararlılığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Elde edilen modifiye FS yapıları ile polimer elyaf kompoziti oluşturmuşlar ve modifiye FS sayesinde elyafın yanmaya karşı direnci artırılmıştır.



Şekil 1.15. Pirojenik silikanın VTES ile modifikasyonu (Jitjaicham ve Kusuktham., 2018)

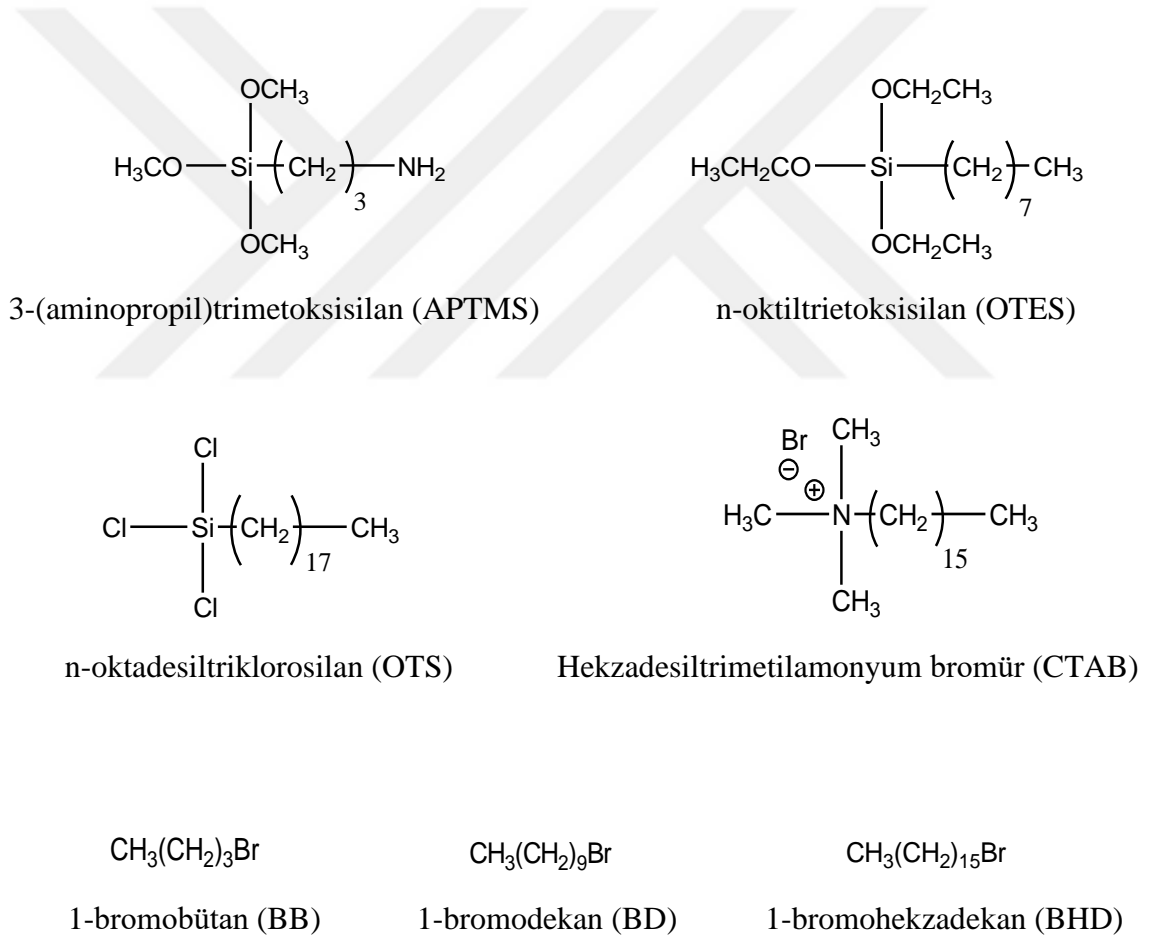
Tang ve Yu (2018), farklı bileşimlerde FS/cam fiber kompozitleri hazırlamış ve modifikasyon ajanı olarak 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MAPTMS) kullanmışlardır. FTIR sonuçları modifikasyonun başarısını göstermiştir. Örneklerin ortalama 150,4°'lik temas açısı ile hidrofobik yüzey oluştuğunu bildirmişlerdir. Elde edilen cam fiber-FS içerikli termal yalıtım malzemeleri ile içeriğindeki silika oranına bağlı olarak mükemmel ısı yalıtımı ve kırılma dayanımı sağlandığı ifade edilmiştir.



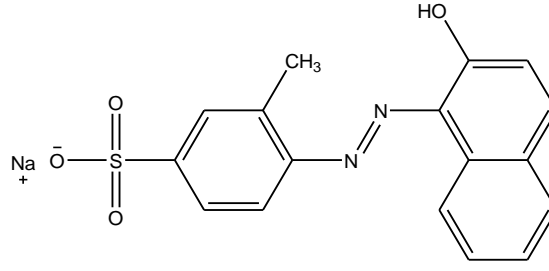
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada; pirojenik silika (FS, Wacker), 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS, Aldrich), n-oktiltrietoksisilan (OTES, Acros Organics), n-oktadesiltrioklorosilan (OTS, Fluorochem Ltd.), 1-bromobütan (BB, Merck), 1-bromodekan (BD, Merck), 1-bromoheksadekan (BHD, Merck), toluen (Riedel-de Haen), aseton (Sigam-Aldrich), Asit Turuncu 8 (AO8, Aldrich) ve hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB, Aldrich) kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan sulu çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Kimyasal bileşiklerin yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kullanılan kimyasal bileşiklerin yapıları



Asit Turuncu 8 (AO8)

Şekil 2.1. (Devam) Kullanılan kimyasal bileşiklerin yapıları

## 2.2. Enstrümental Karakterizasyon

Silika yapılarının fonksiyonel grup karakterizasyonları, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR, Perkin Elmer Spektrum marka 100 model) kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizleri, toz halindeki silikaların KBr ile hazırlanan disklerin 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalgaboyu aralığında spektrumlarının alınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Silikaların yüzey morfolojileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Carl Zeiss marka Ultra Plus model) kullanılarak incelenmiştir. Mikroskopik görüntüleme öncesi silika yapıların yüzeyi, iletkenlik sağlanabilmesi için Au/Pd ile kaplanmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) süreçleri, TA marka SDT 650 model TGA sistemi ile, örneklerin N<sub>2</sub> atmosferi altında, 20°C-800°C aralığında, 10°C/dakika hızında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı değerleri ve gözenekliliğe ilişkin diğer bazı parametreler yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm sistemi (Micromeritics marka Tristar II Plus model) ile ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri bir damla şekil analizörü (Attension marka Theta model) yardımıyla, oda sıcaklığında ve saf su kullanılarak, durağan damla metodu ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz süreçleri Leco marka Truspec model cihaz ile, hibrit pigmentlerin renk analizleri ise, CM-2300d Konica Minolta spektrofotometresi ile CIE L\*a\*b\* renk uzay sistemi renk değerlerine göre gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, AO8 derişimlerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrometresi (Shimadzu, UV-2450) kullanılmıştır. AO8 derişimleri, AO8'in  $\lambda_{maks}$  değeri olan 490 nm'de 2,5 ile 15,0 ppm derişim aralığında oluşturulan kalibrasyon doğrusu yardımıyla ölçülmüştür. AO8 çözeltilerinin yüzey gerilimleri, oda sıcaklığında Attension marka Sigma 700 model kuvvet tensiyometresi ile ölçülmüştür. Silikaların

suda/toluende ıslanma davranışları da (100 mg silika ile) Attension Sigma 700 ile incelenmiştir.

### **2.3. FS Modifikasyonu**

Bu çalışmada, hidrofilik özelliğe sahip FS, ilk olarak silan bileşikleri (APTMS, OTES veya OTS) ile modifiye edilmiş, sırasıyla FS-APTMS, FS-OTES ve FS-OTS yapıları elde edilmiştir. Ardından, FS-APTMS farklı karbon zincir uzunluğuna sahip alkil halojenürler (BB, BD veya BHD) ile post-modifikasyona tabi tutulmuştur.

#### **2.3.1. FS'nin silan bileşikleri ile modifikasyonu**

FS'nin silan bileşikleri ile modifikasyonu literatüre benzer biçimde yapılmıştır (Tahgavi vd., 2016). FS (APTMS, OTES ve OTS ile modifikasyonlar için sırasıyla 10,0 g, 2,0 g ve 2,0 g), üç boyunlu 250 mL'lik balonda, toluen (aynı sıralama ile 200 mL, 50 mL ve 50 mL) içerisinde dağıtılmış, karışım 10 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Ardından, silan bileşiği (30 mmol/5,25 mL APTMS, 6 mmol/2,01 mL OTES veya 6 mmol/2,37 mL OTS) eklenmiş ve elde edilen karışım, 115°C'de yağ banyosunda 24 saat boyunca karıştırılarak reflaks edilmiştir. Reflaks düzeneğinden alınan karışım, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve adi süzgeç kağıdından süzülmüştür. Ayrılan katı, 24 saat boyunca toluen çözücüsü kullanılarak Sokslet ekstraksiyon yöntemi ile tepkimeye girmeyen silan bileşiği aşırısından arındırılmıştır. Son aşamada ise katı madde asetonla birkaç kez yıkayıp 70°C'deki etüvde bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen modifiye yapılar sırasıyla FS-APTMS, FS-OTES ve FS-OTS olarak kodlanmıştır.

#### **2.3.2. FS-APTMS'in alkil halojenür bileşikleri ile modifikasyonu**

1,0 g FS-APTMS, üç boyunlu 250 mL'lik balonda, 75 mL toluen içerisinde dağıtılmış, ardından karışım 10 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine alkil halojenür bileşiği (14,67 mmol/1,575 mL BB, 9,04 mmol/1,869 mL BD veya 6,49 mmol/2,002 mL BHD) eklendikten sonra 115°C'de yağ banyosunda 24

saat boyunca karıştırılarak riflaks edilmiştir. Riflaks düzeneğinden alınan karışımların hiçbirinde çökme gözlenmemiştir. Bunun üzerine karışımlar, bir miktar aseton eklendikten sonra 10200 rpm’de 20 dakika boyunca santrifüj edilmişlerdir. Santrifüj sonrası çöken katı ortamdan ayrılmış, 24 saat boyunca toluen çözücüsü kullanılarak Sokslet ekstraksiyon yöntemi ile tepkimeye girmeyen BB, BD ve BHD aşırısından arındırılmıştır. Son aşamada ise katı maddeler, asetonla birkaç kez yıkanıp 70°C’deki etüvde bir gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen post-modifiye yapılar, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-APTMS-BHD olarak kodlanmıştır.

### **2.3.3. Adsorpsiyon çalışmaları, hibrit pigmentlerin eldesi ve pigmentlerin çözücü dayanım testleri**

Adsorpsiyon deneyleri iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşamada hidrofobik karakteri nispeten daha düşük ve suda ıslanma problemi olmayan FS, FS-APTMS, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-OTES ile izoterm deneyleri yürütülmüş, adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin AO8 başlangıç derişimine bağıllığı incelenmiştir. İzoterm deneyleri 10-500 ppm aralığındaki (toplam 13 farklı derişimde) AO8 çözeltilisinin 50 mL’si ile, 10’ar mg adsorban kullanılarak yürütülmüştür. Kapaklı cam şişelerdeki karışımlar 25°C’de platform çalkalayıcıda 200 rpm’de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltilerin başlangıç ve adsorpsiyon sonrası derişimleri kullanılarak adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri Eşitlik 1.1’e göre hesaplanmıştır.

İkinci aşamada ise adsorpsiyon deneyleri, yüksek temas açısı değerlerine sahip FS-APTMS-BHD ve FS-OTS ile CTAB varlığında gerçekleştirilmiş, adsorpsiyon kapasitesinin CTAB ve AO8 derişimine bağıllığı incelenmiştir. CTAB, adsorbanların AO8 çözeltilisi tarafından ıslatılmasını (çözeltilinin yüzey gerilimini düşürerek) kolaylaştırmak ve adsorpsiyonu teşvik etmek için kullanılmıştır. İlk olarak, farklı CTAB derişimlerinde ( $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $3 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $7 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  ve  $10^{-4}$  M) 1000 ppm’lik AO8 çözeltileri hazırlanmış ve bunların yüzey gerilim değerleri ölçülmüştür. Yüzey geriliminin ciddi anlamda değişmediği  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M CTAB derişim aralığında, 1000 ppm’lik AO8 çözeltilerinin 50’şer mL’si ile CTAB derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, 25°C’de 10 mg adsorban kullanılarak platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma

hızında 24 saat boyunca yürütülmüştür. AO8 derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi ise izoterm deneyleri yürütülerek 1. aşamada ifade edilen koşullarda ve  $10^{-5}$  M CTAB varlığında incelenmiştir.

Hibrit pigmentler, CTAB kullanmaksızın ıslanabilen adsorbanların 100'er mg'ı ile farklı derişimlerde (100, 500, 1000, 1500 ve 2500 ppm) AO8 çözeltilsinin (250 mL) platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 24 saat boyunca karıştırılması ile hazırlanmıştır. Ardından, karışımlar adsorbanların çökmesi için 10200 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Süzülerek ayrılan katı maddeler, 24 saat boyunca 70°C'deki etüvde kurutulmuştur. Hibrit pigment yapılarındaki AO8 miktarları elementel analiz ile belirlenmiştir. Çözücü dayanım testleri, 10'ar mL'lik dört farklı çözücü (su, etanol, aseton ve toluen) içerisine 19 mg hibrit pigmentin ayrı ayrı konulması ve sonrasında platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 24 saat boyunca karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 24 saatin sonunda pigmentler çözücülerinden süzülerek ayrılmış, kurutulmuş ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Çözücü direnci deneyi öncesi ve sonrası %C değerleri arasındaki farklar üzerinden pigment yapılarının çözücülerden etkilenme düzeyleri yorumlanmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

FS, çeşitlendirilebilir yüzey özellikleri sebebi ile birçok uygulamada kendine yer bulma potansiyeli olan bir malzemedir. Uygun reaksiyonlar ile FS yüzeyinde kimyasal fonksiyonelliklerin oluşturulması, yani yüzey modifikasyonu, bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen ilk adımdır. Bu süreçte fonksiyonellik için uygun modifikasyon ajanının seçimi, elde edilecek nihai malzemenin son kullanım alanı doğrultusunda yapılır. Örneğin; su sevmeyen bir karakter kazanması için FS, genellikle yapısında hidrofobik gruplar bulunan silan bileşikleriyle modifiye edilir (Arkles, 2011; Jiang vd., 2017; Nihei, 2016). Silika esaslı hibrit pigment eldesi amaçlanıyorsa, silika/modifiye silika ilgili boyar madde ile etkileştirilir (Fei vd., 2016; Jesionowski vd., 2011). Diğer yandan, silika eğer bir ilaç etken madde kontrollü salım sürecinde değerlendirilecek ise, silika için kontrollü salım mekanizmasını sağlayacak modifikasyon süreçleri gerçekleştirilmektedir (Ahmadi vd., 2014; Gui vd., 2016).

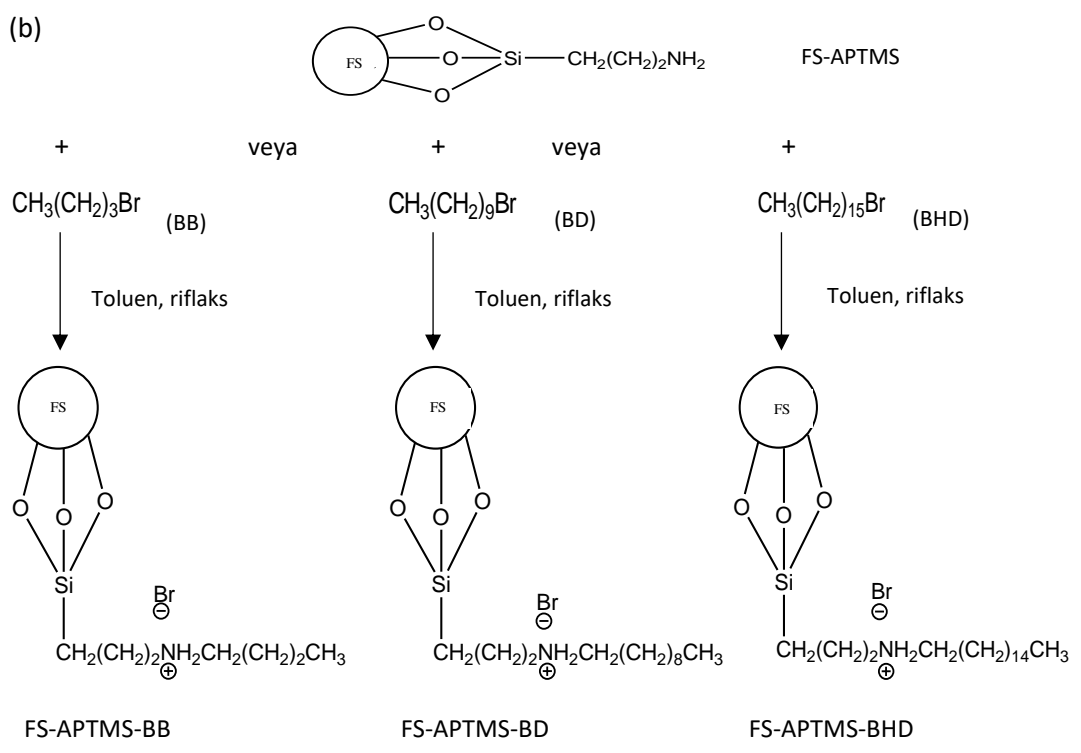
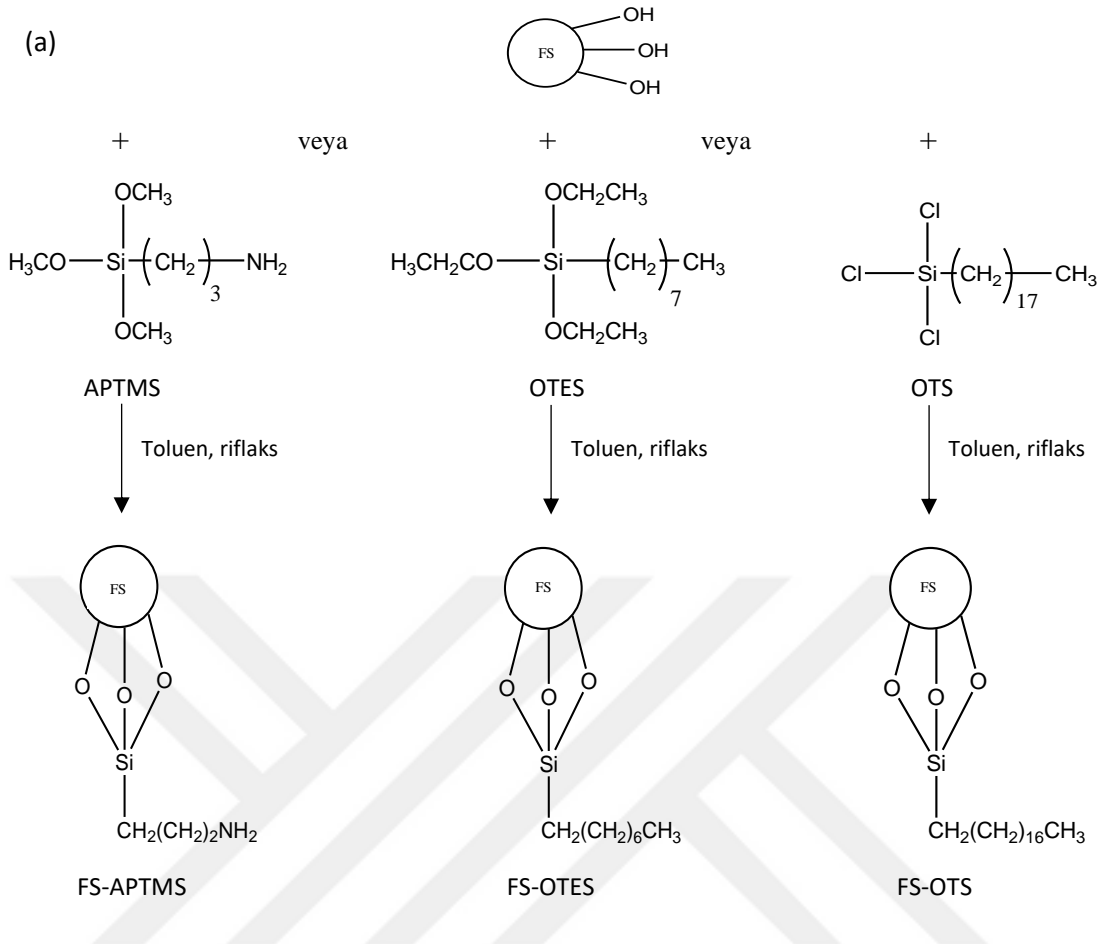
Bu tez çalışmasını aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür.

