



## Removal of Thioflavin T and Co(II) ions from aqueous solution using GO and GO-EDTA; adsorption parameters and mechanism

Eda Gökırmak Söğüt<sup>ID</sup>, Metin Çelebi\*<sup>ID</sup>

Van Security Vocational School, Van Yüzüncü Yıl University, 65080, Van, Türkiye

### Highlights:

- An effective adsorption material due to its rich adsorption sites
- Very high adsorption capacity [ $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )]
- Too much interaction between the active ends of the adsorbents and the pollutants present

### Keywords:

- Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) functional GO
- Thioflavin T dye
- Co (II) ions
- Nonlinear isotherms
- Kinetic
- Mechanism

### Article Info:

Research Article  
Received: 22.03.2022  
Accepted: 26.02.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1091585

### Correspondence:

Author: Metin Çelebi  
e-mail:  
metincelebi@yyu.edu.tr  
phone: +90 432 225 1701

### Graphical/Tabular Abstract

Graphene oxide synthesized by Hummer method was functionalized with EDTA. Its efficiency in adsorption of TFT and Co (II) from aqueous solution was investigated and the possible adsorption mechanism is presented in Figure A.

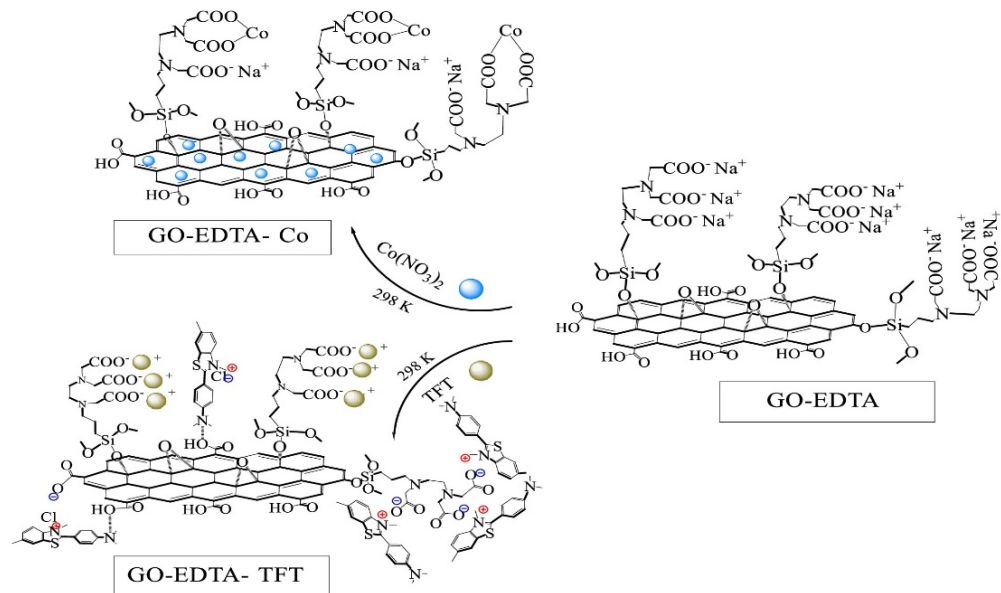


Figure A. Schematic representation of TFFT and Co (II) ions on the GO-EDTA surface

**Purpose:** In this study, the efficiency of GO samples functionalized with EDTA on the removal of Thioflavin T dye and Co (II) ions from aqueous solutions was investigated. Optimum parameters for adsorption suitability were determined. It was aimed to elucidate the adsorption mechanism of these nano adsorbents with highly active surfaces.

**Theory and Methods:** GO was synthesized using the Hummer method and the surface was further functionalized with EDTA. A characterization was carried out, optimal conditions were determined at pH, equilibrium time and different concentration ranges. The obtained data were applied to nonlinear isotherm models and kinetic models. In addition, the effect of the presence of different salts on adsorption and desorption studies were carried out. The results were evaluated to develop a possible adsorption mechanism.

**Results:** The appearance of new -NH bands by FTIR analysis supported the accuracy of the EDTA and GO surface functionalization method. It is better explained by the Langmuir isotherm model and has a fairly high adsorption capacity. Both TFFT and Co (II) kinetic data fit the PSO kinetic model. It was suggested that the benzene rings in the TFFT dye molecule and the benzene rings in the GO and GO-EDTA structure interact with  $\pi$ - $\pi$ . In addition, there is a possible H bond interaction and electrostatic interaction between the active end pollutants and the adsorbent present.

**Conclusion:** As a result, it has been observed that GO and GO-EDTA samples are highly effective adsorbents and have high reusability to remove TFFT and Co (II) impurities from an aqueous solution.