- FS yüzeyinin kimyasal süreçler ile modifikasyonu
- Elde edilen modifiye yapıların/adsorbanların çeşitli enstrümantal ve fiziksel yöntemler ile karakterizasyonu
- Adsorbanların AO8 adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi ve hibrit pigment eldesi
- Hibrit pigment yapılarının karakterizasyonu

#### 3.1. FS Modifikasyonu

İlk aşamada FS'nin farklı fonksiyonelliklere sahip OTES, OTS ve APTMS ile modifikasyonu, ardından amin fonksiyonelliğine sahip FS-APTMS için farklı alkil zincir uzunluklarına sahip alkil halojenürler ile post-modifikasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). FS, toluen içinde dağıtıldıktan sonra modifikasyon ajanı ilave edilmiş ve 115°C'de reflaks düzeneğinde 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra modifikasyon süreci tamamlanmıştır. FS-APTMS benzer bir süreçle farklı alkil zincir uzunluklarına sahip BB, BD ve BHD ile post-modifikasyona uğratılmış ve sırasıyla FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD, FS-APTMS-BHD yapıları elde edilmiştir.





**Şekil 3.1.** Modifiye FS'ler için olası yapılar (a) FS'nin silan bileşikleriyle modifikasyonu, (b) FS-APTMS için post-modifikasyon süreçleri

### 3.2. Silikaların Enstrümental Karakterizasyonu

Silikalara ilişkin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve birim alandaki/miktardaki fonksiyonel silan bileşiği/modifikasyon ajanı miktarları Çizelge 3.1’de verilmiştir. FS’nin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sırasıyla  $193,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,2428 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ve  $5,36 \text{ nm}$ ’dir. Modifikasyon sonrası elde edilen yapılara ait yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerlerindeki düşüş, uygulanan modifikasyonların başarılı olduğuna işaret etmektedir. Bu durum, literatür ile uyumlu olup gözeneklerde modifikasyon bileşiği moleküllerinin yerleşmesi/tutunmasından kaynaklanmaktadır (Jiang vd., 2017). Modifiye yapılar için silan bileşiği türüne göre yüzey alanı değerlerinde farklılık gözlenmektedir. APTMS ile modifikasyon sonrası gözenek hacmi  $0,0866 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ’e, BET yüzey alanının ise  $81,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  değerine düşmüş, FS-OTS için de benzer bir yüzey alanı değeri elde edilmiştir. FS-OTES’e ait BET yüzey alanı ve gözenek hacminin diğer iki yapıya (FS-APTMS ve FS-OTS) göre yüksek olması ise modifikasyonunun bir şekilde kısıtlanması şeklinde açıklanabilir. İleride açıklanacağı üzere temas açısı ve TGA sonuçları da FS-OTES için karşılaşılan bu durumu destekler niteliktedir. İlgili yüzey özellikleri için belirleyici hususun modifikasyon ajanının niteliği olduğu açıktır. Molekülün büyüklüğü sterik engellilik nedeni ile modifikasyon verimini, dolayısıyla birim miktar silikadaki silan bileşiği veya modifikasyon ajanı miktarını azaltmaktadır. Nitekim FS-APTMS, FS-OTES ve FS-OTS (yapıdaki C zincir uzunlukları da bu sıra ile artar) için birim miktar başına modifikasyon ajanı miktarları sırasıyla  $0,598$ ,  $0,546$  ve  $0,435 \text{ mmol g}^{-1}$  olmuştur. Bununla birlikte FS-OTS ve FS-OTES için belirlenen yüzey özellikleri incelendiğinde, nispeten düşük modifikasyon verimine rağmen OTS ile modifikasyonun, yüzey alanını ve toplam gözenek hacmini OTES’e göre daha fazla düşürdüğü görülmüştür. Bu durumun daha önce de ifade edildiği gibi OTS’nin molekül büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer yandan, post-modifikasyon süreçleri kendi içinde değerlendirildiğinde, BB’dan BHD’ye alkil zincir uzunluğu artmakta, bununla birlikte birim miktar/birim alan başına alkil zinciri miktarı azalmaktadır. Sterik kalabalıklığın modifikasyon verimini net bir biçimde etkilediği görülmektedir. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri ise bu miktara ve zincirlerin uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Post-modifikasyonlar sonrası toplam gözenek hacimlerinin FS-APTMS’ye kıyasla ciddi miktarda değişmediği, bununla birlikte yüzey alanında belirgin düşüşlerin gerçekleştiği

belirlenmiştir. Elde edilen tüm yüzey alanı ve gözenek verileri gerçekleştirilen modifikasyon süreçlerini destekler niteliktedir.

**Çizelge 3.1.** Silikaların bazı fiziksel özellikleri

| Silika       | A<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | B*<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | C**<br>(nm) | D<br>(%) | E***<br>(mmol g <sup>-1</sup> ) | F***<br>(μmol m <sup>-2</sup> ) |
|--------------|--|--|-------------|----------|---------------------------------|---------------------------------|
| FS           | 193,1                                  | 0,2428                                   | 5,36        | 0,92     | -                               | -                               |
| FS-OTES      | 132,9                                  | 0,1499                                   | 5,23        | 6,16     | 0,546                           | 5,01                            |
| FS-OTS       | 86,7                                   | 0,1341                                   | 6,52        | 10,31    | 0,435                           | 4,11                            |
| FS-APTMS     | 81,7                                   | 0,0866                                   | 5,32        | 5,23     | 0,598                           | 7,32                            |
| FS-APTMS-BB  | 68,2                                   | 0,0874                                   | 5,48        | 17,06    | 2,473                           | 36,25                           |
| FS-APTMS-BD  | 73,5                                   | 0,098                                    | 5,94        | 19,83    | 1,217                           | 16,55                           |
| FS-APTMS-BHD | 57,2                                   | 0,086                                    | 6,46        | 13,56    | 0,434                           | 7,59                            |

A: BET yüzey alanı (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

B: Toplam gözenek hacmi (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)

C: Ortalama gözenek çapı (nm)

D: %C

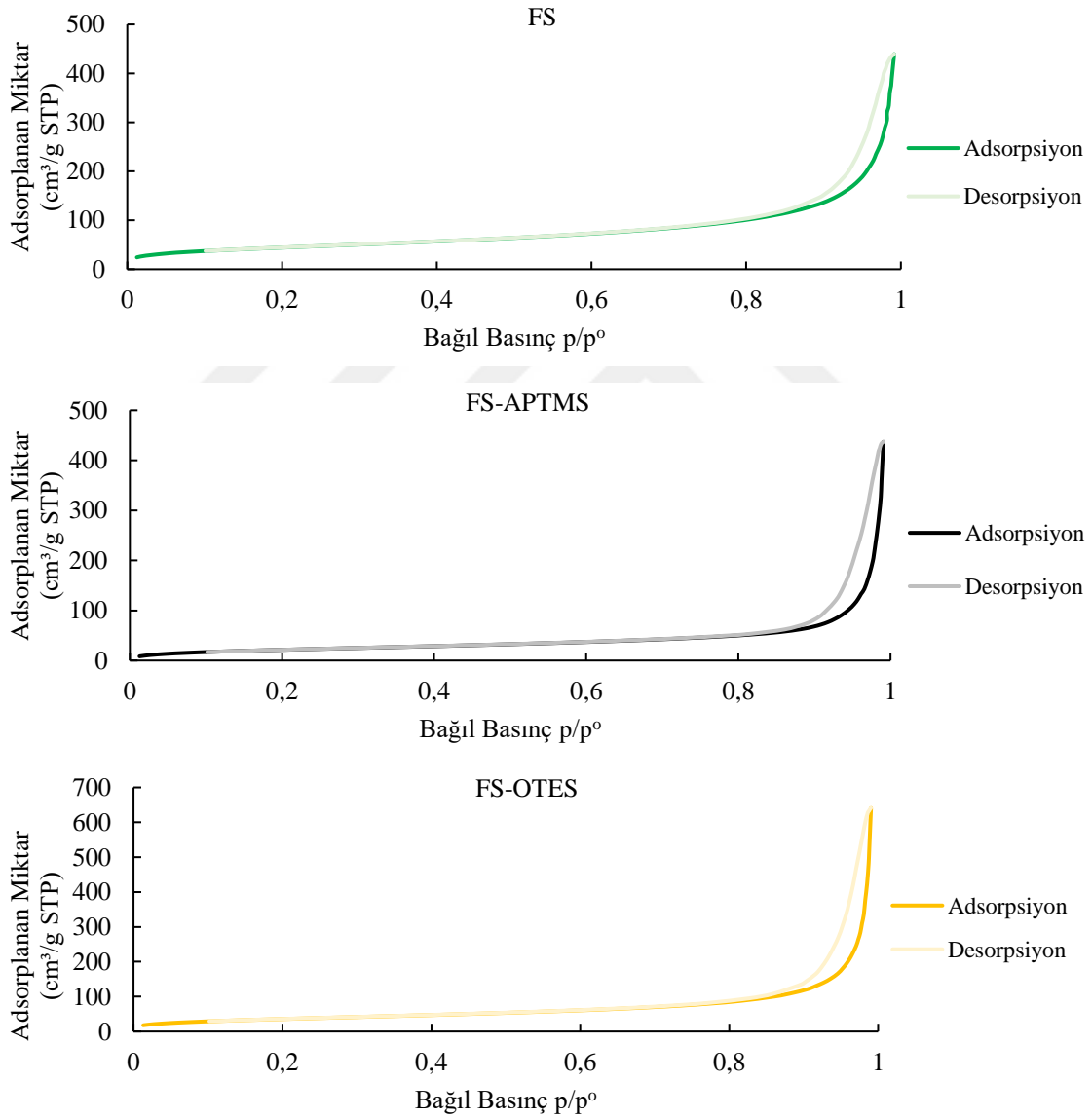
E: Birim miktar başına silan bileşiği/alkil zinciri miktarı (mmol g<sup>-1</sup>)

F: Birim alan başına silan bileşiği/alkil zinciri miktarı (μmol m<sup>-2</sup>)

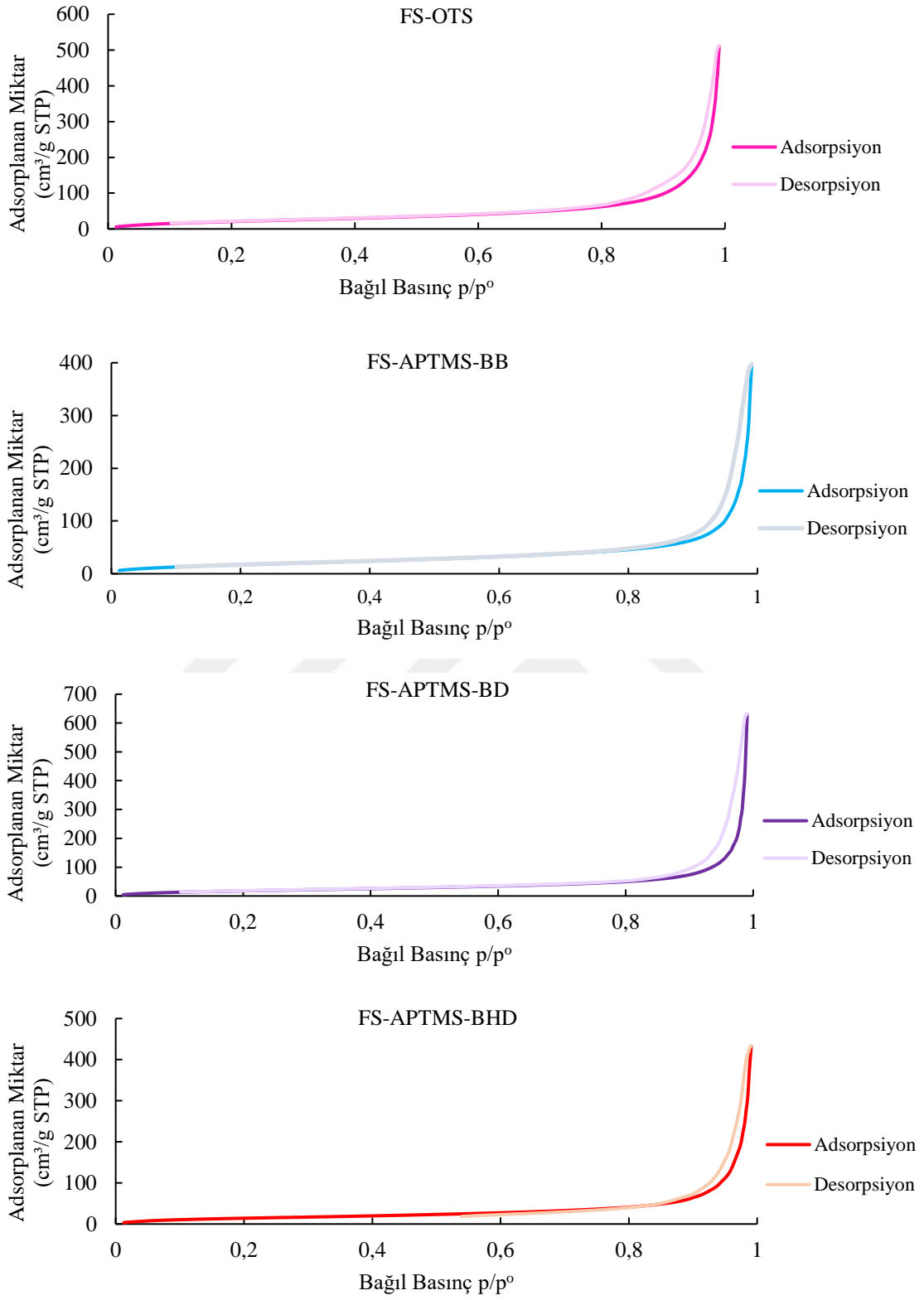
\*Çapı 17-3000 Å olan gözeneklerin BJH adsorpsiyon kümülatif hacmi, \*\* BJH Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı \*\*\*Silan bileşikleriyle modifikasyonlar için, FS'deki %C miktarları esas alınarak hesaplanırken, post-modifikasyon süreçleri için FS-APTMS'deki %C miktarları esas alınarak hesaplanmıştır.

Silikalara ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu grafikler mezogözenekli yapıya işaret etmekte (Şekil 1.9, Tip IV), 5,23-6,52 nm aralığındaki ortalama gözenek çapı değerleri de (Çizelge 3.1) bunu desteklemektedir. Tip IV, mezogözenekli yapılar için genellikle karşılaşılan izoterm tipidir ve belirli bağıl basınç (p/p<sup>0</sup>) değerlerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin çakışmamasından kaynaklanan histerizis döngüsünü içerir. Histerizisin başladığı bağıl basınç değerinde

kapiler yoğunlaşma gözlenir ve gözeneklerde çok tabakalı adsorpsiyon süreci başlamış olur (Borrego vd., 2010). Tüm silikalar için  $N_2$  adsorpsiyonu, bağıl basınç yaklaşık 0,9 olana kadar yavaş yavaş artmış,  $p/p^0=0,90-0,99$  bağıl basınç aralığında ise daha büyük gözeneklerin varlığından dolayı keskin bir artış göstermiştir.  $p/p^0>0,95$ 'te gözlenen keskin artışın, mezogözenekliliğe sahip silikaların karakteristik bir özelliği olduğu bilinmektedir (Asouhidou vd., 2009; Malba vd., 2014; Pauly ve Pinnavaia, 2001; Serra vd., 2010).

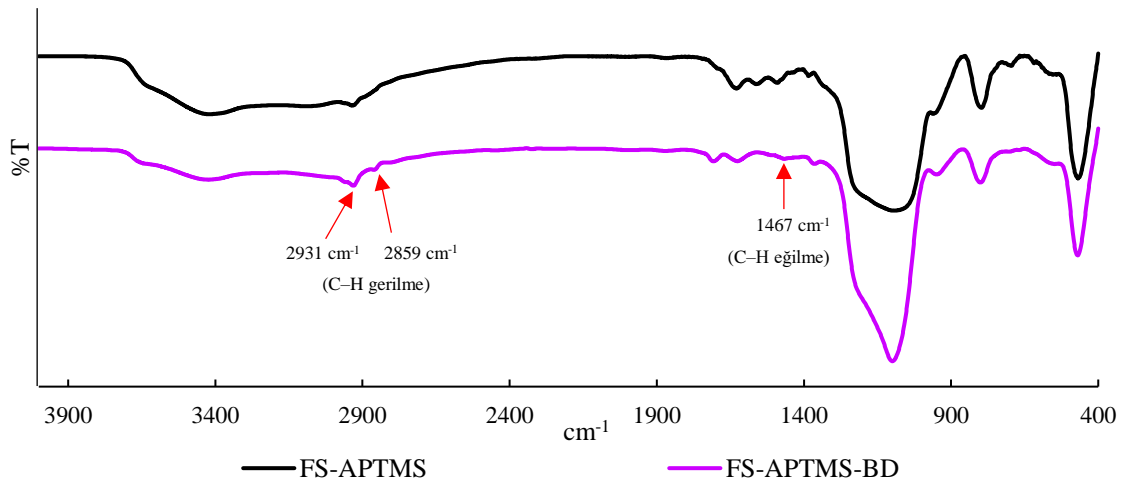
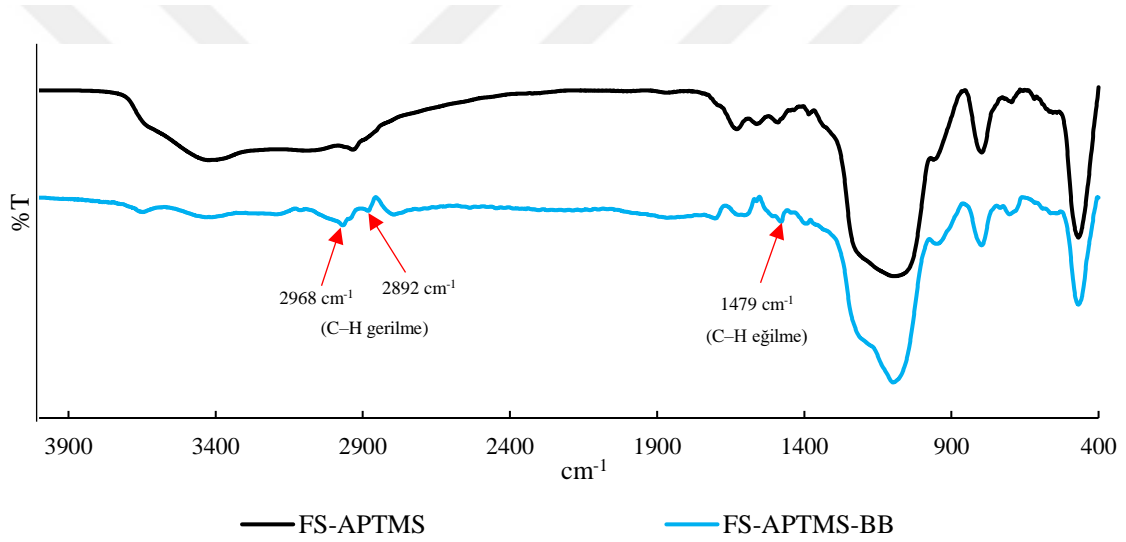
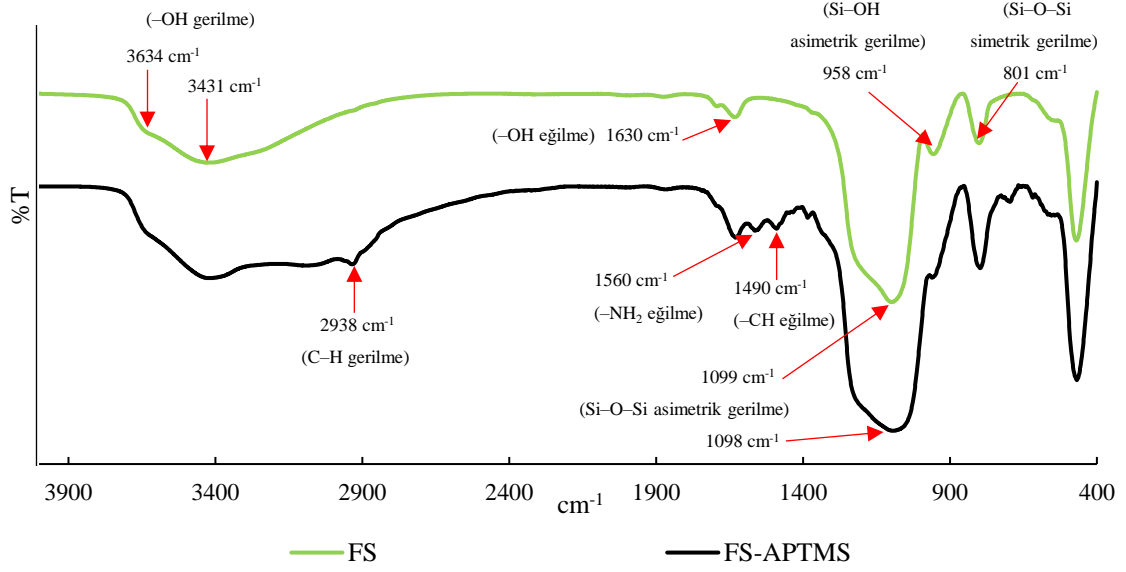