## GO ve GO-EDTA kullanılarak sulu çözeltiden Thioflavin T ve Co(II) iyonlarının uzaklaştırılması; adsorpsiyon parametrelerinin araştırılması

Eda Gökırmak Söğüt<sup>1D</sup>, Metin Çelebi\*<sup>1D</sup>

Van Güvenlik Meslek Yüksekokulu, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 65080, Van, Türkiye

### Ö N E Ç I K A N L A R

- Zengin adsorpsiyon bölgeleri sayesinde etkili bir adsorpsiyon malzemesi
- Çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi [ $q_m$  ( $mg\ g^{-1}$ )]
- Adsorbanların aktif uçları ile mevcut kirlenmeler arasında çok fazla etkileşim

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 22.03.2022

Kabul: 06.02.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1091585

### Anahtar Kelimeler:

Grafen Oksit (GO),  
N-[(3-Trimetoksisisilil)  
propil]etilendiamin triasetik  
asit trisodyum (EDTA),  
Thioflavin T,  
Co(II), Adsorpsiyon

### ÖZ

Boyalar ve ağır metaller, çevre sorunlarına yol açan tipik kirlenmelerdir. Bu çalışmada, adsorbent olarak kullanılan GO ve GO-EDTA'nın optimum koşullarda sulu çözeltiden Thioflavin T (TFT) ve Co(II) metal iyonu giderimindeki etkinliği araştırıldı. DR-UV/VIS, Raman spektrumları, FTIR ile karakterize edildi ve sıfır yük noktaları (pHpzc) pH drift metodu kullanılarak belirlendi. İzoterm modellerinden Langmuir izoterm modelini takip eden adsorpsiyon işleminin maksimum adsorplama kapasiteleri ( $q_m$ ) GO ve GO-EDTA üzerine sırasıyla; TFT boyası için  $389,3178\ mg\ g^{-1}$  ve  $1009,5300\ mg\ g^{-1}$ , Co(II) iyonu için  $736,9153\ mg\ g^{-1}$  ve  $1304,3525\ mg\ g^{-1}$ 'dir (pH=7, t=150 min, 298 K). Kinetik veriler yalancı ikinci derece modeline oldukça iyi uymaktadır. Desorpsiyon grafiğinde, TFT boya desorpsiyonu oldukça verimli gözlemlenirken, Co(II) iyonunun desorpsiyonundaki düşüşün nedeni EDTA yapısında bulunan -COONa uçlarında iyon değişimi neticesinde oluşan bağ kuvvetli oluşu olarak değerlendirildi. Adsorpsiyon mekanizmasında genel olarak GO ve GO-EDTA yapısındaki benzen halkaları ile  $\pi-\pi$  etkileşimlerinin, yapı üzerindeki fonksiyonel gruplar ile hidrojen bağının ve karboksilik asit uçlarında iyon değişimi sonucu oluşan elektrostatik etkileşimlerin etkili olduğu varsayılmıştır. Sonuç olarak, GO ve GO-EDTA nanomalzemeleri sulu çözeltiden organik ve inorganik kirlenmelerin uzaklaştırılması için geleneksel adsorbanların yerine, gelişmiş adsorbanlar olarak etkin bir şekilde kullanılabilirliği gösterildi.

## Removal of Thioflavin T and Co(II) ions from aqueous solution using GO and GO-EDTA; adsorption parameters and mechanism

### H I G H L I G H T S

- An effective adsorption material due to its rich adsorption sites
- Very high adsorption capacity [ $q_m$  ( $mg\ g^{-1}$ )]
- Too much interaction between the active ends of the adsorbents and the pollutants present

### Article Info

Research Article

Received: 22.03.2022

Accepted: 26.02.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1091585

### Keywords:

Graphene Oxide (GO),  
N-[(3-trimethoxysilyl)  
propyl]ethylenediamine  
triacetic acid trisodium  
(EDTA),  
Thioflavin T,  
Co(II), Adsorption

### ABSTRACT

Dyes and heavy metals are typical pollutants causing environmental problems. In this study, the efficiency of GO and GO-EDTA used as adsorbents for Thioflavin T (TFT) and Co(II) metal ion removal from aqueous solution under optimum conditions was investigated. GO-EDTA was characterized by DR-UV/VIS, Raman spectra, FTIR and zero charge points (pHpzc) were determined using pH drift method. The maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) of the adsorption process according to the Langmuir isotherm model, one of the isotherm models, refer to GO or GO-EDTA; It is  $389.3178\ mg\ g^{-1}$  and  $1009.5300\ mg\ g^{-1}$  for TFT dye,  $736.9153\ mg\ g^{-1}$  and  $1304.3525\ mg\ g^{-1}$  for Co(II) ion (pH=7, t= 150 min, 298 K). The kinetic data fit the pseudo-second order model quite well. In the desorption graph, TFT dye desorption was observed to be quite efficient, while the reason for the decrease in the desorption of Co(II) ion was considered to be the strong bond formed as a result of ion exchange at the -COONa end in the EDTA structure. It was supposed that  $\pi-\pi$  interactions with benzene rings in GO and GO-EDTA structure, hydrogen bonding with functional groups on the structure and electrostatic interactions as a result of ion exchange at the carboxylic acid ends were generally effective in the adsorption mechanism. In conclusion, it was shown that GO and GO-EDTA nanomaterials can be effectively used as advanced adsorbents instead of traditional adsorbents for the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution.

## 1. Giriş (Introduction)

Gezegendeki yaşam çeşitli doğal kaynaklara ve doğal kaynak sularına bağlıdır. Dünya nüfusunun artması suya olan ihtiyacı daha da arttırmaktadır [1]. Sürdürülebilir yönetim ve su politikasında gerekli önlemler alınmazsa, gelecek nesiller su kaynaklarının yokluğunun olumsuz etkileriyle karşı karşıya kalacaktır. Sentetik boyalar teknolojinin birçok alanında yoğun olarak kullanılmaktadır. Kullanılan çoğu sentetik boya toksiktir [2], metal kaplama tesisleri, madencilik faaliyetleri vb. tarafından üretilenler gibi birçok endüstriyel atık suda ağır metal kirliliği meydana gelmektedir. Bu metaller çevredeki organik yapılarla kompleksler oluşturarak biyotadaki hareketliliklerini artırır ve toksik etkiler gösterir [3]. Sulu çözeltilerden çeşitli boyaları ve metalleri uzaklaştırmak için çöktürme, ters ozmoz, iyon değişimi, membran elektrolizi ve adsorpsiyon gibi çok sayıda yöntemler kullanılmaktadır [4]. Bu yöntemlerden adsorpsiyon; ucuz olması, proses esnekliğine sahip olması gibi avantajları nedeniyle oldukça yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Günümüzde gelişen teknoloji ile oldukça geniş yüzey alanlarına sahip olduğu bilinen ve adsorpsiyonda yüksek etkinliğe sahip birçok adsorbent tasarlanmıştır [5-6]. Geniş bir literatür alanına sahip olan adsorbentlerin tek amacı etkin verimlilik ve ekonomik kazanç sağlamaktır. Malzeme bilimi temiz çevre hedefini gerçekleştirmede hayati bir rol oynamaktadır ve özellikle nanomalzeme üretimi ve kullanımı üzerine çalışmalar son yıllarda oldukça artmıştır [7]. Bu malzemeler arasında karbon siyahı, karbon nanotüpler (CNT'ler), karbon nanofiberler ve grafen gibi karbon bazlı nanomalzemeler başta gelmektedir. Karbon ailesi nanomalzemeler yüksek gözenekli oluşları ve adsorbat ile elektrostatik etkileşimleri nedeniyle muazzam adsorpsiyon kapasiteleri ile bilinirler. Bu gelişmiş karbon nanomalzemeler enerji toplama ve depolama, algılama, kataliz, transistörler ve kirlilik önleme gibi çeşitli önemli uygulamalarda geniş çapta kullanılmışlardır [8].

Grafen bazlı nano-adsorbanlar, nano ölçekli boyutları, yüksek yüzey alanları,  $\pi$ - $\pi$  istifleme yoluyla etkileşime girme yetenekleri, hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimleri nedeniyle kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için mükemmel gelişmiş malzemelerdir [7]. Ancak, atık suyun dekontaminasyonu için grafenoksit'in (GO) doğrudan uygulanmasının birkaç dezavantajı vardır. GO, adsorpsiyon verimliliğini azaltabilecek güçlü düzlemler arası etkileşimleri nedeniyle katman tabakalaşma eğilimindedir. Ayrıca, GO üzerindeki fonksiyonel grupların miktarı nispeten sınırlıdır. Bu da kirleticileri atık sudan etkin bir şekilde uzaklaştırmak için yeterli değildir. Kirleticilerle koordineli olarak GO'nun oksijen içeren fonksiyonel grupları çok kararlı değildir. Bu sebeple, azot bazlı fonksiyonel gruplar içeren adsorbanın yalnız elektron çifti sağlayarak kirleticilerle daha güçlü koordinasyon yeteneği sergileyebildiği ortaya konulmuştur [9-11]. Son zamanlarda, fonksiyonelleştirilmiş grafen oksitinin, zengin adsorpsiyon bölgeleri nedeniyle etkili bir adsorpsiyon malzemesi olduğu kanıtlanmıştır. Özellikle metal iyonları ile stabil şelatlar oluşturmada etkili olduğu bilinen Etilen-diamintetraasetik asit (EDTA) gibi yapılar bu bileşiklerin işlevselleştirilmesi için kullanılmakta ve bol miktarda bağlanma yeri sağlamaktadır. Bu prensibe dayalı olarak, EDTA'lı grafen adsorbanları boyalara ve ağır metallere karşı yüksek adsorpsiyon verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi ile üstünlük sağlayabilecekleri belirtilmiştir [12-13].