Şekil 3.2. Silikaların  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

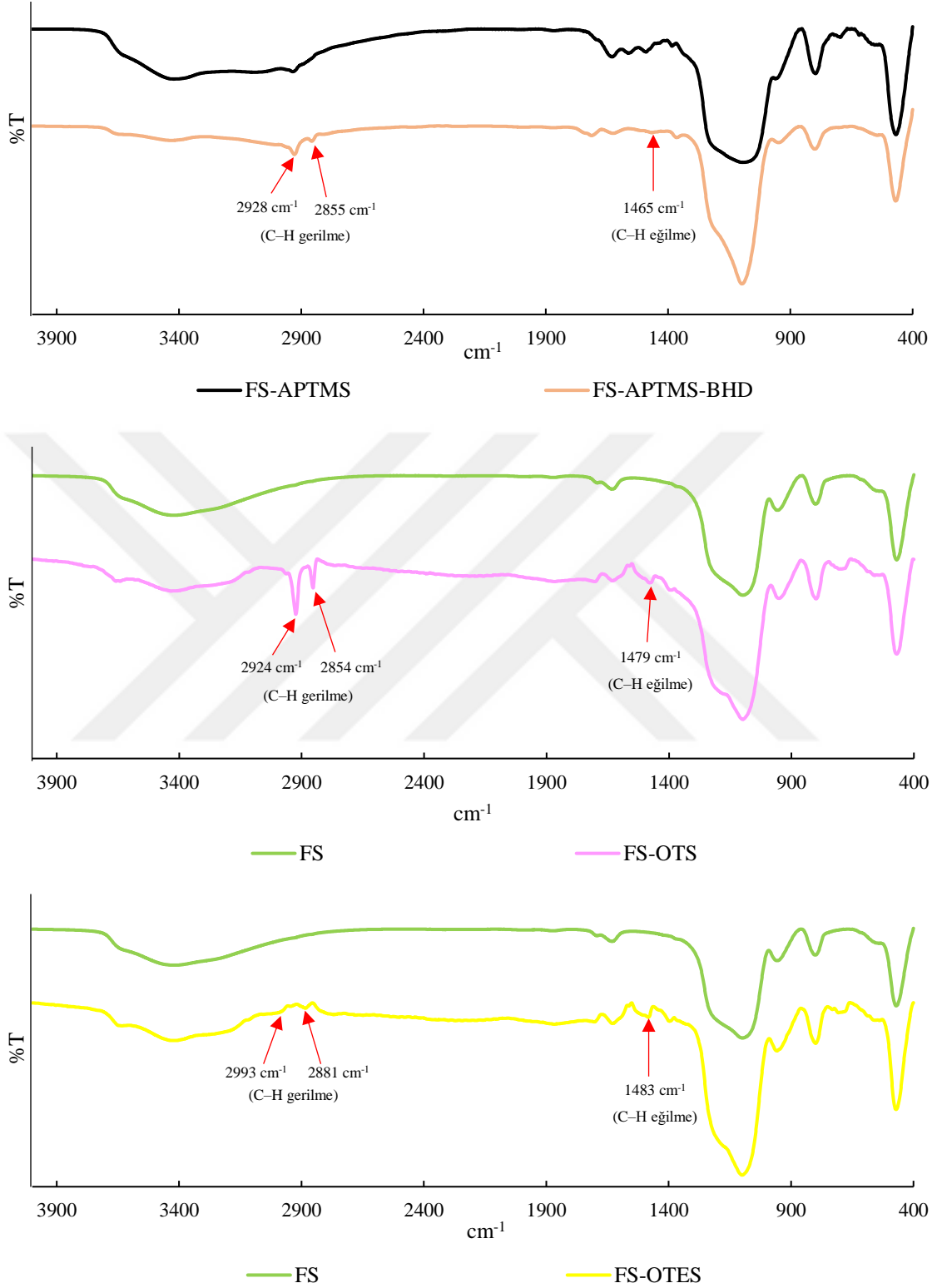


Şekil 3.2. (Devam) Silikaların N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri

Silika örneklerinin fonksiyonel grup analizleri FTIR ile gerçekleştirilmiş, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında elde edilen spektrumlar Şekil 3.3'te verilmiştir. Modifiye yapılarda, FS'ye ilişkin tüm adsorpsiyon bantlarının yanı sıra ilave bantlar ortaya çıkmıştır. Tüm spektrumlarda, 3750-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki yayvan bant Si-OH gruplarından ve/veya adsorbe olmuş sudan kaynaklanan -OH gerilme titreşimlerinden, yaklaşık 1630  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant ise yine adsorbe olmuş suya ait -OH eğilmesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 1090  $\text{cm}^{-1}$ , 960  $\text{cm}^{-1}$  ve 800  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen bantlar sırasıyla, Si-O-Si asimetrik gerilme, Si-OH asimetrik gerilme ve Si-O-Si simetrik gerilme titreşimlerine işaret eder (Borrego vd., 2010; Yong vd., 2014). FS-APTMS spektrumunda, 1560  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\text{NH}_2$  eğilme titreşimi bandı modifikasyon işleminin başarılı olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, post-modifikasyon süreçleri ile bu pik ortadan kaybolmuştur. FS-APTMS için 2938  $\text{cm}^{-1}$ , FS-APTMS-BB için 2968  $\text{cm}^{-1}$  ve 2892  $\text{cm}^{-1}$ , FS-APTMS-BD için 2931  $\text{cm}^{-1}$  ve 2859  $\text{cm}^{-1}$ , FS-APTMS-BHD için 2928  $\text{cm}^{-1}$  ve 2855  $\text{cm}^{-1}$ , FS-OTS için 2924  $\text{cm}^{-1}$  ve 2854  $\text{cm}^{-1}$ , FS-OTES için 2993  $\text{cm}^{-1}$  ve 2881  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar simetrik/asimetrik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Borrego vd., 2010; Gholamzadeh vd., 2017; Riaz vd., 2019). Bu bantlar, yapıdaki karbon zinciri uzunluğu ve modifikasyon verimi arttıkça genellikle daha belirgin olarak gözlenmektedir. Örneğin FS-OTS ve FS-APTMS-BHD'deki silan ve modifikasyon ajanının daha uzun karbon zincirlerine sahip olmasından dolayı C-H titreşim bantlarının şiddetinin arttığı görülmektedir. Diğer yandan, C-H eğilme titreşimlerine ait bantlar, FS-APTMS, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD, FS-APTMS-BHD, FS-OTES ve FS-OTS için 1465-1489  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığında gözlenmiş olması da modifikasyonun başarısını desteklemektedir.



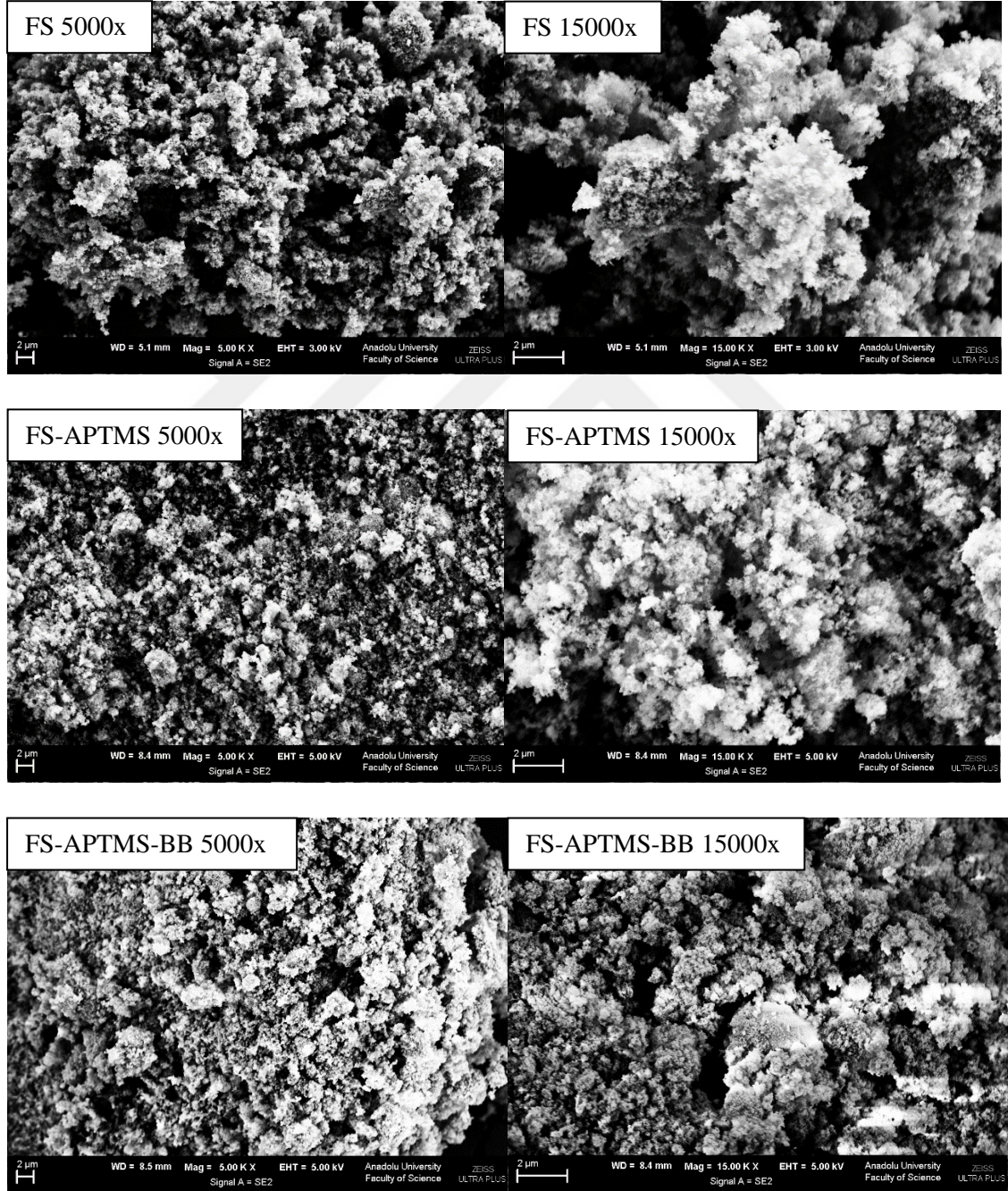
Şekil 3.3. Silikalara ait FTIR spektrumları



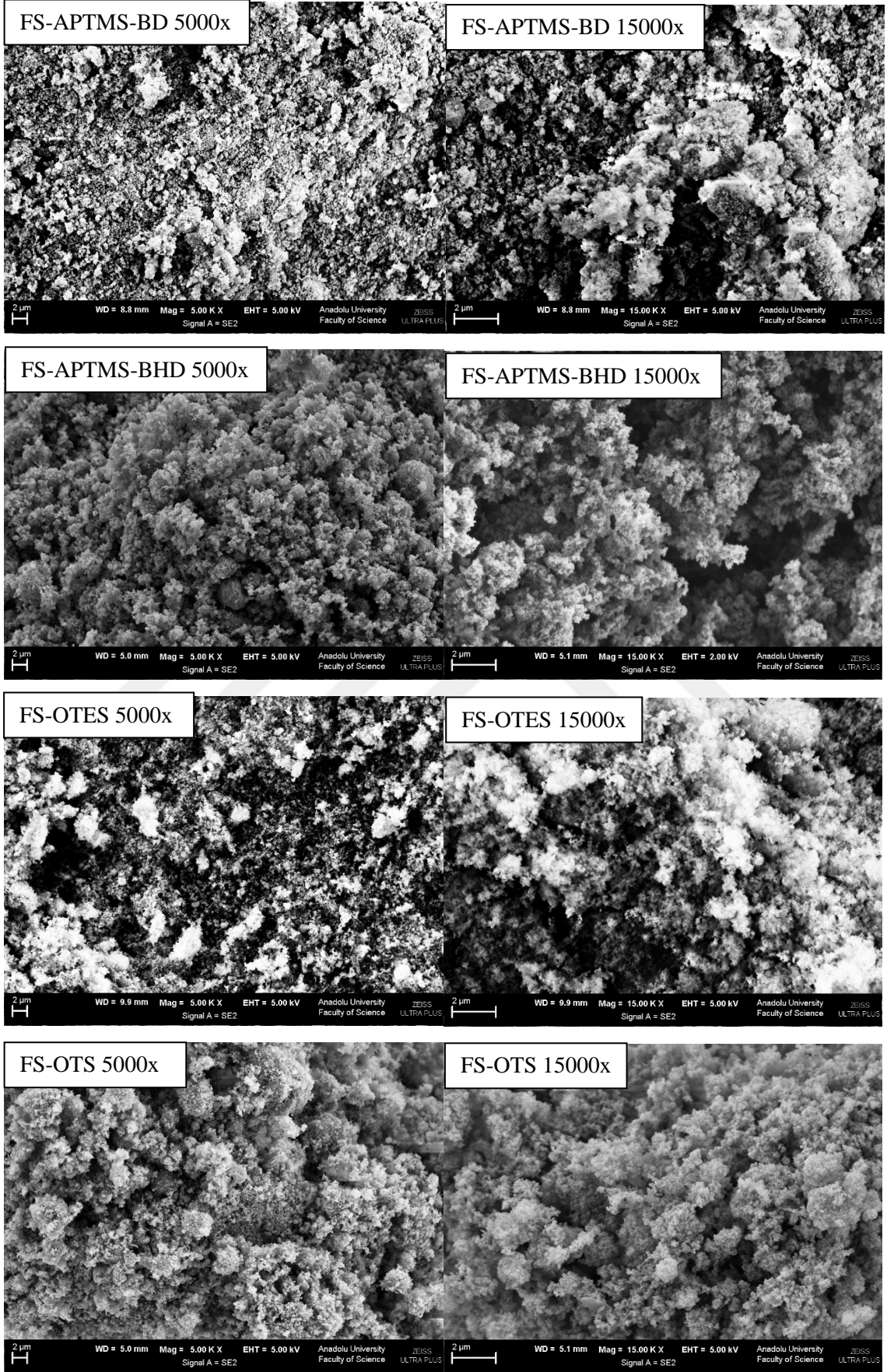
Şekil 3.3. (Devam) Silikalara ait FTIR spektrumları



Örneklerin yüzey morfolojileri, SEM görüntüleri üzerinden incelenmiş, fotoğraflar Şekil 3.4'te sunulmuştur. FS'ye ait görüntülerdeki gözenekli yapının, özellikle bazı modifikasyon süreçleri için yerini daha az gözenekli ve sıkı yapılara bıraktığı görülmektedir. Fotoğraflar, BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları ile genellikle uyumludur.

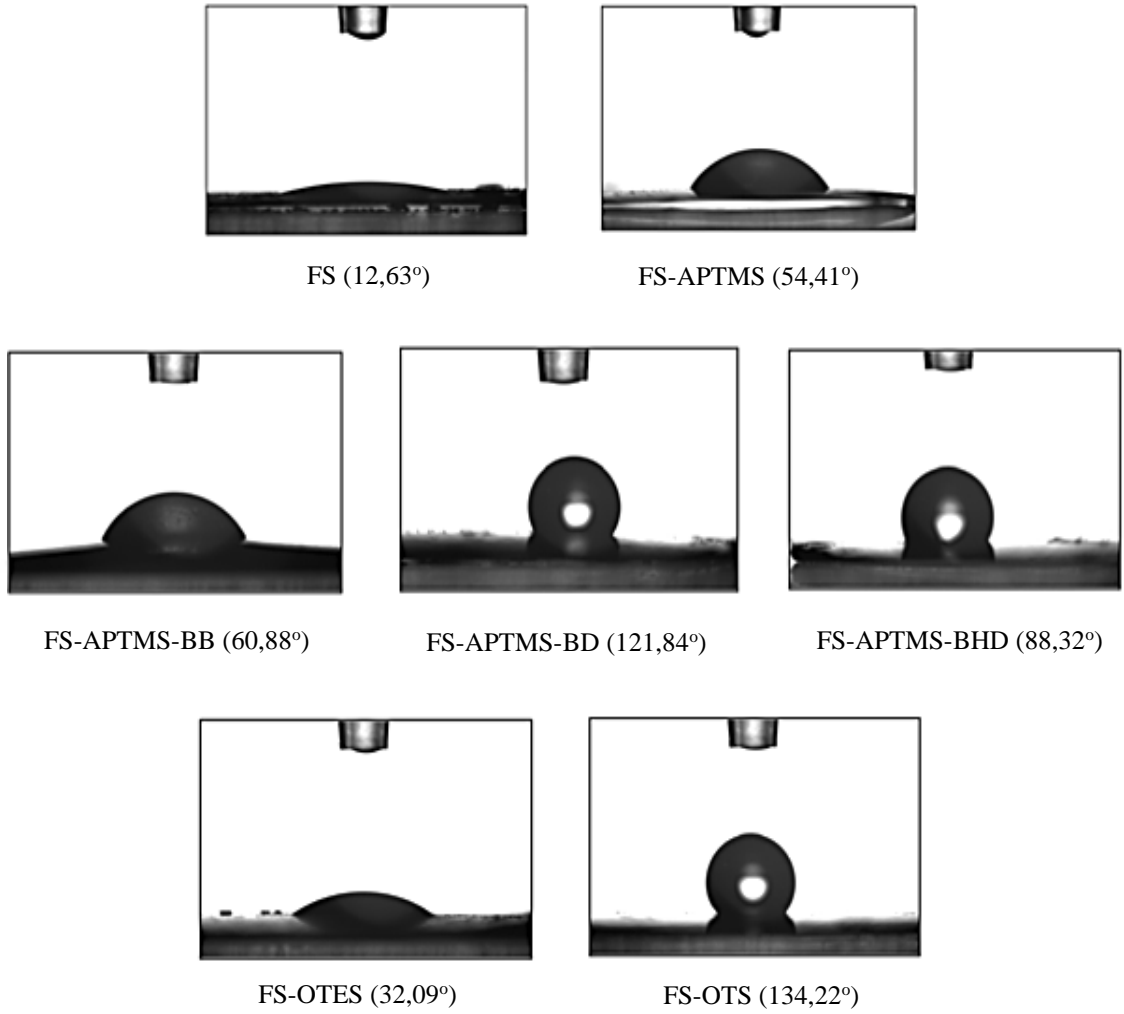


Şekil 3.4. Silikaların 5000 ve 15000 büyütmede SEM görüntüleri



Şekil 3.4. (Devam) Silikaların 5000 ve 15000 büyütmede SEM görüntüleri

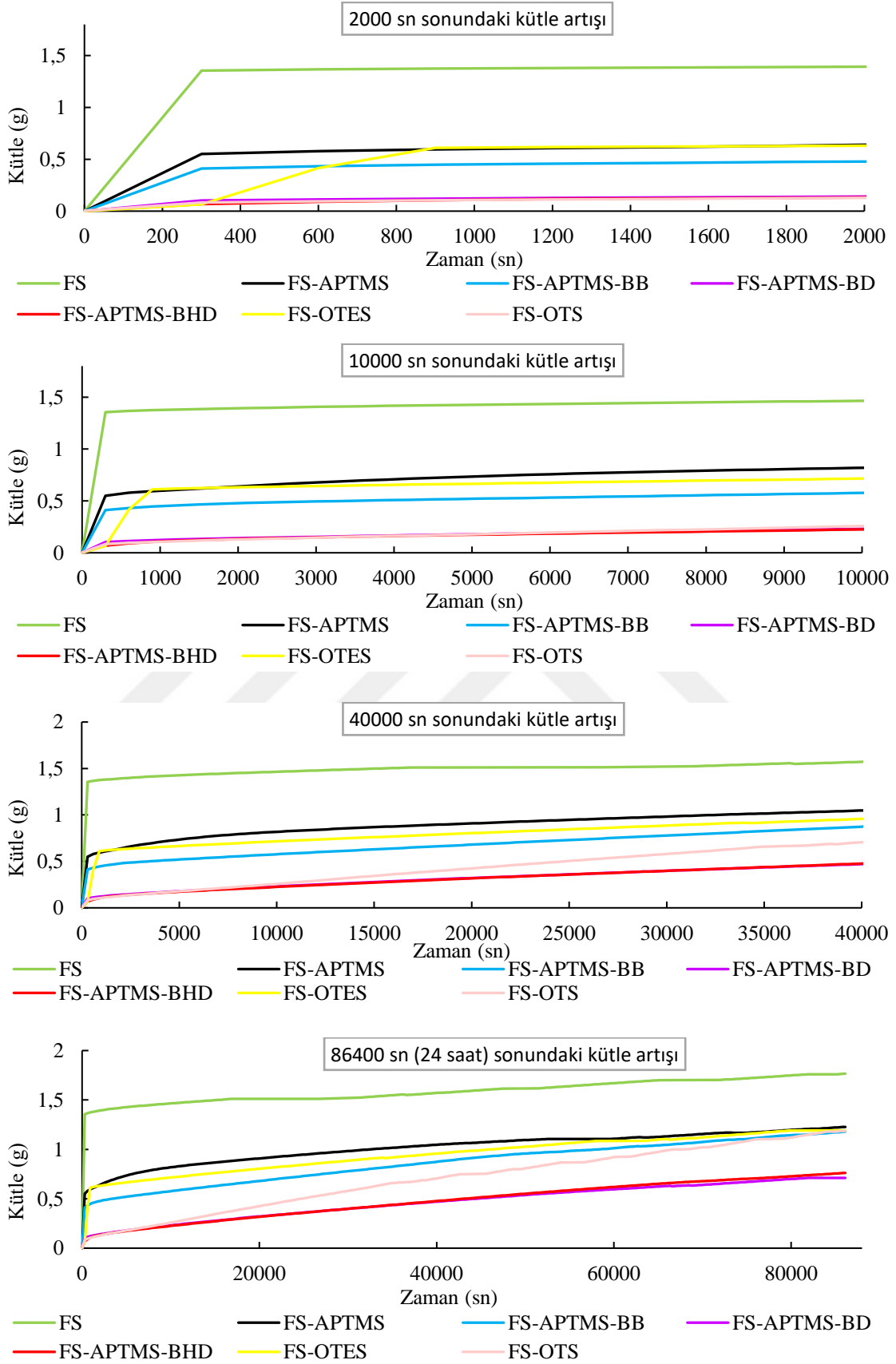
Temas açısı ölçümleri, yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakterleri ve ıslanabilirlik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Katı yüzeyler, su temas açısı 90°'den büyükse hidrofobik, 90°'den küçük ise hidrofilik olarak nitelendirilirler (Yuan ve Lee, 2013). Bu çalışmada temas açısı durağan damla yöntemi ile saf su kullanılarak ölçülmüştür. Silan bileşikleri ile modifiye yapılar için en düşükten yükseğe temas açısı değerleri; 12,63° (FS), 32,09° (FS-OTES), 54,41° (FS-APTMS) ve 134,22° (FS-OTS) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.5). FS, hidrofilik karakterinden dolayı su damlasını hızla emme davranışı göstermiş, temas açısı beklendiği gibi oldukça düşük olmuştur. 8 karbonlu alkil zincirine sahip olmasına rağmen FS-OTES'in 32,09° gibi düşük bir temas açısına sahip olması, OTES ile modifikasyonunun düşük düzeyde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Nitekim hem BET yüzey alanı değerleri (FS için 193,1 m<sup>2</sup>/g olan yüzey alanının FS-OTES için 132,9 m<sup>2</sup>/g'a düşmesi), hem de birim alan başına silan bileşiği miktarları (FS-OTES için 5,01 µmol/m<sup>2</sup>) dikkate alındığında bu durum daha anlamlı hale gelmektedir (Çizelge 3.1). İleriki bölümlerde ifade edilecek TGA sonuçları da bu durumu desteklemektedir. FS-APTMS-BD ve FS-OTS, sırasıyla 121,84° ve 134,22° temas açısı değerleri ile hidrofobik yüzey özelliği göstermişlerdir. Birim alan başına modifikasyon ajanı miktarı en düşük 4,11 µmol/m<sup>2</sup> değeri ile FS-OTS olmasına rağmen, bu çalışmadaki en yüksek temas açısı değeri 134,22° ile yine FS-OTS için elde edilmiştir. Bu durum, yüzeydeki yoğunluğu göreceli olarak az da olsa 18 karbonlu oktadesil zincirlerinin suyun yüzeyden iç kısımlara difüzyonunu engellediğini ve yüzeyi hidrofobik hale getirdiğini ortaya koymaktadır. FS-APTMS ise 54,41°'lik temas açısı ile literatür ile uyumlu bir davranış sergilemiştir (Yong vd., 2014). FS-APTMS'den post-modifikasyonla türetilen FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-APTMS-BHD için temas açısı değerleri ise sırasıyla 60,88, 121,84 ve 88,32° olarak belirlenmiştir. Karbon zincir uzunluğu arttıkça post-modifikasyonla FS-APTMS yapısına tutturulan alkil zincir sayısı/miktarı da beklendiği gibi azalmış (BB için 36,25 µmol/m<sup>2</sup>, BD için 16,55 µmol/m<sup>2</sup> ve BHD için 7,59 µmol/m<sup>2</sup>), buna karşın artan zincir uzunluğu nedeniyle FS-APTMS-BD'nin temas açısı FS-APTMS-BB'ye kıyasla yüksek olmuştur. FS-APTMS-BHD için ise hegzadesil zincirlerinin nispeten daha düşük düzeyde yüzeye tutturulması nedeniyle (daha uzun zincir yapısına rağmen) temas açısı, bir miktar (yine de FS-APTMS-BB'den yüksek olacak şekilde) azalmıştır. Bu noktada post-modifikasyonla FS-APTMS yapısındaki birincil amin konumlarının kısmen kuarterner amonyumlara dönüştüğü ve amonyumların ise yapının hidrofilik karakterini desteklediği de dikkate alınmalıdır.