TFT, tekstil endüstrisinde poliakrilonitril elyafları boyamak için geniş çapta kullanılan metin boyalarının en önemli grubu olan katyonik metin boyalarıdır. Kobalt iyonları; şarj edilebilir pillerde, askeri, stratejik ve önemli endüstriyel uygulamalarda katı yakıt tüketimi, egzoz emisyonları, evsel atıklar, madencilik ve kontrolsüz sanayileşme gibi birçok endüstrinin atık sularında oldukça fazla bulunur. Bu çalışmada GO ve EDTA fonksiyonel GO (GO-EDTA)

yapılarının sulu çözeltilerden boya (TFT) ve metal iyonu (Co(II)) adsorpsiyonu çalışıldı. GO ve EDTA fonksiyonel GO yapılarının karakterizasyonunda (DR-UV/VİS ve Raman spektrumu ve Fourier dönüştürülmüş kızılötesi (FTIR)) spektrofotometreleri kullanıldı. Sulu çözeltilerden hem metal iyonlarının hem de organik boyanın adsorpsiyonu ve adsorpsiyon performansı üzerindeki çeşitli çevresel parametrelerin etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleri ile sistematik olarak incelendi. Adsorpsiyon doğası hakkında bilgi edinmek için izoterm modelleri ve kinetik veriler sunuldu. Son olarak çalışmada kullanılan katı destek malzemelerinin metal iyonu ve boya adsorpsiyonu için olası mekanizma önerildi.

## 2. Materyal ve Metot (Materials and Methods)

### 2.1. GO ve GO-EDTA Sentezi (Synthesis of GO and GO-EDTA adsorbent)

*Grafen oksit (GO) sentezi:* Grafen oksit sentezinde en fazla tercih edilen kimyasal teknik olan Hummer Metodu kullanıldı. Bu metoda göre 5 g grafit 115 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) ve 2,5 g NaNO<sub>3</sub> buz banyosunda sıcaklık 20 °C'yi geçmeden 30 min karıştırıldı. Hazırlanan karışım 24 saat buz banyosunda bekletildi. Daha sonra bu karışıma 15 g KMnO<sub>4</sub> porsiyonlar halinde 30 min da eklendikten sonra 1 h karıştırıldı. Sıcaklık 45 °C'ye getirilip 1 saat daha karıştırıldı. Bu sürenin sonunda 230 mL destile su eklendi ve hızlı bir şekilde 15 min karıştırıldı. 230 mL destile su daha ilave edilerek 45 °C'de 30 min karıştırıldıktan sonra 600 mL destile su ve 150 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (9%) eklenerek 1 saat daha karıştırıldı ve katı ürün filtre edilerek destile su ile hazırlanmış HCl (5%) çözeltisi ile yıkanıp 50 °C de vakum altında kurutuldu [14].

*EDTA fonksiyonel grafen oksit (GO-EDTA) sentezi:* 1,0 g grafen oksit 60 mL metanol içerisine alındı daha sonra bu çözeltilere 1,0 mL N-[(3-Trimetoksisisil)propil]etilendiamin triasetik asit trisodyum tuzu (4,63 mmol; EDTA) eklendi ve 80° sıcaklığa getirilmiş yağ banyosu içerisinde 24 saat boyunca geri soğutucu altında reflaks edildi. Bu sürenin sonunda çözelti içerisindeki katı kısım filtrasyon-dekantasyon işlemleri ile izole edilerek önce ultra saf su (30 mL H<sub>2</sub>O) ve ardından 3x20 mL metanol ile yıkandı ve vakumlu etüv içerisinde 60 °C'de 10<sup>-1</sup> Torr vakum altında 5 saat kurutuldu [15]. Sentez mekanizması Şekil 1'de sunuldu.