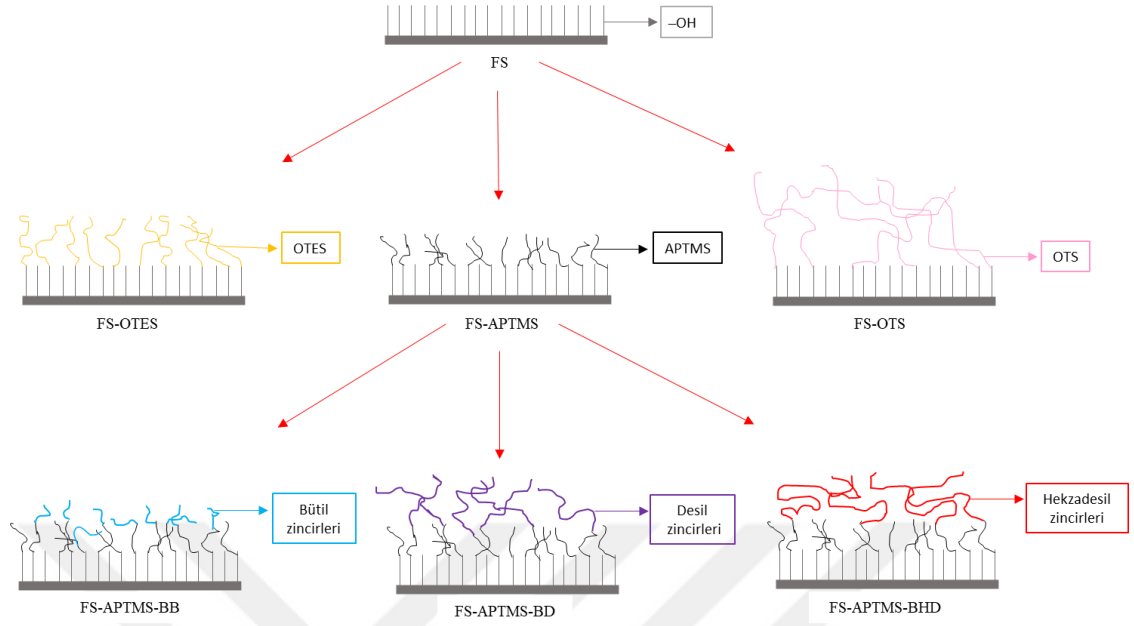
**Şekil 3.5.** Temas açısı ölçümlerine ilişkin fotoğraflar

Silikalardan suda ıslanabilirliklerine ilişkin kütle-zaman grafikleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Islanma eğrilerinin şekilleri ve yapıların absorbe ettikleri toplam su miktarları, silan bileşiği/alkil zinciri türüne göre farklılık göstermiştir. FS gibi hidrofilik yapıların suyu hızla yapılarına aldıkları ve sonunda yüksek miktarda suyu absorplayabildikleri görülmektedir (Şekil 3.6). Diğer yandan, hidrofobik silika yapıları yavaş da olsa bir miktar suyu bünyelerine almışlar, en yüksek temas açısı değerine sahip FS-OTS ise deney sonunda neredeyse hidrofilik yapılar kadar su tutmuştur. Bu durum, uzun süreli su teması durumunda yapıların iç kısımlarına su difüzyonu için sadece temas açısı değerinin belirleyici olmayacağını ortaya koyar. Bu noktada, modifikasyonla birlikte değişen yüzey gözenek karakterleri (kapiler etki), silan bileşiklerinin veya alkil zincirlerinin oluşturduğu sterik kalabalıklık ve hatta zincirlerin yönlendirilmesi dahi belirleyici olacaktır.

Şekil 3.7’de sunulan ve silikaların olası yüzey yapılarını şematize eden gösterim bu konunun anlaşılabilmesi adına katkı sağlayacaktır. Tüm silika örnekleri için 100 mg ile çalışılmıştır. En yüksek kütle artışı 24 saatin sonunda 1,77 g ile hidrofilik yapıdaki FS örneğinde gözlenmiştir. 24 saatin sonunda modifiye FS yapıları FS’ye göre nispeten daha az ıslanma davranışı göstermiştir. FS-APTMS için 1,23 ve FS-OTES için 1,19 g seviyesinde kütle artışı olmuştur. Modifikasyon miktarının az olduğu bilinen FS-OTES, yaklaşık 300. saniyeye kadar uzun alkil zincirine sahip yapılarla yarışır şekilde ıslanma direnci göstermiş ve 300. saniyeden sonra suyun 8 karbonlu alkil zincirinin oluşturduğu hidrofobik bariyeri aşmasıyla keskin bir kütle artışı göstermiştir. FS-APTMS-BHD ve FS-APTMS-BD için nispeten yüksek temas açısı değerleri (FS ve benzerlerine kıyasla) ve modifikasyon oranları (Çizelge 3.1) ile uyumlu bir şekilde kütle artışı (24 saat sonunda sırasıyla 0,76 ve 0,71 g) olmuş, diğer tüm yapılarla karşılaştırıldığında ıslanmaya karşı en yüksek direnç bu iki yapıda gözlenmiştir. FS-APTMS-BB ise 24 saatin sonunda 1,18 g su tutmuştur. Post-modifikasyon sürecinin su direncini olumlu yönde etkilediği açıktır. Bununla birlikte, yüksek temas açısına ( $134,22^\circ$ ) sahip olmasına rağmen FS-OTS, 24 saatin sonunda 1,19 g kütle artışı ile tüm post-modifiye yapıların üstünde su alma kapasitesi göstermiştir. Post-modifiye yapılarda zincirlerin dallanıp grift yüzey oluşturması (ikinci tabaka modifikasyonla yüzeyde oluşan hidrofobik molekül kaosu), suyla etkileşimi önemli ölçüde engellemekte veya geciktirmektedir. Özellikle FS-OTS için oktil zincirlerinin suyun penetrasyonunu başlangıçta geciktirdiği, zaman içerisinde suyun hidrofobik zincir bariyerini aşmasıyla iç kısımlara penetre olduğu görülmektedir. Bir süre sonra suyun hızla gerçekleşen difüzyonunun sterik kalabalık oktil zincirlerinin sık istiflenememesi veya grift yapı oluşturamamasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Silika yüzeyine tutturulan yapının türünün sudaki ıslanma davranışına etkisine örnek olarak Jesionowski’nin yaptığı çalışma verilebilir. Bu çalışmada OTS modifiye edilmiş silika örneği ile ıslanabilirlik deneyi gerçekleştirmiş, modifiye edilmemiş silika örneğine göre kütle artışının çok daha az olduğunu ve modifiye silikanın yüksek derecede hidrofobik özellik gösterdiğini bildirilmiştir (Jesionowski, 2009).

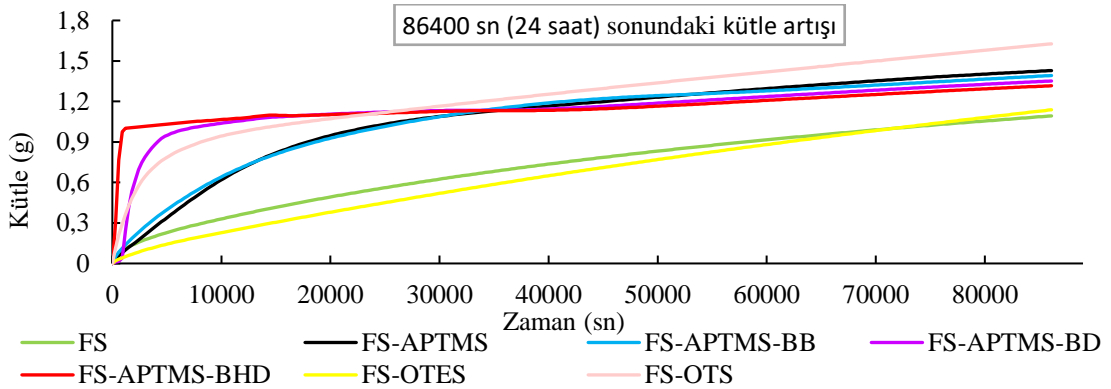
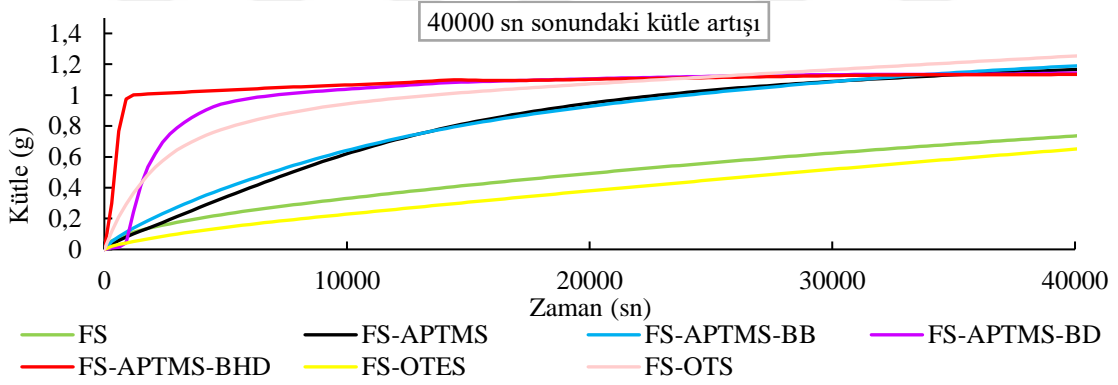
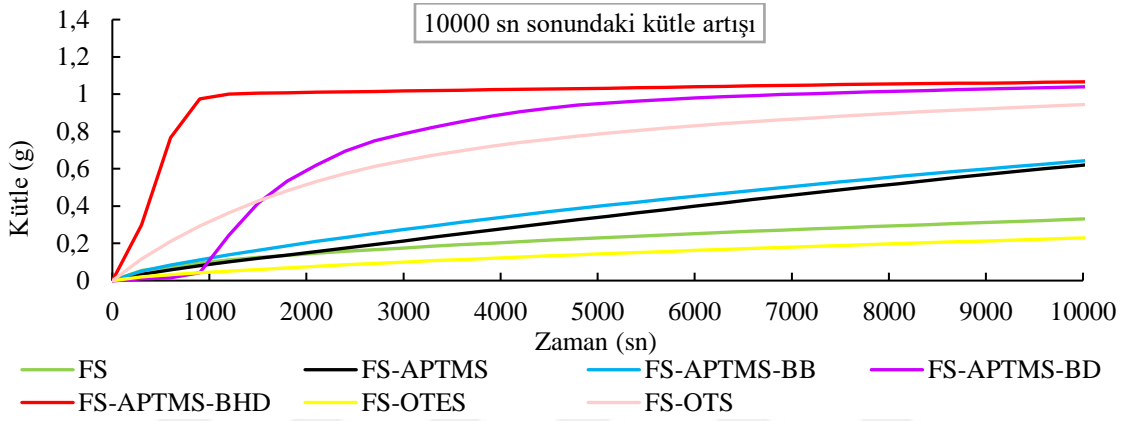
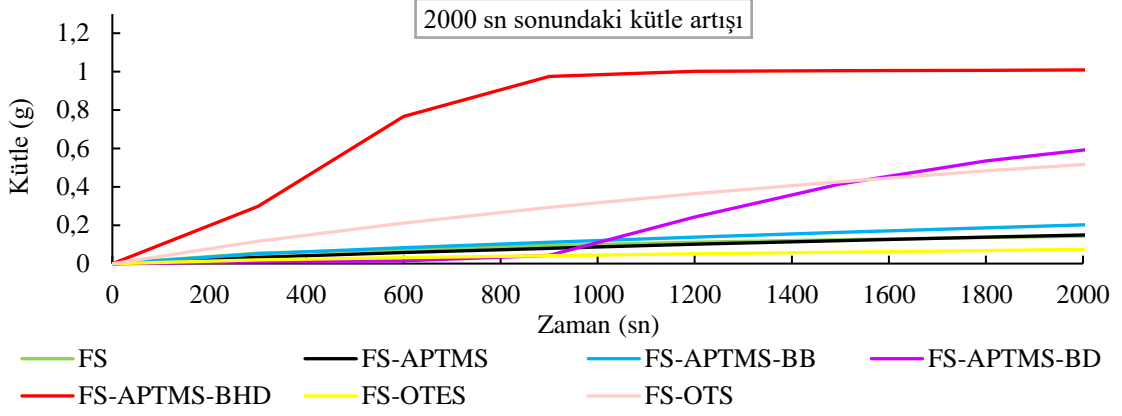


Şekil 3.6. Silikaların farklı zaman dilimlerinde suda ıslanma davranışları



**Şekil 3.7.** Post-modifikasyonla oluşan kaotik moleküler morfoloji

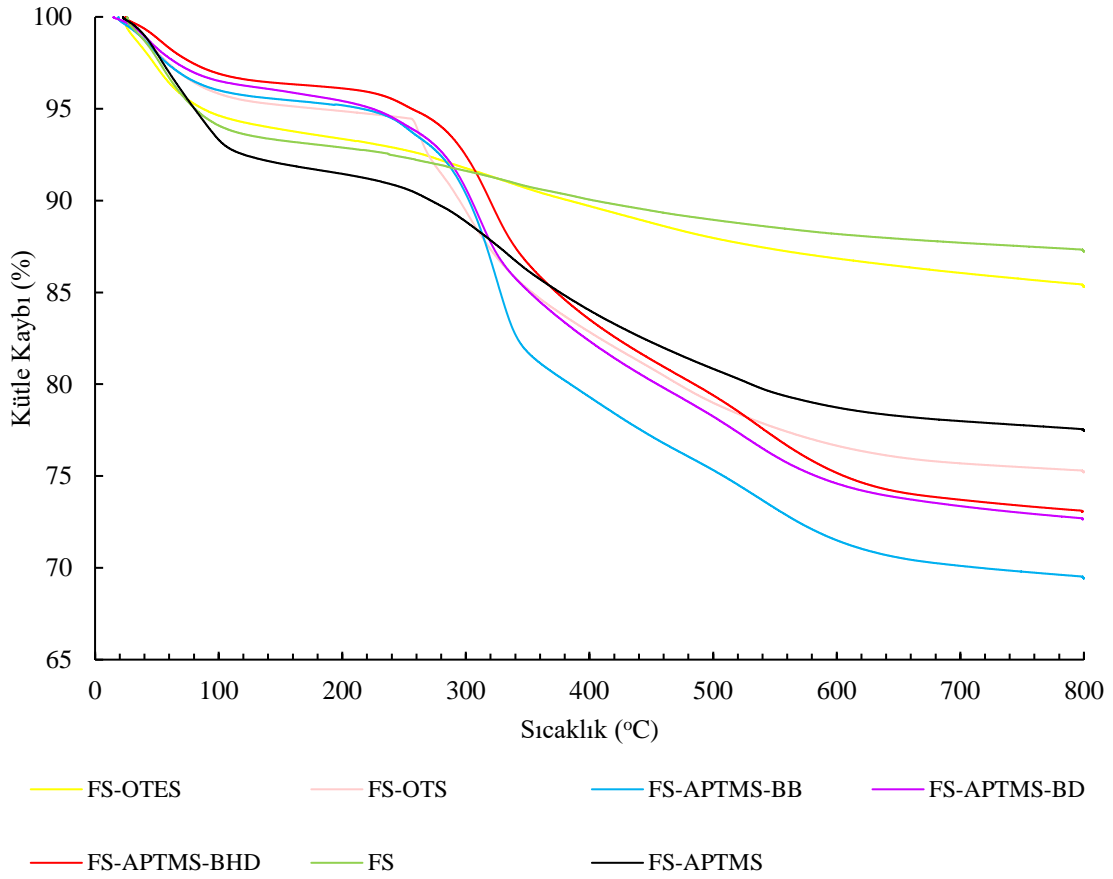
Şekil 3.8’de silikaların toluende ıslanma davranışlarına ait grafikler verilmiş olup 24 saat sonundaki FS, FS-APTMS, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD, FS-APTMS-BHD, FS-OTES ve FS-OTS için absorplanan toluen miktarları sırasıyla 1,09, 1,43, 1,39, 1,35, 1,32, 1,14 ve 1,63 g’dır. En düşük toluen absorplama kabiliyeti FS ve FS-OTES için olmuştur. Yaklaşık 900. saniyeye kadar FS-APTMS-BHD çok hızlı ıslanma davranışı göstermiş, ardından bu hız düşmüştür. FS-APTMS-BD’de 900. saniyeden sonra toluene karşı ıslanma direncini yitirdiği ve keskin kütle artışı olduğu görülmektedir. Bu gözlemler, silikaların yüzey enerjilerinin yanı sıra sıvıların polaritelerinin de ıslanabilirlik derecesini etkileyebileceğini düşündürmektedir. Silikaların toluen ile ıslanmalarına ilişkin kinetiğin de farklı olduğu (sudakine benzer biçimde) grafiklerden net olarak anlaşılmaktadır. Hidrofobik/hidrofilik karakterin yanı sıra gözenekliliğin de ıslanma davranışı/kinetiği üzerine etkili olduğu açıktır (Li ve Guo, 2017).



Şekil 3.8. Silikaların farklı zaman dilimlerinde toluende ıslanma davranışları



Termogravimetrik analiz, maddelerin sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ve aynı zamanda termal kararlılıkları hakkında bilgi veren önemli bir analiz tekniğidir. Bu yöntemle ayrıca, maddelerin termal bozunma mekanizmaları hakkında tahminlerde bulunmak mümkün olabilmektedir. Silikalara ait termogramlar Şekil 3.9’da verilmiştir. Toplam kütle kayıpları ve termogramların şekilleri arasındaki farklılıklar, gerçekleşen modifikasyonları onaylar niteliktedir. 800°C’ye kadar gözlenen kütle kayıpları düşükten yükseğe FS için %12,72, FS-OTES için %14,68, FS-APTMS için %22,52, FS-OTS için %24,74, FS-APTMS-BHD için %26,94, FS-APTMS-BD için %27,31 ve FS-APTMS-BB için %30,58 olup bu sonuçlar elementel ve BET analiz değerleri ile genellikle uyumludur. FS’ye ait %12,72’lik toplam kütle kaybının fiziksel/kimyasal olarak absorplanmış suyun ve elementel analiz ile tespit edilmiş karbon içeriğinin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 120°C’ye kadar olan kütle kaybı fiziksel olarak adsorbe olmuş suya, 120-800°C arasındaki kütle kaybı ise kimyasal olarak bağlanmış suya ve karbon içerikli materyale aittir (Wu vd., 2016). FS-OTES için toplam kütle kaybı düşük düzeyde olmakla birlikte şekil olarak FS’nin termogramına benzerdir ve iki yapının benzer bir termal bozunma sürecine sahip olduğunu gösterir. Bu durum OTES ile modifikasyonun düşük seviyede kalışına işaret eder. FS-APTMS için ise termogramda belirgin bir değişim olmuş, yaklaşık 100°C’ye kadar ve 250°C’den sonra belirgin termal bozunma süreçleri ortaya çıkmıştır. Taghavi vd., 2016 yılında FS’yi APTMS ile modifiye etmiş, termogravimetrik analiz sonuçları toplam %14 kütle kaybını göstermiş, buna bağlı olarak modifikasyon başarılı olarak nitelendirilmiştir. FS-APTMS türevleri için ise termogramlar kendi aralarında oldukça benzerdir. Yapılar, modifikasyon verimi ve alkil zincir uzunluğu ile orantılı olacak biçimde kütle kaybı yapmış ve benzer bir bozunma mekanizması ile parçalanmışlardır. Tüm bunların yanında, diğer karakterizasyon süreçlerinde de farklılığını ortaya koyan FS-OTS ise 250°C’den sonra diğerlerinden farklı bir bozunma davranışı göstermiştir. Özellikle FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD, FS-APTMS-BHD ve FS-OTS için 250-400°C arasında belirgin kütle kayıpları görülmektedir.



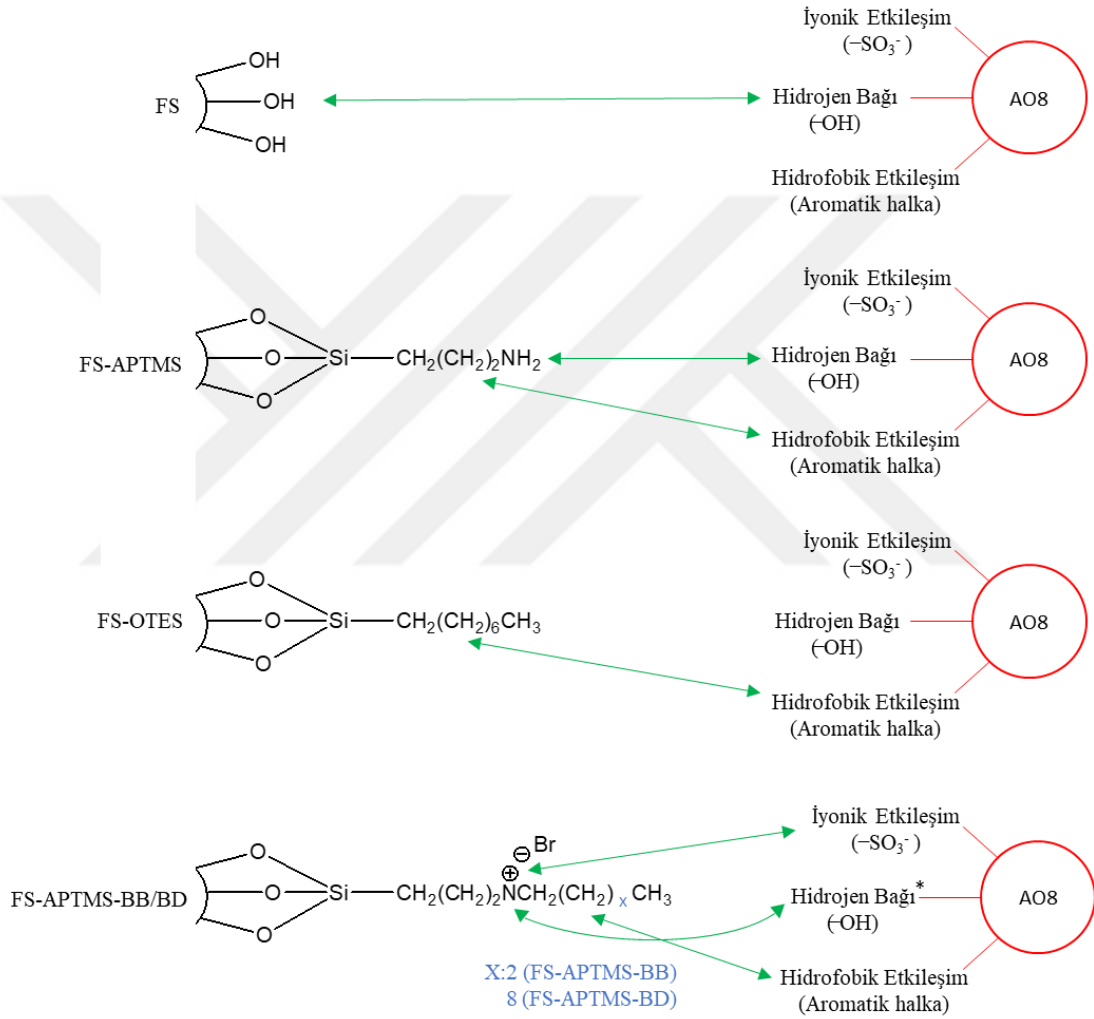
Şekil 3.9. Silikalara ait termogramlar

### 3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 3.3.1. Boyar madde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi: İzoterm deneyleri

Silikaların modifikasyonla değişen yüzey özelliklerinin irdelenmesine ilişkin bir diğer kantitatif bakış açısı da bu yapıların adsorban olarak kullanıldığı süreçler ile sağlanmaya çalışılmıştır. Bu aşamada suda ıslanabilirlikleri sınırlı olan FS-OTS ve FS-APTMS-BHD kullanılmamıştır. Şekil 3.10’da adsorbanlar ile AO8 arasında gerçekleşebilecek olası etkileşimler şematize edilmiştir. Bu etkileşimlerin büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesi konusunda belirleyicidir. AO8 molekülleri ile yapısına bağlı olarak adsorban yüzeyi arasında elektrostatik çekim kuvvetleri, hidrojen bağları ve/veya hidrofobik etkileşimlerin gerçekleşmesi olasıdır. FS ile etkileşim, yüksek olasılıkla yalnızca hidrojen bağı ile olabilirken, FS-APTMS ile ise amin grubu ve AO8’in OH’ı arasındaki hidrojen bağı etkileşiminin yanı sıra propil grubu ile boyar maddenin benzen halkaları arasındaki hidrofobik etkileşimlerle de olabilir. FS-OTES ile ise oktil grupları

üzerinden hidrofobik etkileşim meydana gelirken, diğer yandan BB ve BD içerikli yapılarda ise kuaterner amonyumlar üzerinden boyanın anyonik ucuyla iyonik etkileşimin yanında hidrofobik etkileşimler (bütil ve desil zincirleri üzerinden) de gerçekleşebilir. Ayrıca kuaternerleşmemiş birincil amin uçlarından hidrojen bağı etkileşimleri de söz konusu olabilecektir.

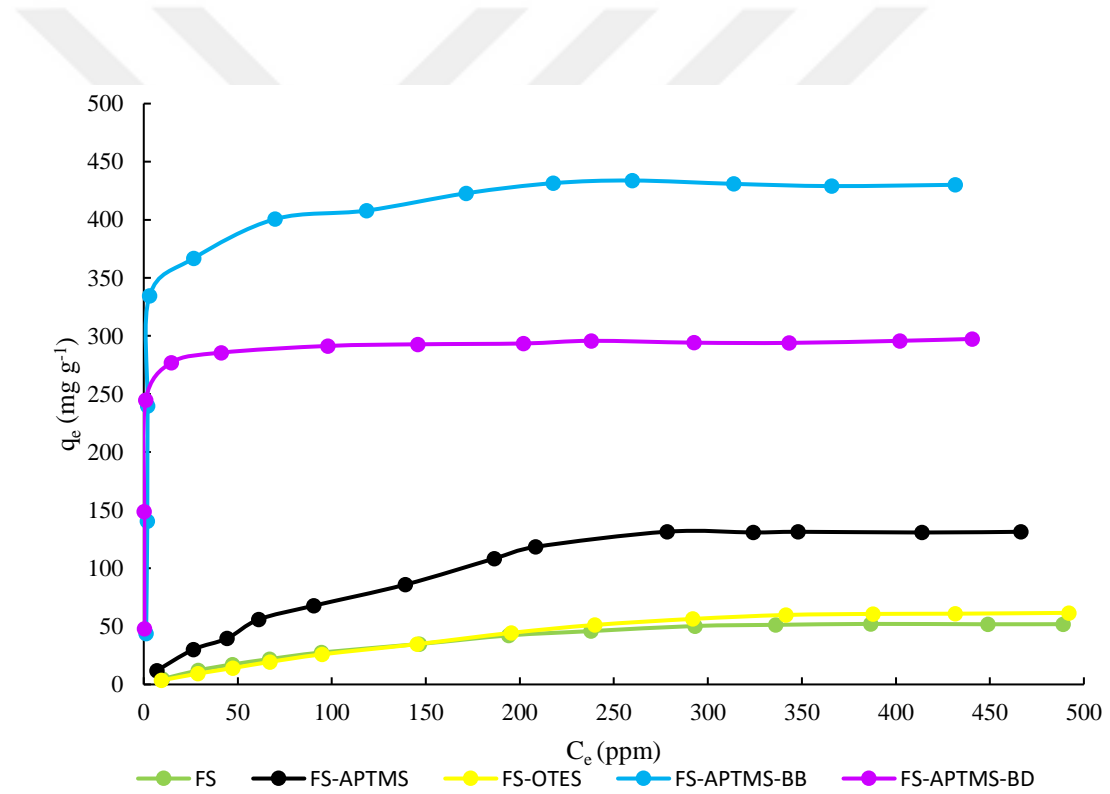


\*Hidrojen bağı, FS-APTMS'nin BB veya BD ile reaksiyona girmeyen/kuaternerleşmemiş uçları üzerinden olacaktır

**Şekil 3.10.** Silikalar ile AO8 arasında olası moleküller arası etkileşimler

Şekil 3.11'de, farklı başlangıç derişimlerinde AO8 çözeltileri için, denge durumunda çözeltide kalan boyar madde derişimine karşı adsorpsiyon kapasitesi ( $C_e - q_e$ ) grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde beklendiği üzere, AO8 derişiminin

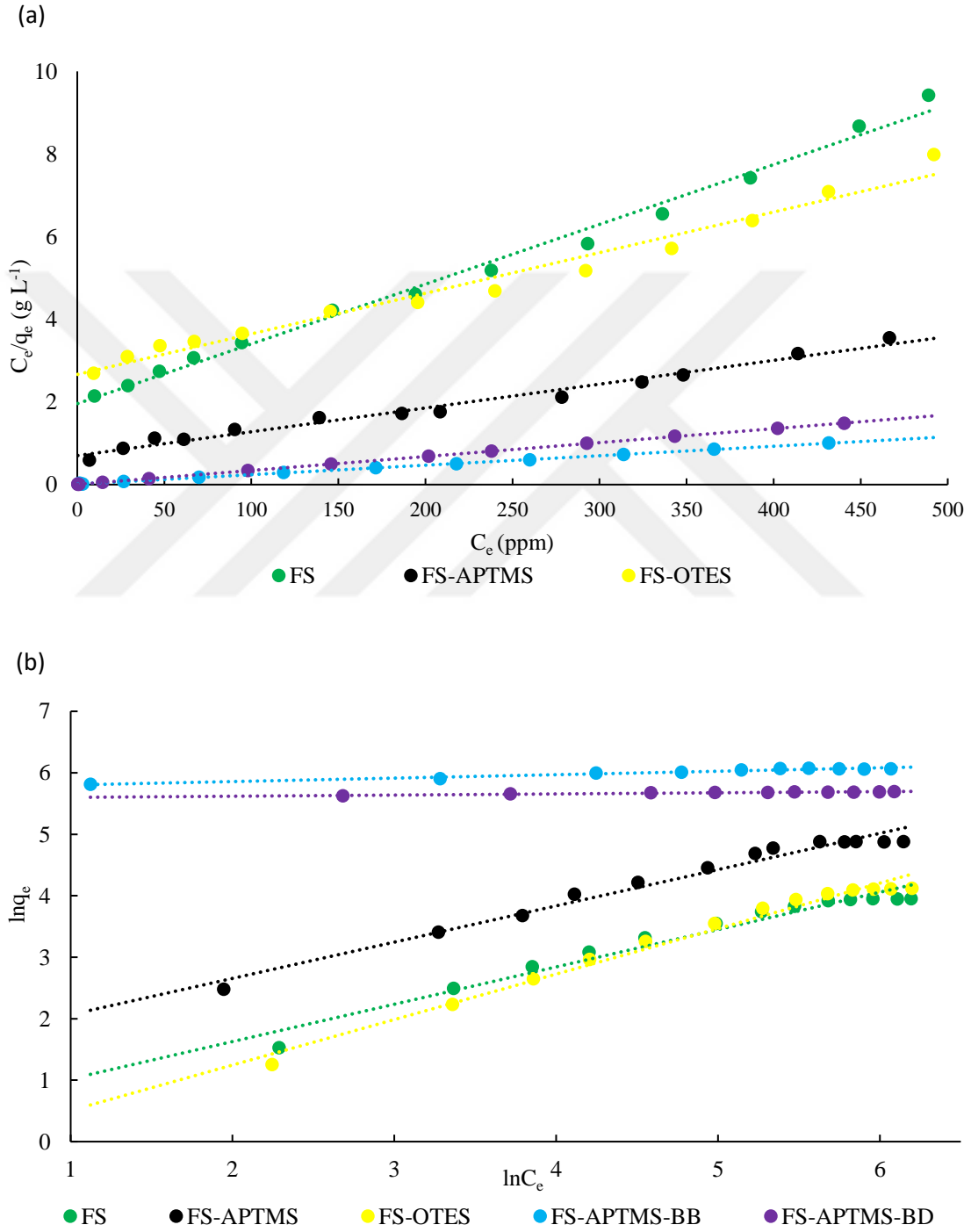
artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi de artmış, belirli bir derişiminden sonra ise dengeye ulaşılmıştır. Bu derişim değerlerinde ve üstünde adsorbanlar için adsorpsiyondan sorumlu aktif konumların AO8 ile doyduğu söylenebilir. FS-APTMS-BB için adsorpsiyon kapasitesinin  $430 \text{ mg g}^{-1}$  değerine kadar ulaştığı görülmektedir. FS ve FS-OTES yapılarının adsorpsiyon kapasite değerlerinin birbirine yakın olması, bundan önceki bölümlerde ifade edilen karakterizasyon sonuçları göz önüne alındığında beklenen bir durumdur ve OTES ile modifikasyon sürecinin düşük veriminden kaynaklanmaktadır. Baskın etkileşim mekanizmaları FS-APTMS-BD'yi ön plana çıkarmıştır (Şekil 3.10). Bununla birlikte daha yüksek modifikasyon oranına sahip FS-APTMS-BB için adsorpsiyon kapasitesi FS-APTMS-BD'ye kıyasla yüksek olmuştur.



**Şekil 3.11.** Bazı silikalar için AO8 adsorpsiyonunda  $C_e$ - $q_e$  değişimi (Deney koşulları: 10 mg adsorban; 50 mL çözelti; 25°C; 10-500 ppm AO8 çözeltisi başlangıç derişimi)

Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre değerlendirildiğinde, adsorpsiyon süreçlerinin kantitatif değerlendirilmesi için Langmuir modelinin daha uygun olduğu görülmektedir (Şekil 3.12). İlgili matematiksel modellerin lineer denklemlerinden çizilen grafiklerdeki doğrular için regresyon sabiti ( $R_L^2$  veya  $R_F^2$ )

değerleri Langmuir modeli için (0,9999-0,9763 arası) daha yüksek olmuştur (Çizelge 3.2). Langmuir modelinde elde edilen teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{maks,t}$ ) değerleri ile deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{maks,d}$ ) değerlerinin uyumlu/yaklaşık olması da bu modelin uygunluğunu destekler.



**Çizelge 3.2.** Silikaların AO8 adsorpsiyonu için izoterm değerleri

| Adsorban    | Langmuir                              |                                       |                                |         | Freundlich                     |        |         |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------|--------------------------------|--------|---------|
|             | $q_{maks,d}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $q_{maks,t}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $K_L$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L^2$ | $K_F$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | 1/n    | $R_F^2$ |
| FS          | 51,9                                  | 53,6                                  | 0,0072                         | 0,9919  | 1,51                           | 0,6074 | 0,9625  |
| FS-OTES     | 61,6                                  | 62,8                                  | 0,0096                         | 0,9846  | 1,05                           | 0,6880 | 0,9749  |
| FS-APTMS    | 131,4                                 | 134,6                                 | 0,0109                         | 0,9899  | 4,37                           | 0,5901 | 0,9744  |
| FS-APTMS-BB | 430,1                                 | 434,8                                 | 0,2070                         | 0,9996  | 312,9                          | 0,0559 | 0,9673  |
| FS-APTMS-BD | 297,4                                 | 294,1                                 | 0,7390                         | 0,9999  | 265,4                          | 0,0187 | 0,9353  |

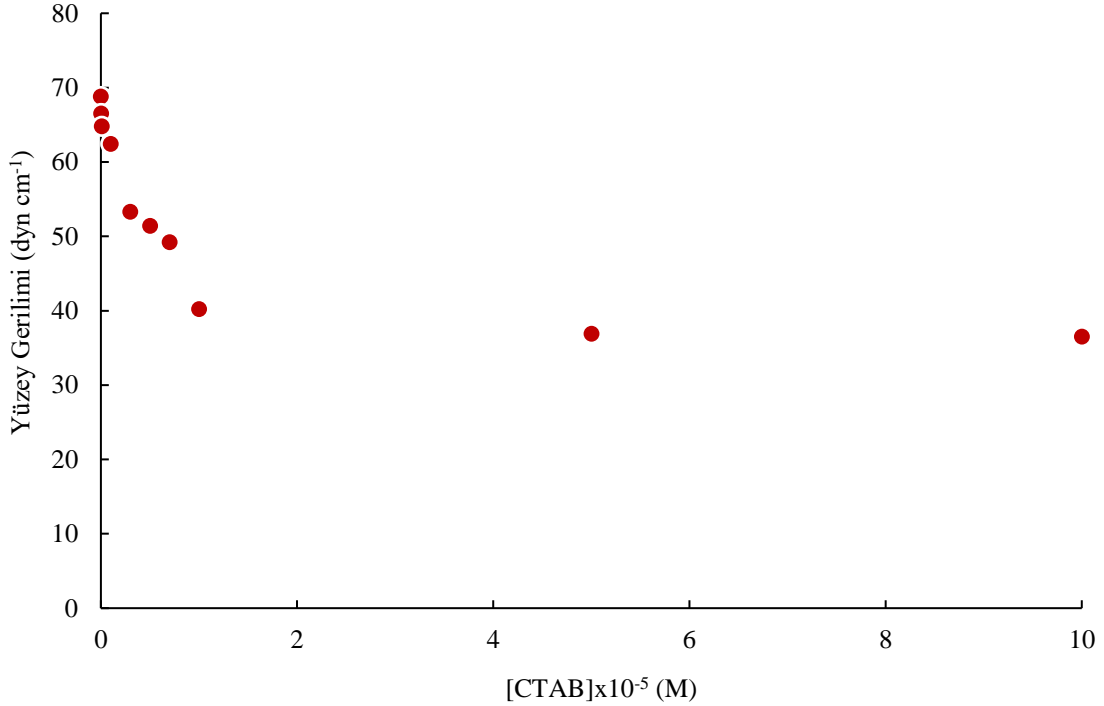
Çeşitli adsorbanlara AO8 adsorpsiyonu için elde edilen  $q_{maks,d}$  değerleri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 3.3'te verilmiştir. Genel olarak FS-APTMS-BD ve FS-APTMS-BB diğer adsorbanlarla kıyaslandığında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

**Çizelge 3.3.** Bazı adsorbanlar için maksimum AO8 adsorpsiyon kapasiteleri

| Adsorban   | $q_{maks,d}$ (mg g <sup>-1</sup> )   | Kaynak                        |
|--|--|-------------------------------|
| Montmorillonit-QDMA nanokompoziti                          | 769,2 (pH 2,5, 120 dk, 20°C)<br>833,3 (pH 2,5, 120 dk, 30°C)<br>909,1 (pH 2,5, 120 dk, 40°C) | Erdem, 2016                   |
| CTAB modifiye edilmiş Klinoptilolit                        | 44,1 (pH 8,0, 20 dk, 30°C)   | Karadağ, 2007                 |
| Anilin + Formaldehit                                       | 164,0 (12 sa, 37°C)  | Terangpi ve Chakraborty, 2017 |
| CTAB modifiye edilmiş silika                               | 454,6 (pH 7,0, 90 dk, 30°C)  | Konicki vd., 2013             |
| Karbon fonksiyonelli silika                                | 222,0 (24 sa, 25°C)  | Böke vd., 2013                |
| Aktif karbon   | 141,0 (24 sa, 25°C)  |                               |
| Grafen Oksit   | 29,0 (pH 7,0, 20°C)  | Konicki vd., 2017             |
| Silika   | 230,0 (24 sa, 25°C)  | Rovani vd., 2018              |
| Polietilenimin ile modifiye <i>Penicillium chrysogenum</i> | 352,0 (pH 6,8–7,6, 24 sa, 30°C)  | Low vd., 2008                 |