### 2.2. Örnek Karakterizasyonu (Sample characterization)

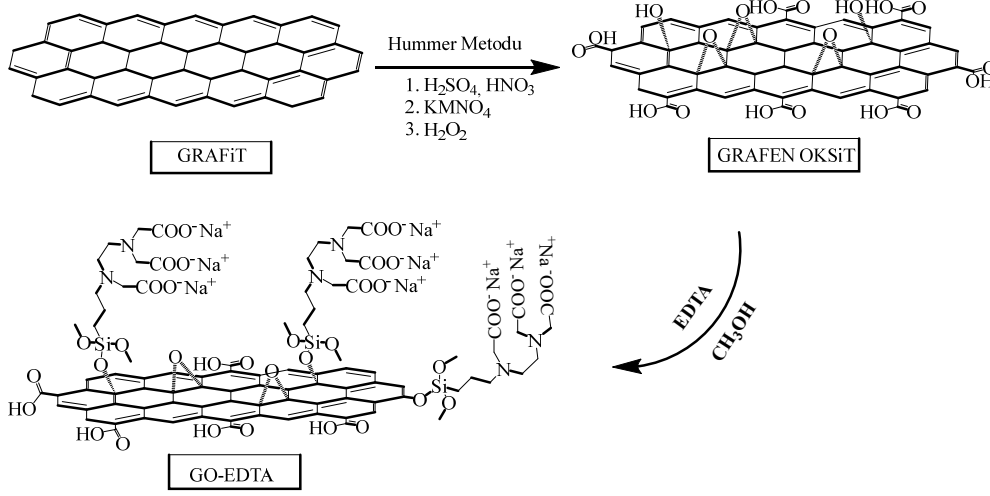
Grafen oksit, DR-UV/VİS (Shimadzu UV-3600 spektrofotometre) ve Raman spektrumları (Renishaw In Via Reflex Raman Mikroskopi Sistemi) ile analiz edildi. Ek olarak, GO ve GO-EDTA yapılarının FTIR spektrumları, 4000 ve 400 cm<sup>-1</sup> arasında Bio-Rad-Win-IR spektrofotometresinde KBr diskleri oluşturularak alındı. Ayrıca, GO ve GO-EDTA örneklerinin sıfır yük noktaları (pHpzc) pH drift metodu kullanılarak belirlendi [16].

### 2.3. TFT Boya ve Co(II) İyon Çözeltisinin Hazırlanması (Preparation of TFT and Co(II) ions as Adsorbate)

TFT (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>S, Sigma-Aldrich, Şekil 2'de sunuldu) ve Kobalt (II) nitrat heksahidrat (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) stok çözeltileri destile su kullanılarak hazırlandı. Deneysel çalışmalarda bu stok çözeltilerde alınan örnekler 10-250 mg L<sup>-1</sup> aralığında farklı konsantrasyonlara seyreltildi.

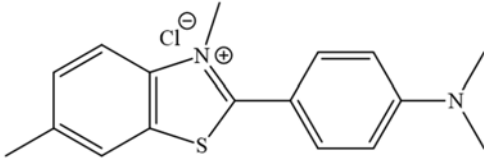
### 2.4. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Numunelerin adsorpsiyon yapısı; değişen temas süreleri (5-240 min), konsantrasyon ve pH (2-10) değişiminin etkileri araştırıldı. pH'ın etkisi damla damla 0,1 M NaOH (Sigma-Aldrich) veya 0,1 M HCl (%37, Sigma-Aldrich) solüsyonu eklenerek incelendi. Deneyler, 10



**Şekil 1.** Grafen oksit (GO) ve EDTA fonksiyonel Grafen oksitin (GO-EDTA) sentezi  
(Synthesis of graphene oxide (GO) and EDTA functional Graphene oxide (GO-EDTA))

mg adsorban ve 10 mL farklı adsorban konsantrasyonları içeren 20 mL'lik cam şişeler kullanılarak kontrollü sıcaklıkta (298 K) bir termal çalkalayıcı üzerinde gerçekleştirildi. Son aşamada, adsorbanlar santrifüj edilerek uzaklaştırıldı (Scientific ICE-3000 series). Kalan TFT boya çözeltisinin absorban değerleri UV-vis spektrofotometrisi (Model Hitachi-2800) kullanılarak ölçülürken, Co(II) iyonlarının konsantrasyonu bir AAS (Atomic Absorption Spectroscopy, Thermo Scientific ICE-3000 series) kullanılarak belirlendi. Adsorpsiyon numunelerinde bulunan boya miktarını belirlemek için boya konsantrasyonunun kalibrasyon eğrisi ve absorbanı belirlendi. TFT boya solüsyonunun absorbanı, Shimadzu UV-1800 Spektrofotometresinde 418 nm dalga boyunda ölçüldü. Adsorpsiyon verilerinin analizinde, uzaklaştırma yüzdesi (% Adsorpsiyon) Eş. 1'e göre hesaplandı.



**Şekil 2.** TFT boyasının kimyasal yapısı  
(Chemical structure of TFT dye)

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Dengede adsorpsiyon değeri.  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>). Eş. 2'ye göre hesaplandı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Burada,  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) adsorbent dengesindeki adsorplama kapasitesini  $C_0$  ve  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) başlangıç final derişimlerini,  $V$  (L) çözelti hacmini,  $m$  (g) adsorbent kütesini ifade eder.

Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) (Eş. 3) ve ki-kare ( $\chi^2$ ) (Eş. 4) hesaplandı ve deneysel ( $q_e, exp$ ) ve teorik ( $q_e, calc$ ) veriler arasındaki varyans ölçüldü ve uygun izoterm modeli seçildi.

$$R^2 = \frac{\sum(q_m - \bar{q}_e)^2}{\sum(q_m - \bar{q}_e)^2 + \sum(q_m - q_e)^2} \quad (3)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (4)$$

İzoterm, sıvı fazdaki denge adsorbat konsantrasyonları ile belirli bir sıcaklıkta katı fazdaki denge adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eder. Tablo 1'de izoterm modelleri ve eşitlikler sunuldu. Her koşul altında maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için, deneysel verileri analiz etmek için Langmuir modeli kullanıldı. Langmuir modeli, adsorbe edilen moleküller (boyalar ve ağır metaller) arasında hiçbir etkileşim olmaksızın tek tip bir yüzey üzerinde tek tabakalı bir adsorpsiyon sürecini içerir [17]. Boyutsuz ayırma ( $R_L$ ) faktörünün, belirlenmesi Langmuir izotermi ile ilgili önemli özelliklerin yorumlanması hakkında bilgi verir ve bu değerler adsorpsiyonun elverişlilik durumu hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar.  $0 < R_L < 1$  ise adsorpsiyon uygundur;  $R_L = 1$  ise linear;  $R_L = 0$  ise tersinmez ve ( $R_L > 1$ ) ise elverişsizdir [18].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Freundlich modeli, fiziksel anlamı olmayan ampirik bir denklem olarak kabul edilmiştir. Yayınlanmış birçok makalede, heterojen yüzeyler üzerinde çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eder [19]. DR modeli, Polanyi'nin teorisine ve adsorbantaki gözeneklerin dağılımının Gauss enerji dağılımını takip ettiği varsayımına göre geliştirilmiştir.

$$E = (2k)^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Eş. 6'dan elde edilen  $E$  değeri, adsorpsiyonun fiziksel proses ( $E < 8$  kJ mol<sup>-1</sup>) veya kimyasal proses ( $8 < E < 16$  kJ mol<sup>-1</sup>) tarafından baskın olup olmadığını belirlemek için sıklıkla uygulanır [20]. Sips izotermi, heterojen sistemlerde adsorpsiyonun tahmin edilmesi ve Freundlich izotermiyle bağlantılı yükselen adsorbat konsantrasyonunun sınırlandırılmasının üstesinden gelinmesi için çıkarılan Langmuir ve Freundlich modellerinin birleşik bir şeklidir. Düşük adsorbat konsantrasyonlarında, Freundlich izotermine indirgenir; yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine benzer bir şekilde tek tabakalı bir adsorpsiyon öngörür. Bu nedenle, Sips izotermi sadece tek tabakalı adsorpsiyon sistemlerini tanımlamak için kullanılacaktır [21]. Adsorpsiyon hızının tahmin edilmesi muhtemelen adsorpsiyon sistem tasarımında en önemli faktörlerdir.

Boya ve metal iyonunun uzaklaştırılmasında kinetik verileri karakterize etmek için Tablo 2'de sunulan yalancı birinci derece (PFO), yalancı ikinci derece (PSO), Partikül içi difüzyon ve Boyd modelleri kullanıldı. Bu veriler, adsorpsiyon hızını, mekanizmasını ve hız sınırlayıcı adımları tahmin edebilmede gerekli parametrelerdir [22].

### 3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

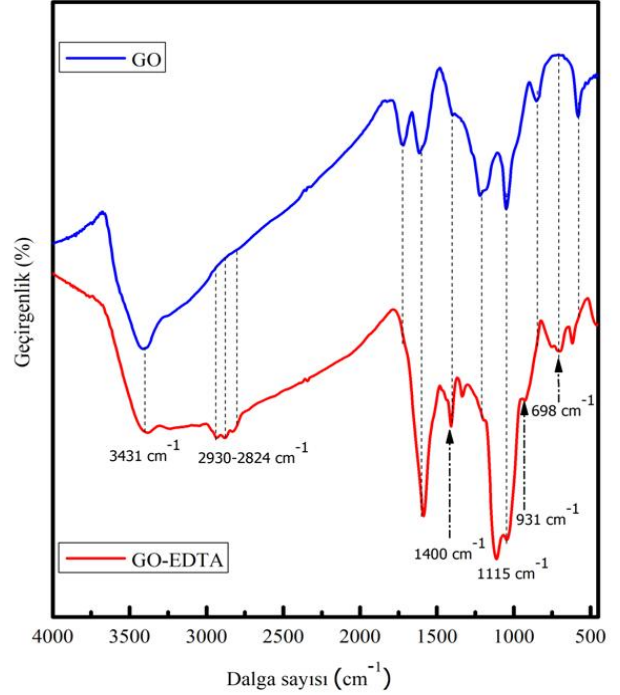
#### 3.1. GO ve GO-EDTA'nın Karakterizasyonu (Characterization of GO and GO-EDTA)

Grafen oksit Hummer metoduna göre grafitten çıkılarak elde edildi. Şekil 3'te GO'nun alınmış olan DR-UV/VİS ve Raman spektrumu verilmektedir. GO için 232 ve 306 nm'de sırasıyla aromatik C-C halkasının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi ile C=O bağının  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi görülmektedir [23]. GO için 2500-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmış Raman spektrumunda karakteristik D ve G bantları sırasıyla 1330 ve 1580  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür [24].