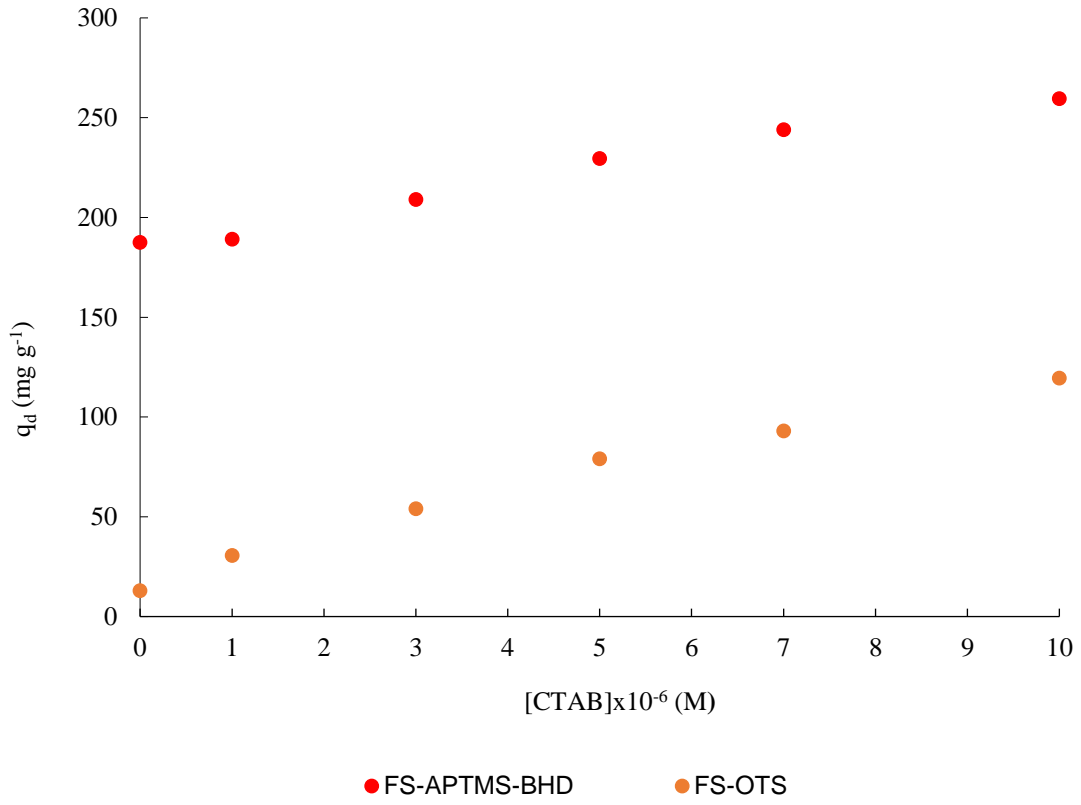
Hidrofobik özellik gösteren FS-APTMS-BHD ve FS-OTS adsorbanları sulu ortamda ıslanma eğiliminde olmadıklarından bu adsorbanlar için adsorpsiyon deneyleri

yüzey aktif madde CTAB varlığında yapılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. İlk olarak farklı miktarlarda CTAB içeren 1000 ppm'lik AO8 çözeltilerinin yüzey gerilimleri belirlenmiş,  $10^{-5}$  M veya daha yüksek CTAB derişimlerinde yüzey geriliminin ciddi anlamda değişmediği görülmüştür (Şekil 3.13).



**Şekil 3.13.** AO8 çözeltileri için yüzey geriliminin CTAB miktarına bağlı olarak değişimi (Deney koşulları: 25 °C; [AO8]=1000 ppm; [CTAB]= $10^{-8}$  M- $10^{-4}$  M arası)

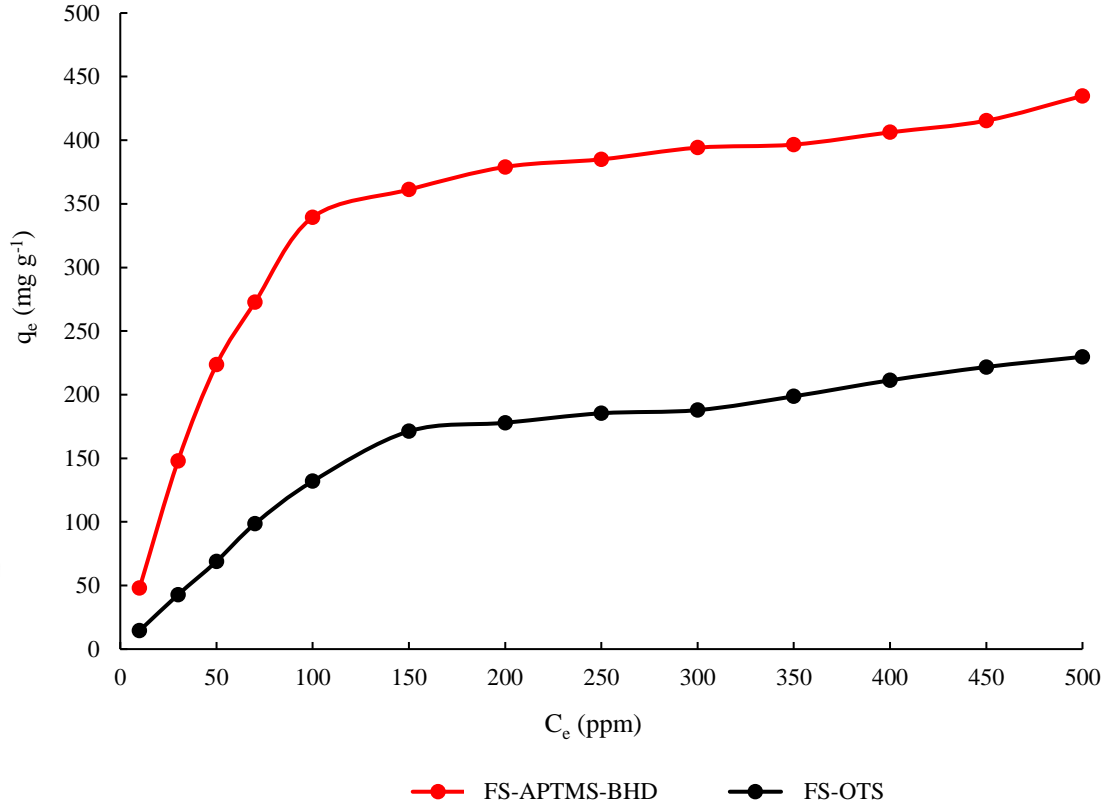
$10^{-5}$ - $10^{-6}$  M CTAB aralığında adsorpsiyon kapasitesinin CTAB miktarına bağlı olarak nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla deneyler yürütülmüştür. 1000 ppm AO8 sulu çözeltilerinde yürütülen adsorpsiyon deneylerinde, CTAB varlığından dolayı her iki adsorbantın da hidrofobik özelliklerine rağmen suda ıslanabildikleri görülmüştür. İlgili derişim aralığında CTAB miktarındaki artış adsorpsiyon kapasitesini de artırmış (Şekil 3.14),  $10^{-5}$  M CTAB varlığında, FS-APTMS-BHD için  $259,5 \text{ mg g}^{-1}$  ve FS-OTS için  $119,5 \text{ mg g}^{-1}$  adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir.



**Şekil 3.14.** FS-OTS ve FS-APTMS-BHD için AO8 adsorpsiyon kapasitesinin CTAB miktarına bağlı değişimi (Deney koşulları: 25°C; 10 mg adsorban; 50 mL çözelti; [AO8]=1000 ppm AO8; [CTAB]=10<sup>-5</sup> M-10<sup>-6</sup> M arası)

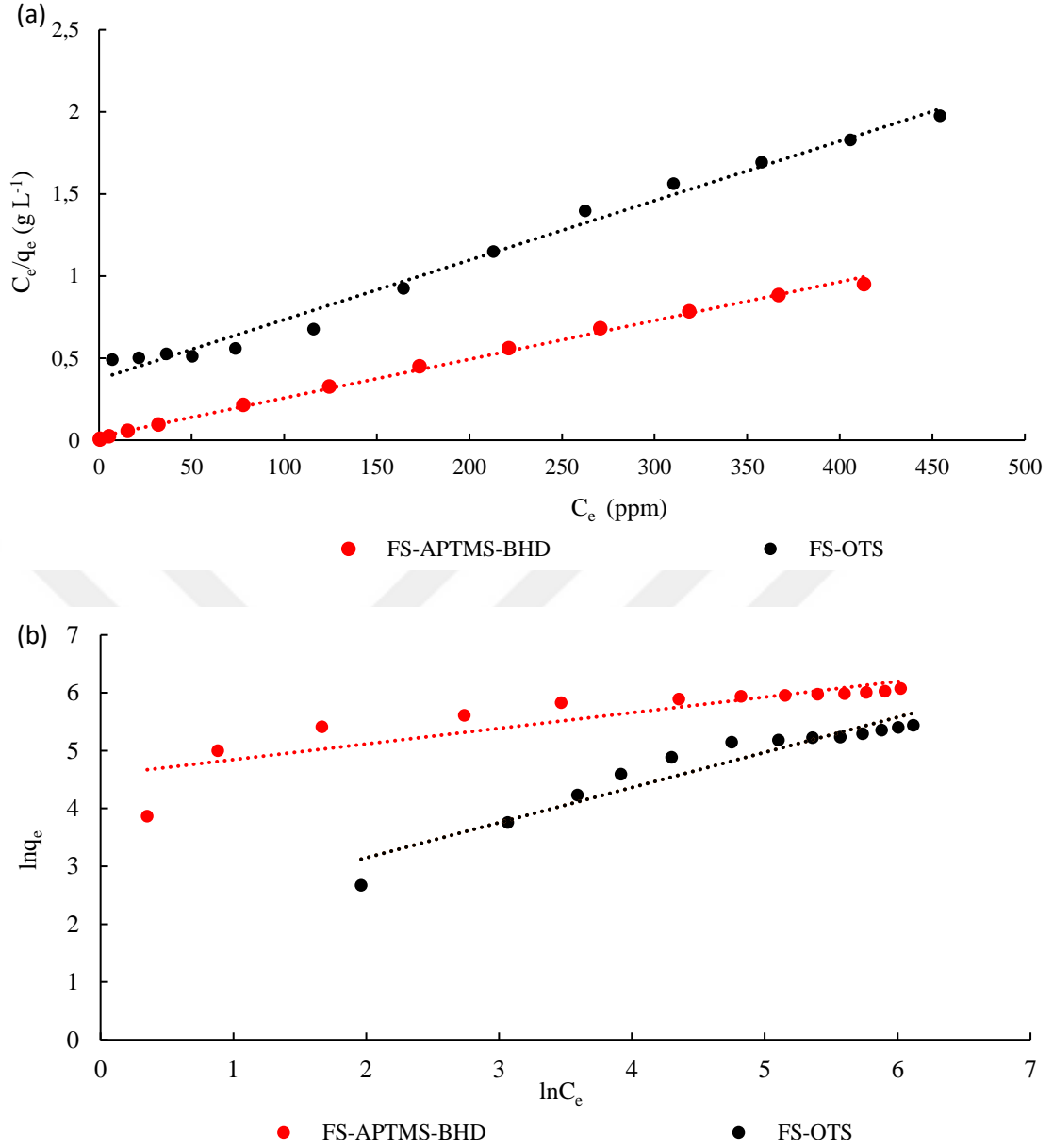
Son aşamada ise, 10<sup>-5</sup> M CTAB varlığında 10-500 ppm AO8 başlangıç derişimleri için izoterm deneyleri yürütülmüştür (Şekil 3.15). Maksimum adsorpsiyon kapasitesi FS-APTMS-BHD için 434,9 mg g<sup>-1</sup> ve FS-OTS için 229,8 mg g<sup>-1</sup> değerlerine ulaşmıştır. Sonuç olarak, düşük yüzey gerilimine sahip çözelti ortamının oluşturulması hidrofobik adsorbanların AO8 çözeltisinde daha etkin bir şekilde ıslanmasına neden olmuş ve adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır.





**Şekil 3.15.** FS-APTMS-BHD ve FS-OTS için AO8 adsorpsiyonunda  $q_e$ - $C_e$  değişimi (Deney koşulları: 10 mg adsorban; 50 mL çözelti; [CTAB]= $10^{-5}$  M; [AO8]=10-500 ppm)

Langmuir izoterm modelinin FS-APTMS-BHD ve FS-OTS ile yürütülen adsorpsiyon süreçlerinin değerlendirilmesi için daha uygun olduğu görülmüştür (Şekil 3.16). İlgili matematiksel modellerin lineer denklemlerinden çizilen grafiklerdeki doğrular için regresyon sabiti değerleri Langmuir modeli için 0,9970-0,9876 aralığında hesaplanmıştır (Çizelge 3.4).



Şekil 3.16. FS-OTS ve FS-APTMS-BHD için (a) Langmuir izoterm grafiği, (b) Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 3.4. FS-OTS ve FS-APTMS-BHD'nin AO8 adsorpsiyonu için izoterm değerleri

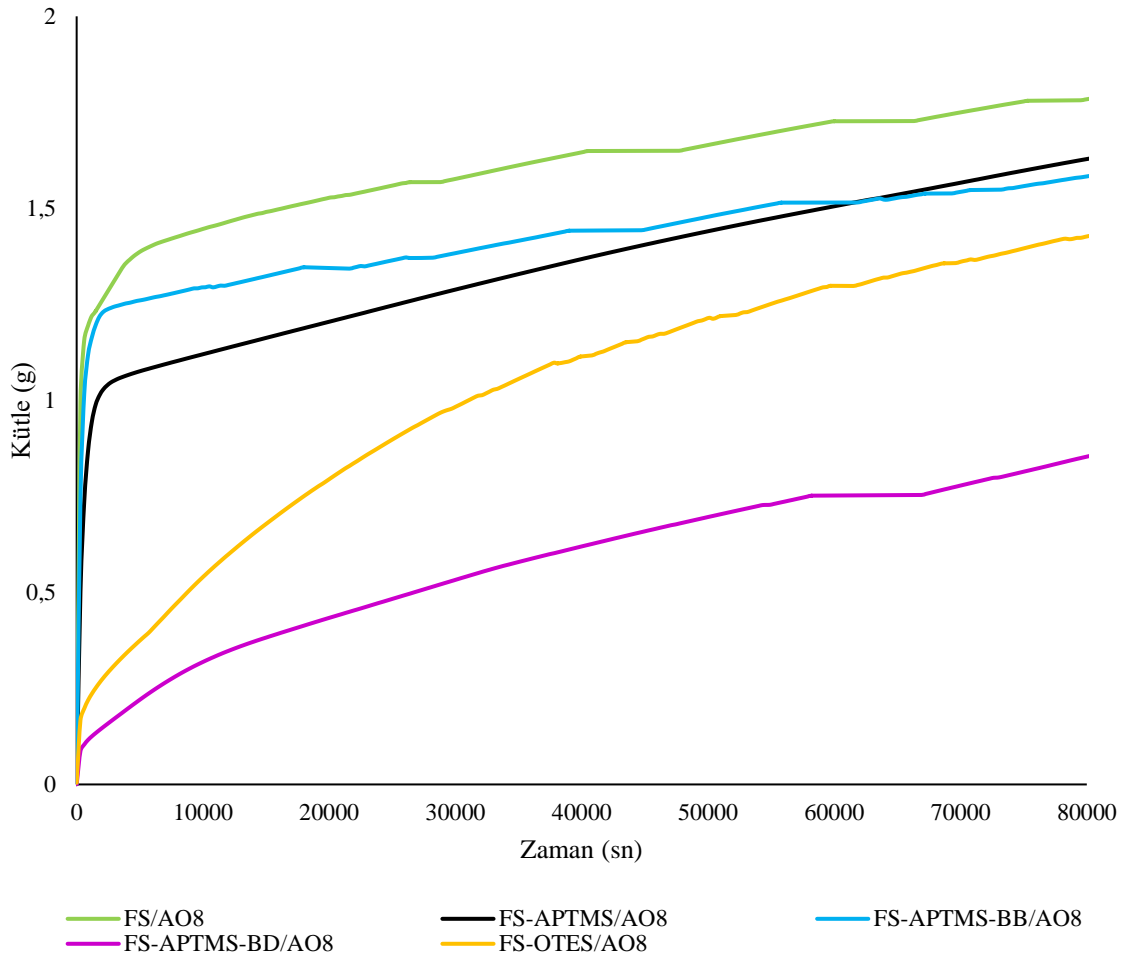
| Adsorban     | Langmuir                              |                                       |                                |         | Freundlich                     |        |         |
|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------|--------------------------------|--------|---------|
|              | $q_{maks,d}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $q_{maks,t}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $K_L$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L^2$ | $K_F$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $1/n$  | $R_F^2$ |
| FS-OTS       | 229,8                                 | 231,6                                 | 0,0103                         | 0,9916  | 97,02                          | 0,2702 | 0,7610  |
| FS-APTMS-BHD | 434,9                                 | 436,8                                 | 0,1110                         | 0,9970  | 6,90                           | 0,6076 | 0,9166  |

### 3.4. Hibrit Pigmentlerin Karakterizasyonu

Islanabilirlik problemi olmayan adsorbanların (FS, FS-APTMS, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-OTES) 2500 ppm AO8 çözeltileri ile etkileştirilmesiyle hazırlanan hibrit pigment yapılarının karakterizasyonu 3 aşamada gerçekleştirilmiştir:

- Saf su ile ıslanma davranışlarının incelenmesi
- Renk analizlerinin gerçekleştirilmesi
- Çeşitli çözücülere karşı kararlılık testleri

Saf su ile ıslanma davranışları Şekil 3.17’de sunulan zamana bağlı kütle artışı grafikleri üzerinden irdelenebilir. 24 saat sonunda en yüksek kütle artışı beklendiği gibi FS/AO8 hibrit pigmentinde gözlenmiştir. En düşük su absorpsiyonunu ise BD içerikli hibrit pigment yapmıştır. Bununla birlikte 24 saatin sonunda FS, FS-APTMS, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-OTES için sırasıyla 1,77, 1,23, 1,18, 0,71 ve 1,19 g olan su absorpsiyon değerleri hibrit pigment türevleri için sırasıyla 1,82 g (%2,8 artış), 1,66 g (%3,5 artış), 1,60 g (%3,6 artış), 0,88 g (%2,4 artış) ve 1,46 g (%2,3 artış) olmuştur. AO8 varlığının örneklerin ıslanabilirliğini artırmasının yanı sıra, ıslanma kinetiğini de değiştirdiği açıktır. Suda çözünür AO8’in sodyum tuzu formunda olması ve hidroksil grubu varlığı nedeniyle hibrit pigmentlerin suya ilgisini öncüllerine göre (AO8 bağlanmamış hallerine göre) artırması beklenen bir durumdur. Jesionowski vd.’nin 2011 yılında yürüttükleri çalışmada ise tersi bir eğilim söz konusu olmuştur. Mordant Kırmızısı 3 boyar maddesi, amin fonksiyonelli silika yüzeylerini daha hidrofobik hale getirmiş, boya miktarındaki artışa paralel olarak hidrofobik karakter daha da artmıştır.



Şekil 3.17. Hibrit pigmentlerin sudaki ıslanma davranışları

Hibrit pigment oluşumuyla meydana gelen renk değişimlerini incelemek amacıyla CIE (International Commission on Illumination) tarafından tanımlanan  $L^*a^*b^*$  renk uzay sistemi kullanılmıştır. Hibrit pigmentlerin renk analizinde,  $L^*$  değeri arttıkça beyazlığın arttığı,  $+a^*$  değeri arttıkça kırmızılığın arttığı ve artan  $+b^*$  değeri ile ise maviliğin azaldığı yorumlanmıştır. FS için 88,09 olan  $L^*$  değerinin (beyazlığın) modifikasyonlar ile belirgin biçimde arttığı, özellikle de FS-APTMS'nin neredeyse gün ışığına denk beyazlığa (99,04) sahip olduğu görülmüştür. Renk parametrelerinin AO8 derişimine bağlı olarak verildiği Çizelge 3.5 incelendiğinde, artan AO8 derişimiyle tüm hibrit pigmentlerin  $L^*$  değerinin azaldığı görülmektedir. Bu azalış özellikle 500 ppm AO8 derişimine kadar belirgin olmuştur. Çizelge 3.5'te sunulan  $\Delta E$  (toplam renk derişimi) değerleri aşağıdaki Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

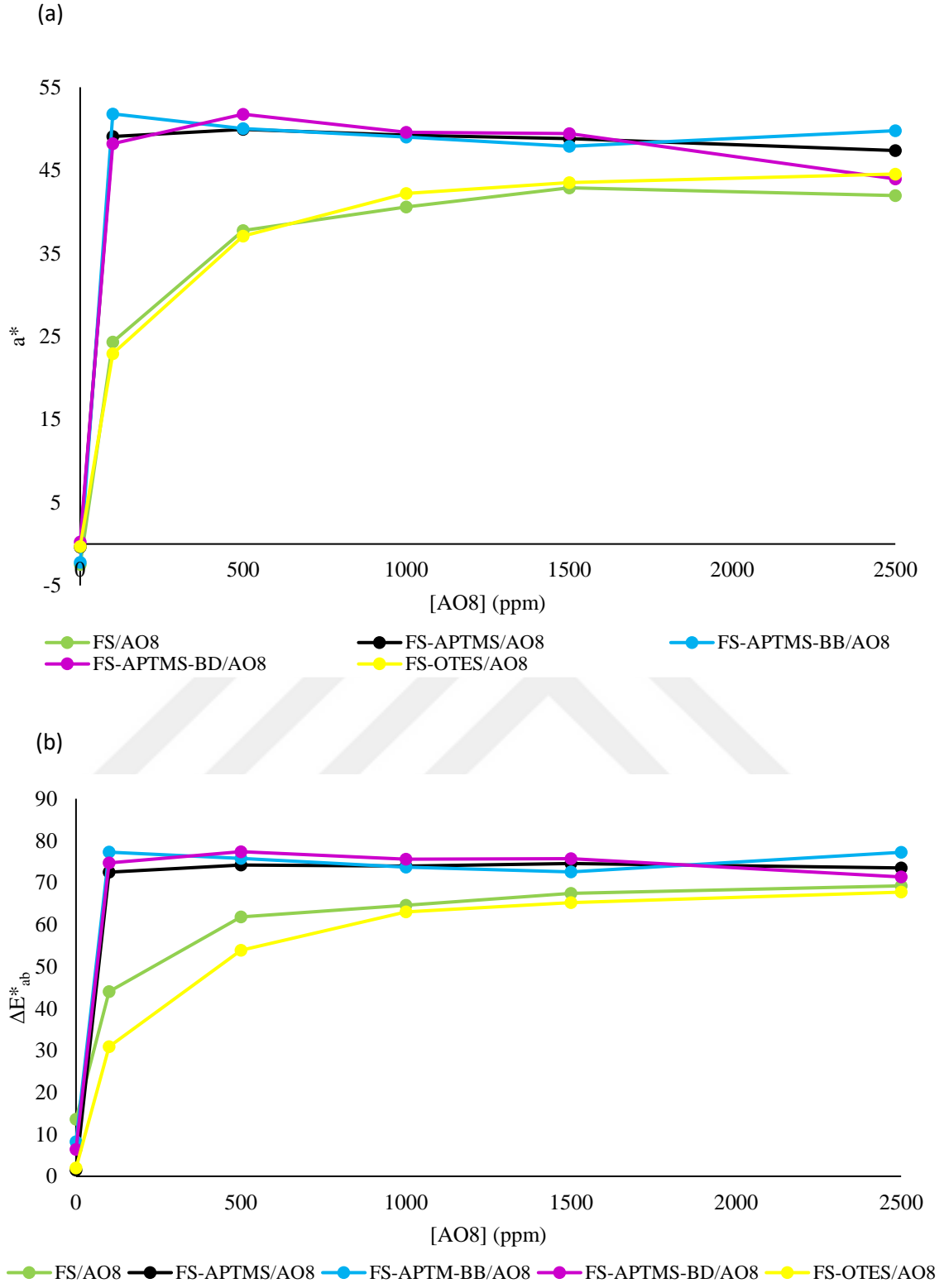
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.1)$$

Burada,  $\Delta L$  beyazlık,  $\Delta a$  kırmızılık,  $\Delta b$  mavilik,  $\Delta E$  ise renk değişimini vermektedir. FS-APTMS-BB ve FS-APTMS-BD, daha yüksek miktarda AO8 adsorpladıkları için renk değişimi miktarları da yüksek seviyede gözlenmiştir. FS ve FS-OTES örneklerine ait renk değişim miktarları düşük olan adsorpsiyon kapasitesi değerlerini desteklemiştir.

Hibrit pigmentler için  $a^*$  ve  $\Delta E$  değerlerinin AO8 derişimine bağı olarak değişimi Şekil 3.18'de verilmiştir. FS-APTMS ve bunun post-modifiye türevleri için hem kırmızılığın hem de toplam renk değişiminin 100 ppm'lik AO8 çözeltisinde dahi dengelendiği (doyunluğa ulaştığı, daha kolay renklendiği) görülmektedir. Buna karşın FS ve FS-OTES için bu değişimler neredeyse 1500 ppm AO8 derişimine dek devam etmiştir. Bu değişimler, Şekil 3.19'da sunulan görseller ile genel olarak uyumludur. Krysztafkiewicz vd.'nin 2003 yılında yaptıkları çalışmada, silika ve kütlece çeşitli oranlarda APTES ile modifiye edilmiş silikanın C.I. Asit Kırmızı 18 kullanarak hibrit pigmentinin (sırasıyla silika-AK18 ve silika-APTES-AK18) elde edilmesinden sonra CIE  $L^*a^*b^*$  sistemi ile renk analizi gerçekleştirilmiş, silika-AK18 için  $L^*$  değeri 82,31,  $a^*$  değeri 14,07, silika-APTES(kütlece %1)-AK18, silika-APTES(kütlece %3)-AK18 ve silika-APTES(kütlece %5)-AK18 için  $L^*$  değeri sırasıyla 75,49, 75,05 ve 70,85,  $a^*$  değeri ise sırasıyla 29,64, 28,36 ve 34,90 olarak kaydedilmiştir. Sonuç olarak, en yüksek beyazlık 82,31 değeri ile modifiye edilmemiş hibrit pigment için elde edilmiş, modifiye yapıdaki APTES miktarı arttıkça  $L^*$  değeri azalmış, buna karşın  $a^*$  değeri de (kırmızılık) artış göstermiştir.

**Çizelge 3.5.** CIE renk uzay sistemine göre adsorban ve hibrit pigmentlerin boya derişimine karşı renk değişim değerleri

|                     | L*    | a*    | b*    | C*    | h*     | $\Delta E^*_{ab}$ |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------------------|
| <b>Gün Işığı</b>    | 99,47 | -0,1  | -0,09 | 0,13  | 221,36 | -                 |
| <b>FS</b>           | 88,09 | -2,48 | -7,16 | 7,58  | 250,88 | 13,61             |
| <b>100 ppm AO8</b>  | 66,82 | 24,32 | 16,44 | 29,35 | 34,06  | 43,99             |
| <b>500 ppm AO8</b>  | 58,33 | 37,76 | 26,27 | 46    | 34,82  | 61,81             |
| <b>1000 ppm AO8</b> | 56,83 | 40,59 | 26,4  | 48,42 | 33,04  | 64,62             |
| <b>1500 ppm AO8</b> | 56,84 | 42,89 | 29,59 | 52,11 | 34,6   | 67,43             |
| <b>2500 ppm AO8</b> | 52,28 | 41,96 | 28,14 | 50,52 | 33,85  | 69,23             |
| <b>FS-APTMS</b>     | 99,04 | -0,37 | 1,27  | 1,32  | 106,27 | 1,45              |
| <b>100 ppm AO8</b>  | 62,77 | 49,06 | 38,51 | 62,37 | 38,13  | 72,48             |
| <b>500 ppm AO8</b>  | 56,07 | 49,92 | 33,34 | 60,03 | 33,74  | 74,18             |
| <b>1000 ppm AO8</b> | 54,88 | 49,22 | 32,22 | 58,82 | 33,21  | 73,92             |
| <b>1500 ppm AO8</b> | 53,16 | 48,81 | 31,88 | 58,3  | 33,15  | 74,56             |
| <b>2500 ppm AO8</b> | 52,07 | 47,36 | 29,97 | 56,05 | 32,33  | 73,50             |
| <b>FS-APTMS-BB</b>  | 93,73 | -2,22 | 5,44  | 5,87  | 112,17 | 8,25              |
| <b>100 ppm AO8</b>  | 60,83 | 51,79 | 42,15 | 66,78 | 39,14  | 77,27             |
| <b>500 ppm AO8</b>  | 57,77 | 50,02 | 38,5  | 63,12 | 37,58  | 75,76             |
| <b>1000 ppm AO8</b> | 58,39 | 48,99 | 36,44 | 61,06 | 36,64  | 73,70             |
| <b>1500 ppm AO8</b> | 57,41 | 47,89 | 34,49 | 59,02 | 35,76  | 72,58             |
| <b>2500 ppm AO8</b> | 54,97 | 49,77 | 38,55 | 62,95 | 37,76  | 77,20             |
| <b>FS-APTMS-BD</b>  | 97,01 | 0,26  | 5,84  | 5,85  | 87,5   | 6,43              |
| <b>100 ppm AO8</b>  | 65,46 | 48,22 | 45,66 | 66,41 | 43,44  | 74,73             |
| <b>500 ppm AO8</b>  | 60,58 | 51,75 | 42,18 | 66,77 | 39,18  | 77,38             |
| <b>1000 ppm AO8</b> | 58,15 | 49,59 | 39,11 | 63,16 | 38,26  | 75,59             |
| <b>1500 ppm AO8</b> | 57,11 | 49,43 | 38,4  | 62,59 | 37,84  | 75,69             |
| <b>2500 ppm AO8</b> | 55,11 | 43,97 | 34,32 | 55,78 | 37,82  | 71,37             |
| <b>FS-OTES</b>      | 97,93 | -0,29 | 1,11  | 1,15  | 104,83 | 1,96              |
| <b>100 ppm AO8</b>  | 84,13 | 22,91 | 13,68 | 26,68 | 30,85  | 30,89             |
| <b>500 ppm AO8</b>  | 73,13 | 37,07 | 28,66 | 46,86 | 37,7   | 53,87             |
| <b>1000 ppm AO8</b> | 67,49 | 42,21 | 33,93 | 54,16 | 38,79  | 63,01             |
| <b>1500 ppm AO8</b> | 65,53 | 43,52 | 34,57 | 55,58 | 38,46  | 65,24             |
| <b>2500 ppm AO8</b> | 62,01 | 44,55 | 34,42 | 56,3  | 37,69  | 67,73             |



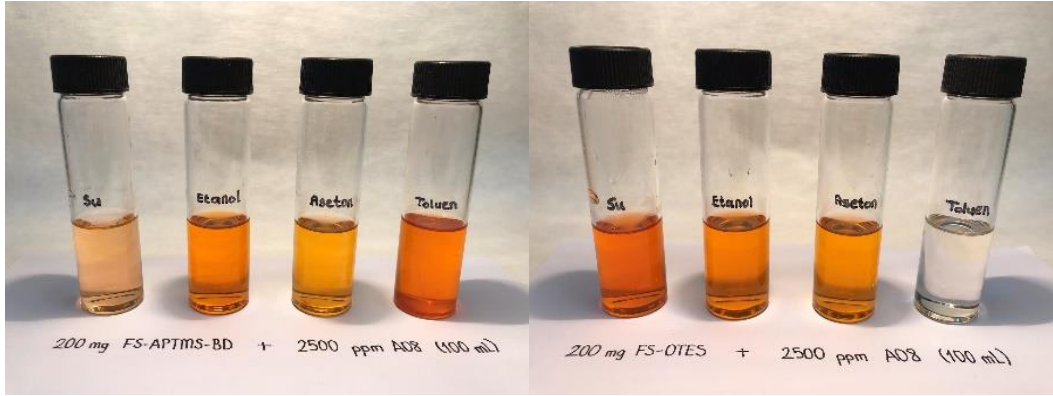
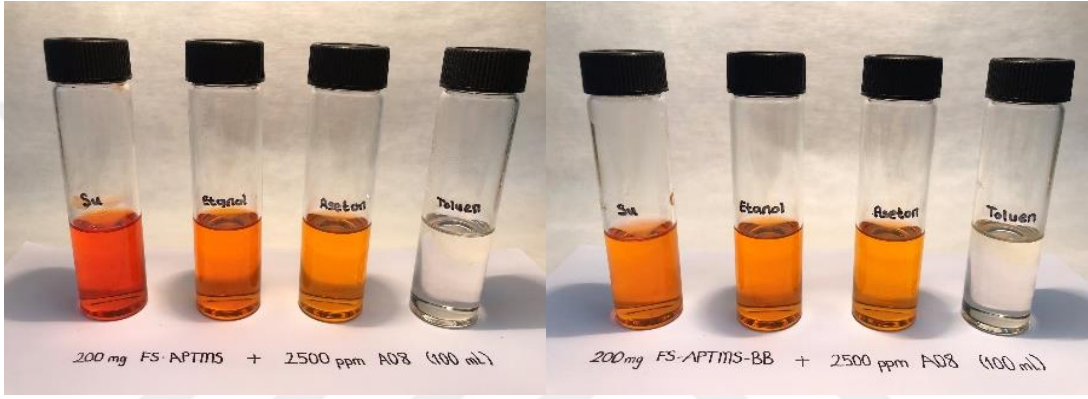
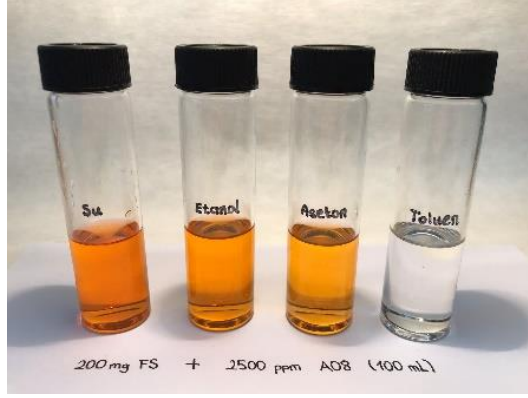
Şekil 3.18. Hibrit pigmentler için (a)  $a^*$  ve (b)  $\Delta E$  değerlerinin AO8 derişimine bağlı değişimi



Şekil 3.19. Hibrit pigmentlerle AO8 derişimine bağlı renk değişimi



Hibrit pigmentlerin kararlılığı, organik çözücülere ve suya karşı dirençlerine dayanarak değerlendirilebilmektedir (Marzec, 2019b). Her biri 2500 ppm AO8 ile hazırlanmış hibrit pigmentler 24 saat boyunca aseton, etanol, toluen ve su çözücülerine maruz bırakılmıştır. Temas sonrası çözücülerdeki renk değişimi Şekil 3.20’de görsel olarak sunulmuştur. BD içerikli hibrit pigmentin tüm çözücülerde bir miktar AO8 saldığı, buna karşı diğer tüm pigmentler için toluene karşı bir direnç olduğu görölmektedir. Diğer yandan hidrofobik karakterli BD içerikli pigmentin AO8’i suya salma davranışı da, diğer pigmentlere kıyasla düşük olmuştur. Etanol ve asetonun da tüm pigmentlerden belirli oranlarda AO8 sökebildiği görölmektedir. Hibrit pigmentlerin çözücü ile muamele sonrası AO8 % kayıp değerleri ise Çizelge 3.6’da verilmiştir. Sudaki en yüksek AO8 kaybını (en düşük su direnci) yaklaşık %83 ve %76 ile sırasıyla FS/AO8 ve FS-OTES/AO8 hibrit pigmentleri vermiştir. Bu yapıların toluen hariç diğer çözücülere karşı da dirençleri diğer pigmentlere kıyasla düşük olmuştur. Post-modifikasyonla birlikte yapıların hem daha çok AO8 tuttuğu, hem de bu boyar maddenin önemli bir kısmını çözücüye salmadığı, yani çözücü direnci gösterdiği görölmüştür. Genel olarak hidrofobik yüzeye sahip silikalar ile oluşturulan hibrit pigmentlerin polar çözücülere karşı dirençlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Nitekim polarite indeks değerleri arttıkça (toluen için 2,4; etanol için 4,3; aseton için 5,1 ve su için 10,2) hidrofobik karakteri daha baskın FS-APTMS-BD/AO8 için AO8 kayıpları aynı çözücü sırasıyla %17,48, 13,56, 8,42 ve 7,26 olmuştur. BB içerikli hibrit pigment toluene karşı direnç gösterirken diğer çözücülerde AO8’in yaklaşık %10’unu salmıştır. Marzec vd. (2019a), Alizarin/LDH karbonat hibrit pigmentlerinin, çeşitli çözücülere (toluen, aseton, etanol, sikloheksan ve su) karşı dirençlerini karşılaştırmışlar ve boyar madde derişimi arttıkça su hariç diğer çözücülere karşı direncin düştüğünü gözlemlemişlerdir.



**Şekil 3.20.** Hibrit pigmentler ile etkileşim sonrası çözücülerdeki renk değişimi

**Çizelge 3.6.** Çözücü ile muamele sonrası hibrit pigmentler için AO8 kayıp oranları

| Hibrit pigment  | Çözücü | AO8 kaybı (%) |
|-----------------|--------|---------------|
| FS/AO8          | Su     | 83,14         |
|                 | Etanol | 69,28         |
|                 | Aseton | 63,35         |
|                 | Toluen | 0,16          |
| FS-APTMS/AO8    | Su     | 38,60         |
|                 | Etanol | 26,38         |
|                 | Aseton | 20,66         |
|                 | Toluen | 0,30          |
| FS-APTMS-BB/AO8 | Su     | 10,34         |
|                 | Etanol | 11,81         |
|                 | Aseton | 9,25          |
|                 | Toluen | 0,41          |
| FS-APTMS-BD/AO8 | Su     | 7,26          |
|                 | Etanol | 13,56         |
|                 | Aseton | 8,42          |
|                 | Toluen | 17,48         |
| FS-OTES/AO8     | Su     | 76,12         |
|                 | Etanol | 60,84         |
|                 | Aseton | 56,22         |
|                 | Toluen | 0,38          |

#### 4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ilk aşamada hidrofilik FS için çeşitli silan bileşikleri ve alkil halojenürler kullanılarak tek veya iki adımda yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silikalar; FTIR, SEM, TGA, Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm sistemi ve elementel analiz ile karakterize edilmiş, yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik karakterleri temas açısı ölçümü ve ıslanabilirlik testleri ile belirlenmiştir. Ardından tüm silikalar için AO8 ile adsorpsiyon deneyleri yürütülmüş, izoterm deneyleri ile boyar madde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. AO8 çözeltilinde ıslanma eğiliminde olmayan hidrofilik silikalar için, ayrıca yüzey aktif madde varlığında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise farklı AO8 başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon süreçleri tekrarlanarak farklı renk yoğunluklarına sahip hibrit pigment yapıları elde edilmiştir. Pigmentlerin renk analizleri yapılmış ve bazı çözücülere karşı dirençleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Uygulanan enstrümental yöntemler modifikasyon süreçlerinin gerçekleştiğine işaret etmektedir.
- ✓ Modifikasyon sonrası BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi değerleri düşmüştür. FS için bu değerler sırasıyla 193,1 m<sup>2</sup>/g ve 0,2428 cm<sup>3</sup>/g iken, FS-APTMS için 81,7 m<sup>2</sup>/g ve 0,0866 cm<sup>3</sup>/g, FS-APTMS-BHD için ise değerler 57,2 m<sup>2</sup>/g'a ve 0,086 cm<sup>3</sup>/g olmuştur. N<sub>2</sub> sorpsiyon izoterm grafikleri, silikaların mezogözenekli yapıda olduğunu göstermiştir.
- ✓ İlgili silikalar için birim alan başına silan bileşiği miktarları 5,01 µmol/m<sup>2</sup> OTES, 4,11 µmol/m<sup>2</sup> OTS ve 7,32 µmol/m<sup>2</sup> APTMS olmuştur. FS-APTMS'nin post-modifikasyonu ile bağlanan alkil gruplarına ilişkin miktarlar ise 36,25 µmol/m<sup>2</sup> BB, 16,55 µmol/m<sup>2</sup> BD ve 7,59 µmol/m<sup>2</sup> BHD olmuştur. Beklendiği gibi alkil zinciri uzadıkça post-modifikasyon verimi düşmüştür.
- ✓ Modifikasyon verimi ve silan bileşiğinin/alkil bileşiğinin türü silikaların temas açıları konusunda belirleyici olmuştur. FS için temas açısı 12,63° iken, FS-APTMS ve FS-OTS için 54,41° ve 134,22° olmuştur. Bu değer, modifikasyon verimi düşük olan FS-OTES için ise 32,09° olarak belirlenmiştir. Post-modifiye FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-APTMS-BHD için temas açıları sırasıyla 60,88, 121,84 ve 88,32° olarak belirlenmiştir. Bu noktada, modifikasyon

veriminin ve modifikasyon ajanlarının karbon zincir uzunluklarının yanı sıra oluşan kuaterner amonyum sayısının da belirleyici olabileceği düşünülmektedir.