EDTA ligandı GO yüzeyine metanol içerisinde geri soğutucu altında reflaks yöntemiyle dekore edildi. GO yüzeyinin EDTA ile fonksiyonelleştirilmesinin irdelenmesi amacıyla FTIR analizleri de GO ve GO-EDTA malzemelerinden gerçekleştirildi. Şekil 4 içerisinde her iki malzemeye ait karşılaştırmalı FTIR spektrumları birlikte verilmektedir. GO'ya ait -OH titreşim bandı 3452-3344  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C=O kuvvetli titreşim bandı 1723-1708  $\text{cm}^{-1}$  de, C=C titreşim bandı 1616-1577  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C-O (epoksi) titreşim bandları 1058- 853  $\text{cm}^{-1}$ 'de beklediği üzere görüldü. GO-EDTA'ya ait -OH/-NH titreşim bandı 3431-3217  $\text{cm}^{-1}$ 'de, GO yapısında görülmeyen ve GO-EDTA'ya ait yeni C-NR<sub>2</sub> titreşim bandları 2930-2824  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C=O titreşim bandı 1697  $\text{cm}^{-1}$ 'de daha zayıf olarak gözlemlendi. C-O (epoksi) kuvvetli titreşim bandı 1115  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve Si-O-C 1045-931  $\text{cm}^{-1}$ 'de beklediği üzere görüldü. GO'ya ait spektrumda görünmeyen 698  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen yeni band Si-OH bandına atfedildi. C=O titreşim bandının GO-EDTA yapısında çok zayıf şekilde görülmesi ve Si-O-C ve Si-OH titreşim bandlarının yeni görülmesi GO yapısının yüzeyinin N-[(3-Trimetoksisilil)propil]etilendiamin triasetik asit trisodyum ile fonksiyonelleştirildiğini göstermektedir [25].

GO-EDTA/TFT ve GO-EDTA/Co yapılarına ait adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verildi (Şekil 5'de). GO-EDTA yapısına ait 3431  $\text{cm}^{-1}$ 'deki -OH titreşim bandının kaybolduğu -NH titreşim bandlarının 3020-3057  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaydığı, GO-EDTA'ya ait 2930-2824  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C-NR<sub>2</sub> titreşim bandlarının 2866-2700  $\text{cm}^{-1}$ 'de yayvanlaştığı görüldü. Yapıya ait zayıf gözlenen C=O

titreşim bandı 1716  $\text{cm}^{-1}$ 'de daha kuvvetli olarak gözlemlendi. 1045-931  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen Si-O-C ve 698  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen Si-OH bandlarının da zayıfladığı görülmektedir. Adsorpsiyon neticesinde GO-EDTA yüzeyindeki benzer pik değişimleri, TFT ve Co yapılarının benzer etkileşimlerle yüzeye tutunduğunu göstermektedir.

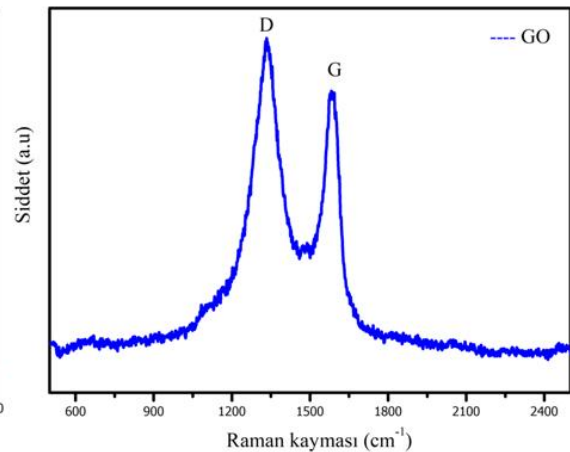
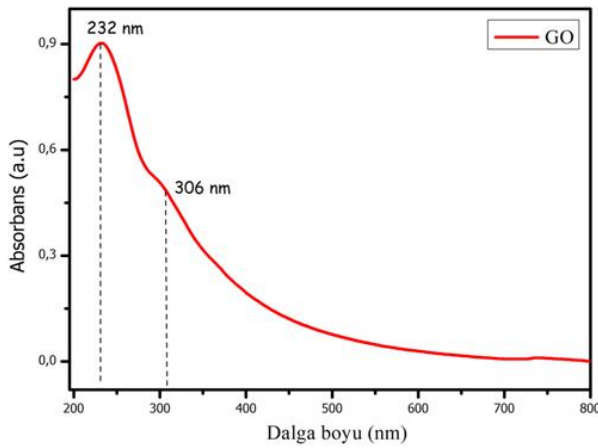


Şekil 4. GO ve GO-EDTA yapılarına ait FTIR spektrumları (FTIR spectrum of GO and GO-EDTA structures)