- ✓ Silikaların sudaki ıslanma davranışları incelendiğinde, modifikasyon niteliğinin ve niceliğinin hem su absorpsiyon miktarını hem de kinetiğini etkilediği görülmüştür. Hidrofilik FS hızla ve yüksek miktarlarda su tutarken (24 saatin sonunda 1,77 g) en az suyu post-modifiye yapılar FS-APTMS-BD ve FS-APTMS-BHD (sırasıyla 0,71 ve 0,76 g) tutmuştur. Bununla birlikte 134,22°'lik temas açısıyla en baskın hidrofobik karaktere sahip FS-OTS, 24 saatin sonunda neredeyse FS-APTMS kadar (1,23 g) su absorplamıştır. Toluende ıslanma durumu da benzer kriterlerden etkilenmiş, düşük polarite indeksine sahip bu çözücünün hidrofobik silikalar ile daha hızlı ve çok etkileştiği görülmüştür. 24 saatin sonunda FS-OTS 1,63 g toluen absorplarken aynı zaman diliminde FS 1,09 g toluen tutabilmiştir.
- ✓ Modifikasyon türü ve verimi silikaların termal davranışlarını da etkilemiştir. TGA eğrileri incelendiğinde; ısı ile en düşük kütle kaybı FS (%12,72) ve FS-OTES (%14,68) için olmuş, post-modifiye yapılarda ise zincir uzunlukları ve modifikasyon verimleri ile ilişkili kütle kayıpları meydana gelmiştir.
- ✓ AO8 adsorpsiyon deneyleri en etkin adsorbanın yaklaşık 430 mg g<sup>-1</sup> adsorpsiyon kapasitesi ile FS-APTMS-BB olduğunu ortaya koymuş, tüm modifiye yapılar FS'den daha etkin birer adsorban olarak davranmışlardır. AO8 ile post-modifiye adsorban yüzeyleri arasındaki olası elektrostatik çekim kuvvetleri, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır.
- ✓ Suda/sulu çözeltilerde ıslanma problemi olan FS-APTMS-BHD ve FS-OTS için adsorpsiyon davranışları, CTAB ve AO8 derişimine bağılı olarak incelenmiştir. 10<sup>-5</sup> M CTAB varlığında FS-APTMS-BHD için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 435 mg g<sup>-1</sup>, FS-OTS için ise 230 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.
- ✓ AO8 varlığı, hibrit pigmentlerin ıslanabilirliğini öncüllerine kıyasla artırmıştır. Bu artış FS, FS-APTMS, FS-APTMS-BB, FS-APTMS-BD ve FS-OTES için sırasıyla %2,8, %3,5, %3,6, %2,4 ve %2,3 olmuştur.
- ✓ a\* ve ΔE değerleri dikkate alındığında FS-APTMS ve post-modifiye türevlerinin düşük AO8 derişimlerinde (100 ppm) dahi renk doygunluğuna ulaştığı görülmüştür. FS ve FS-OTES ise benzer renk değışimlerine ancak çok yüksek

AO8 derişimlerinde ulaşabilmiştir. Bu durum boyanabilirlik ve hibrit pigment özelliği kazanabilme hususlarında modifikasyonun katkısını ortaya koymaktadır.

- ✓ Hibrit pigmentlerin performanslarının değerlendirilmesinde çözücü dirençleri de önem arz eder. Bu noktada post-modifiye silikalar ile oluşturulmuş hibrit pigment yapıları ön plana çıkmış, bu yapılar farklı polarite indeksi değerlerine sahip su, aseton, etanol ve toluen çözücülerinde en fazla %17,48 oranında AO8'i geri salmışlardır. Bu oran FS için %83'leri bulmuştur.

Hedeflenen amaçlar doğrutusunda kolaylıkla modifiye edilebilen ve yüzey özellikleri ayarlanabilen FS yapıları önemli potansiyel malzemelerdir. Sahip oldukları yüzey kimyası, bu tür malzemelerin vakum izolasyon panellerinden inşaat sanayisine, refrakter sanayisinden kompozit sektörüne ve ayırma/saflaştırma süreçlerine kadar geniş bir çerçevede uygulanabilirliğini sağlamaktadır. Bu konuda yürütölen çalışmalar, konuya yeni bir konsept ve bakış açısı kazandırması açısından önemli olabilmektedir. Bu çalışmada hidrofilik FS'den yola çıkılarak yüzey modifikasyonları ile kimyası çeşitlendirilmiş silika yapıları elde edilmiş, bu yapılar çeşitli enströmental yöntemler ile karakterize edilmiştir. Silikalar hem AO8 adsorpsiyonunda etkin birer adsorban olarak değerlendirilmiş, hem de özellikle polimer matrisli kompozit endüstrisi için mekanik özellik iyileştirici/renglendirici katkı malzemesi potansiyeline sahip hibrit pigment yapıları oluşturulmuştur.

## KAYNAKÇA

- Ahmadi, E., Dehghannejad, N., Hashemikia, S., Ghasemnejad, M., Tabebordbar, H. (2014), Synthesis and surface modification of mesoporous silica nanoparticles and its application as carriers for sustained drug delivery, *Drug Delivery*, 21 (3), 164-172.
- Hongru, A., Xiangqin, L., Shuyan, S., Ying, Z., Tianqing, L. (2017) Measurement of Wenzel roughness factor by laser scanning confocal microscopy, *RSC advances*, 7 (12), 7052-7059.
- ALothman, Z. A. (2012) A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials*, 5 (12), 2874-2902.
- Arkles, B. (2011) Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification, *Gelest Inc.*, Morrisville.
- Asouhidou, D. D., Triantafyllidis, K. S., Lazaridis, N. K., Matis, K. A. (2009) Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES-and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346 (1-3), 83-90.
- Atia, A. A., Donia, A. M., Al-Amrani, W. A. (2009) Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups, *Chemical Engineering Journal*, 150 (1), 55-62.
- Bader, N. R. (2009) *Schiff's bases complexation and solid phase extraction for improved trace element analysis*, Diss. Ph. D. Thesis, University of Standort Duisburg.
- Barisik, M. (2018) Silika yüzeylerin ıslanma hareketlerinin moleküler dinamik ile modellenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33 (1).
- Barthel, H. (1995) Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 101 (2-3), 217-226.
- Barthel, H., Rösch, L., Weis, J. (1995) Fumed silica-production, properties, and applications, *Organosilicon Chemistry II: From Molecules to Materials*, 761-778.

- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2006) Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 138-144.
- Bellardita, M., Di Paola, A., Yurdakal, S., Palmisano, L. (2019) Preparation of catalysts and photocatalysts used for similar processes, *Heterogeneous Photocatalysis*, 25-56.
- Bernardos, A. ve L. Kourimska (2013) Applications of mesoporous silica materials in food - A review, *Czech Journal of Food Sciences*, 31, 99-107.
- Bertolini, T. C., Alcantara, R. R., Izidoro, J. D. C., Fungaro, D. A. (2016) Adsorption of Acid Orange 8 dye from aqueous solution onto unmodified and modified zeolites, *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 7, 358-368.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Witek-Krowiak, A. (2015) Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review, *Chemical Engineering Journal*, 270, 244-271.
- Böke, N., Godongwana, Z. G., Petrik, L. F. (2013) Synthesis of an ordered mesoporous carbon with graphitic characteristics and its application for dye adsorption, *Journal of Porous Materials*, 20 (5), 1153-1161.
- Borrego, T., Andrade, M., Pinto, M. L., Silva, A. R., Carvalho, A. P., Rocha, J., Pires, J. (2010) Physicochemical characterization of silylated functionalized materials, *Journal of colloid and interface science*, 344 (2), 603-610.
- Cai, Y., Li, J., Yi, L., Yan, X., Li, J. (2018) Fabricating superhydrophobic and oleophobic surface with silica nanoparticles modified by silanes and environment-friendly fluorinated chemicals, *Applied Surface Science*, 450, 102-111.
- Callies, M. ve Quéré, D. (2005) On water repellency, *Soft Matter*, 1 (1), 55-61.
- Cassie, A. B. D. ve Baxter, S. (1944) Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- Cestari, A. R., Vieira, E. F., Vieira, G. S., Almeida, L. E. (2007) Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2), 402-411.



- Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Daud, N. A., Talib, Z. A. (2019) Functionalization of graphene oxide via gamma-ray irradiation for hydrophobic materials, *In Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*, 177-203.
- Christie, R. (2014) Colour chemistry, *Royal Society of Chemistry*, Ch. 2, 21-71.
- Ciesielczyk, F., Nowacka, M., Przybylska, A., Jesionowski, T. (2011) Dispersive and electrokinetic evaluations of alkoxy silane-modified MgO.SiO<sub>2</sub> oxide composite and pigment hybrids supported on it, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 376 (1-3), 21-30.
- Cimas, Á., Tielens, F., Sulpizi, M., Gaigeot, M. P., Costa, D. (2014) The amorphous silica-liquid water interface studied by ab initio molecular dynamics (AIMD): Local organization in global disorder, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26 (24), 244106.
- Dabrowski, A. (2001) Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Dalstein, L., Potapova, E., Tyrode, E. (2017) The elusive silica/water interface: Isolated silanols under water as revealed by vibrational sum frequency spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (16), 10343-10349.
- Dandıl, S. (2013) *Silika Nanopartikül Esaslı Süperhidrofobik ve Transparan Kompozit Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-15.
- Demir, E., Yalçın, H. (2014) Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.
- Dinçyürek, Ö., Bayat, B. (2006) *Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Donia, A. M., Atia, A. A., Al-amrani, W. A., El-Nahas, A. M. (2009) Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 1544-1550.

- Ebadi, A., Mohammadzadeh, J. S. S., Khudiev, A. (2009) What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?, *Adsorption*, 15 (1), 65-73.
- Elizalde-González, M. P. ve García-Díaz, L. E. (2010) Application of a taguchi 116 orthogonal array for optimizing the removal of acid orange 8 using carbon with a low specific surface area, *Chemical Engineering Journal*, 163 (1-2), 55-61.
- Ensikat, H. J., Ditsche-Kuru, P., Neinhuis, C., Barthlott, W. (2011) Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2 (1), 152-161.
- Erdem, B. (2004) *Na-bentonit ve organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdem, B. (2010) *Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Doğal Killere Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdem, B. (2016) Synthesis, characterization and adsorptive properties of quaternized 2-dimethylaminoethyl methacrylate-based polymer-clay nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55, 1254-1265.
- Fei, X., Cao, L., Liu, Y. (2016) Modified CI Pigment Red 170 with a core-shell structure: Preparation, characterization and computational study, *Dyes and Pigments*, 125, 192-200.
- Flynn, R. G., Pitkin, C. G., Hileman, G. A. (1985) Use of fumed silica for treating oily skin and acne, U.S. Patent, No: 4,536,399.
- Gao, L. J. ve J. H. He (2013) Surface hydrophobic co-modification of hollow silica nanoparticles toward large-area transparent superhydrophobic coatings, *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 152-159.
- Gholamzadeh, P., Ziarani, G. M., Zandi, F., Soorki, A. A., Badiei, A., & Yazdian, F. (2017) Modification of fumed silica surface with different sulfonamides via a postsynthesis method and their application as antibacterial agents, *Comptes Rendus Chimie*, 20 (8), 833-840.

- Giesche, H. ve Matijević, E. (1991) Well-defined pigments: I. Monodispersed silica-acid dyes systems, *Dyes and Pigments*, 17 (4), 323-340.
- Guerette, M., Ackerson, M. R., Thomas, J., Yuan, F., Watson, E. B., Walker, D., Huang, L. (2015) Structure and properties of silica glass densified in cold compression and hot compression, *Scientific Reports*, 5 (1), 1-10.
- Gui, W., Lin, J., Hao, G., Liang, Y., Wang, W., Wen, Y. (2016) Light-triggered drug release platform based on superhydrophobicity of mesoporous silica nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 8 (5), 428-433.
- Gun'Ko, V. M., Voronin, E. F., Pakhlov, E. M., Zarko, V. I., Turov, V. V., Guzenko, N. V., Chibowski, E. (2000) Features of fumed silica coverage with silanes having three or two groups reacting with the surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166 (1-3), 187-201.
- Hu, Z. G., Zhang, J., Chan, W. L., Szeto, Y. S. (2006) The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles, *Polymer*, 47 (16), 5838-5842.
- Jadhav, S. A., Garud, H. B., Patil, A. H., Patil, G. D., Patil, C. R., Dongale, T. D., Patil, P. S. (2019) Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water, *Colloid and Interface Science Communications*, 30, 100181.
- Jafari, R., Asadollahi, S., Farzaneh, M. (2013) Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33 (1), 177-200.
- Jal, P. K., Patel, S., Mishra, B. K. (2004) Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 62 (5), 1005-1028.
- Jalal, M., Pouladkhan, A., Harandi, O. F., Jafari, D. (2015) Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self compacting concrete, *Construction and Building Materials*, 94, 90-104.
- Jesionowski, T. (2009) Alkoxysilane-functionalized silica fillers - preparation and characterization, *Composite Interfaces*, 16, 115-129.

- Jesionowski, T., Przybylska, A., Kurc, B., Ciesielczyk, F. (2011) Hybrid pigments preparation via adsorption of CI Mordant Red 3 on both unmodified and aminosilane-functionalised silica supports, *Dyes and Pigments*, 89 (2), 127-136.
- Jiang, J., Wang, W., Shen, H., Wang, J., Cao, J. (2017) Characterization of silica particles modified with  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, *Applied Surface Science*, 397, 104-111.
- Jitjaicham, M. ve B. Kusuktham (2018) Spinning of poly(ethylene terephthalate) fiber composites incorporated with fumed silica, *Silicon*, 10, 575-583.
- Kang, T. J., Hong, K. H., Yoo, M. R. (2010) Preparation and properties of fumed silica/Kevlar composite fabrics for application of stab resistant material, *Fibers and Polymers*, 11 (5), 719-724.
- Karadag, D. (2007) Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74, 659-664.
- Kayser, H. (1881) Wiederman's Ann., Phys. Chem 14: 451.
- Kawamura, A., Takai, C., Fuji, M., Shirai, T. (2016) Effect of solvent polarity and adsorbed water on reaction between hexyltriethoxysilane and fumed silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 492, 249-254.
- Khavryuchenko, V. D., Khavryuchenko, O. V., Lisnyak, V. V. (2011) Formation of pyrogenic silica: spectroscopic and quantum chemical insight, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 36 (2), 47-65.
- Khokhlova, T. D., Nikitin, Y. S., Detistova, A. L. (1997) Modification of silicas and their investigation by dye adsorption, *Adsorption Science & Technology*, 15, 333-340.
- Koch, K. ve Barthlott, W. (2009) Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 367, 1487-1509.
- Konicki, W., Cendrowski, K., Chen, X., Mijowska, E. (2013) Application of hollow mesoporous carbon nanospheres as a high effective adsorbent for the fast removal of acid dyes from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 228, 824-833.

- Konicki, W., Aleksandrak, M., Moszyński, D., & Mijowska, E. (2017) Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 188-200.
- Krysztafkiewicz, A., Binkowski, S., Wysocka, I. (2003) Pigments on amorphous silica carriers, *Powder Technology*, 132 (2-3), 190-195.
- Li, J. ve Guo, Y. (2017) Basic evaluation of typical nanoporous silica nanoparticles in being drug carrier: Structure, wettability and hemolysis, *Materials Science and Engineering: C*, 73, 670-673.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., Luo, F. (2007) Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 55 (1), 69-75.
- Low, B. T., Ting, Y. P., Deng, S. (2008) Surface modification of *Penicillium chrysogenum* mycelium for enhanced anionic dye removal, *Chemical Engineering Journal*, 141 (1-3), 9-17.
- Malba, C., Sudhakaran, U. P., Borsacchi, S., Geppi, M., Enrichi, F., Natile, M. M., Benedetti, A. (2014) Structural and photophysical properties of rare-earth complexes encapsulated into surface modified mesoporous silica nanoparticles, *Dalton Transactions*, 43 (43), 16183-16196.
- Mallampati, R. ve Valiyaveetil, S. (2013) Apple Peels - A Versatile Biomass for Water Purification?, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (10), 4443-4449.
- Mallick, P. K. (2000) Particulate and short fiber reinforced polymer composites, *Comprehensive Composite Materials*, 291-331.
- Marchesini, S., Regoutz, A., Payne, D., Petit, C. (2017) Tunable porous boron nitride: Investigating its formation and its application for gas adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 154-163.

- Marzec, A., Szadkowski, B., Rogowski, J., Maniukiewicz, W., Kozanecki, M., Moszyński, D., Zaborski, M. (2019a) Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1, 2-dihydroxyanthraquinone dye, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 427-438.
- Marzec, A., Szadkowski, B., Rogowski, J., Maniukiewicz, W., Szykowska, M. I., Zaborski, M. (2019b) Characteristics of hybrid pigments made from alizarin dye on a mixed oxide host, *Materials*, 12 (3), 360.
- Mora-Barrantes, I., Rodríguez, A., Ibarra, L., González, L., Valentín, J. L. (2011) Overcoming the disadvantages of fumed silica as filler in elastomer composites, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (20), 7381-7392.
- Moussavi, G. ve Mahmoudi M. (2009) Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 806-812.
- Namal, O. Ö. (2017) Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 388-396.
- Nihei, T. (2016) Dental applications for silane coupling agents, *Journal of Oral Science*, 58 (2), 151-155.
- Nonomura, Y. (2017) Powders and inorganic materials, *Cosmetic Science and Technology*, 223-229.
- Nuraje, N., Khan, W. S., Lei, Y., Ceylan, M., Asmatulu, R. (2013) Superhydrophobic electrospun nanofibers, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (6), 1929-1946.
- Orbak, İ. (2009) *Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Papirer, E. (2000) Adsorption on silica surfaces, Vol. 90, 35-62, *CRC press*.
- Pauly, T. R. ve Pinnavaia, T. J. (2001) Pore size modification of mesoporous HMS molecular sieve silicas with wormhole framework structures, *Chemistry of Materials*, 13(3), 987-993.
- Pekin, B. (1986) *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, Türkiye.

- Qi, C., Zhu, Y. J., Lu, B. Q., Ding, G. J., Sun, T. W., Chen, F., Wu, J. (2014) Microwave-assisted rapid synthesis of magnesium phosphate hydrate nanosheets and their application in drug delivery and protein adsorption, *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (48), 8576-8586.
- Riaz, S., Ashraf, M., Hussain, T., Hussain, M. T. (2019) Modification of silica nanoparticles to develop highly durable superhydrophobic and antibacterial cotton fabrics, *Cellulose*, 26 (8), 5159-5175.
- Rovani, S., Santos, J. J., Corio, P., Fungaro, D. A. (2018) Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash, *ACS Omega*, 3 (3), 2618-2627.
- Sarikaya, Y., (1993) *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Serra, E., Díez, E., Díaz, I., Blanco, R. M. (2010) A comparative study of periodic mesoporous organosilica and different hydrophobic mesoporous silicas for lipase immobilization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 132 (3), 487-493.
- Siddique, R. (2011) Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties, Resources, *Conservation and Recycling*, 55 (11), 923-932.
- Sing, K. S. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4), 603-619.
- Sulyman, M., Namiesnik, J., Gierak, A. (2017) Low-cost adsorbents derived from agricultural by-products/wastes for enhancing contaminant uptakes from wastewater: A review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 26 (3).
- Taghavi, F., Gholizadeh, M., Saljooghi, A. S. (2016) Deferasirox loaded on fumed silica nanoparticles used in cancer treatment, *New Journal of Chemistry*, 40 (3), 2696-2703.
- Tang, X. Y. ve Yu, Y. X. (2018) Preparation of fumed silica compacts for thermal insulation using wet processing method, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15, 232-236.

- Terangpi, P. ve Chakraborty, S. (2017) Adsorption kinetics and equilibrium studies for removal of acid azo dyes by aniline formaldehyde condensate, *Applied Water Science*, 7 (7), 3661-3671.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., Botelho, C. (2015) Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management*, 151, 326-342.
- Van Erp, T. S. ve Martens, J. A. (2011) A standardization for BET fitting of adsorption isotherms, *Microporous and Mesoporous Materials*, 145 (1-3), 188-193.
- Wang, R., Men, J., Gao, B. (2012) The adsorption behavior of functional particles modified by polyvinylimidazole for Cu (II) ion, *Clean-Soil, Air, Water*, 40(3), 278-284.
- Wang, Y., Zhao, Q., Han, N., Bai, L., Li, J., Liu, J., Wang, S. (2015) Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11 (2), 313-327.
- Weber Jr, W. J. (1985) Adsorption theory, concepts and models, *Adsorption Technology*, 1-35.
- Wenzel, R. N. (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial & Engineering Chemistry*, 28.8: 988-994.
- Wu, Z., Xiang, H., Kim, T., Chun, M. S., Lee, K. (2006) Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (1), 119-124.
- Wu, J., Ling, L., Ma, G., Wang, B. (2014) A comparative study of grafting steps on the preparation and properties of modified nanosilica for UV-curable coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, 11 (5), 717-725.
- Wu, J., Ma, G., Ling, L., Wang, B. (2016) Grafting of hyperbranched polymer onto the nanosilica surface and their effect on the properties of UV-curable coatings, *Polymer Bulletin*, 73 (3), 859-873.



Yan, Y. Y., Gao, N., Barthlott, W. (2011) Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 169 (2), 80-105.

Yong, W. Y. D., Zhang, Z., Cristobal, G., Chin, W. S. (2014) One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 460, 151-157.

Yuan, Y. ve Lee, T. R. (2013) Surface science techniques, *Springer Series in Surface Sciences*, 51 (1), 3-34.

Zhang, A., Xue, W., Chai, Z. (2012) Preparation of a macroporous silica-pyridine multidentate material and its adsorption behavior for some typical elements, *AIChE Journal*, 58 (11), 3517-3525.

**http-1:** <https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf> (Erişim tarihi: 04.03.2020)

**http-2:** <https://chem.libretexts.org/link?1502> (Erişim tarihi: 04.03.2020)

**http-3:** <https://helpiks.org/9-38574.html> (Erişim tarihi: 04.03.2020)

**http-4:** [https://krayden.com/pdf/xia\\_silane\\_chemistry.pdf](https://krayden.com/pdf/xia_silane_chemistry.pdf) (Erişim tarihi: 04.03.2020)

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı, Soyadı:** Müge YERMEYDAN

**Doğum Tarihi:** 02.05.1993

**İletişim:** mugeyermeydan@gmail.com



### Eğitim Durumu

**Lisans:** Anadolu Üniversitesi - Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (%30 İngilizce)

**Bildiği Yabancı Diller:** İngilizce