#### 3.2. Adsorpsiyon Sonuçları (Adsorption Results)

##### 3.2.1. Temas süresinin kaldırma verimliliğine etkisi (Effect of contact time on the removal efficiency)

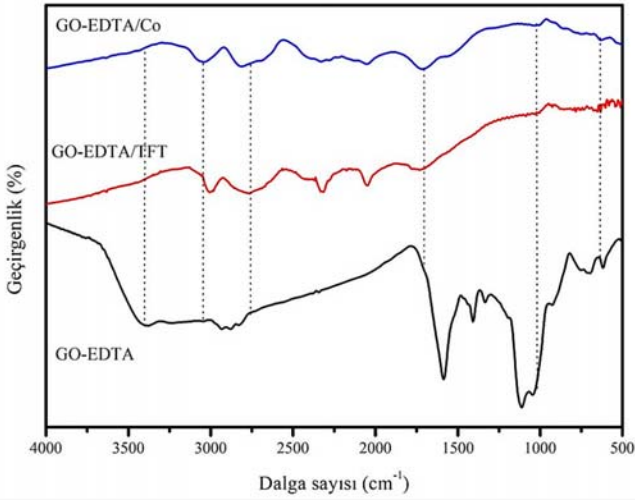
Şekil 6 incelendiğinde GO-EDTA örneği üzerine TFT boyasının ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonu ilk 25 min'da hızla artar ve 30 min'de neredeyse dengeye ulaşır. GO örneği üzerine adsorpsiyonda ise ilk 25 min'de hızlanır sonra yavaşlar ve yaklaşık 125 min'de dengeye ulaşmaya başlar. Boya ve metal iyonlarının farklı sürelerde dengeye



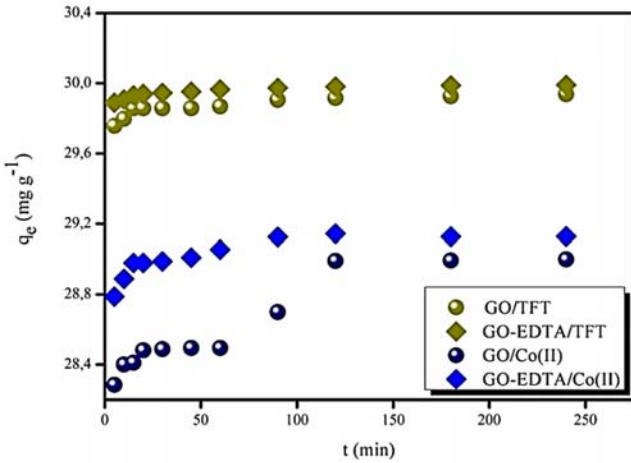
Şekil 3. Grafen Oksitin DR-UV/VİS ve Raman spektrumu (DR-UV/VIS and Raman spectrum of Graphene Oxide)



ulaşmaları göz önüne alınarak tam dengeye gelme süresi için hem GO hemde GO-EDTA çalışmalarında adsorplama süresi 150 min olarak kararlaştırılmıştır.



**Şekil 5.** GO-EDTA/TFT ve GO-EDTA/Co(II) yapılarına ait FTIR spektrumları (FTIR spectrum of GO-EDTA/TFT and GO-EDTA/Co(II) structures)



**Şekil 6.** GO ve GO-EDTA üzerine TFT ve Co(II) iyonu adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (The effect of contact time on TFT and Co(II) ion adsorption on GO and GO-EDTA)

### 3.2.2. pH'nin etkisi (Effect of pH)

Sıfır yük noktasının ( $pH_{PZC}$ ) üzerindeki pH değerlerinde GO ve GO-EDTA örneklerinin yüzeyi negatif yüklüdür ve bu değerler pH drift yöntemi ile ölçülmüştür [26]. Şekil 7 a'da GO ve GO-EDTA örnekleri oldukça geniş bir pH aralığında ( $pH=2-12$ ) negatif yüklü yüzey sunmaktadır. GO'nun geniş bir pH aralığı boyunca, tipik olarak 2-11 arasında negatif yüklü kaldığı bildirilmiştir [27–30]. Bununla birlikte pH arttıkça denge, ayrılmış karboksilat anyonu lehine değiştiğinden GO daha negatif yüklü hale gelir ve katyonik boyalar ve ağır metal iyonları için daha yüksek bir uzaklaştırma verimliliği ile sonuçlanır [31]. Bu bilgiler ışığında, TFT boya ve Co(II) iyonlarının GO ve GO-EDTA üzerine % adsorpsiyonun pH'ya bağlı değişimi incelendi ve Şekil 7 (b) ve (c)'de sunuldu. Şekil 7(b) incelendiğinde GO ve GO-EDTA üzerine TFT boya adsorpsiyonu için pH aralığı sınırlıdır.  $pH < 4$  ve  $pH > 8$  aralığında UV spektrofotometresinde ölçüm alınamamıştır. Hack ve ark., 2015 yılında sundukları çalışmada; düşük pH'larda TFT

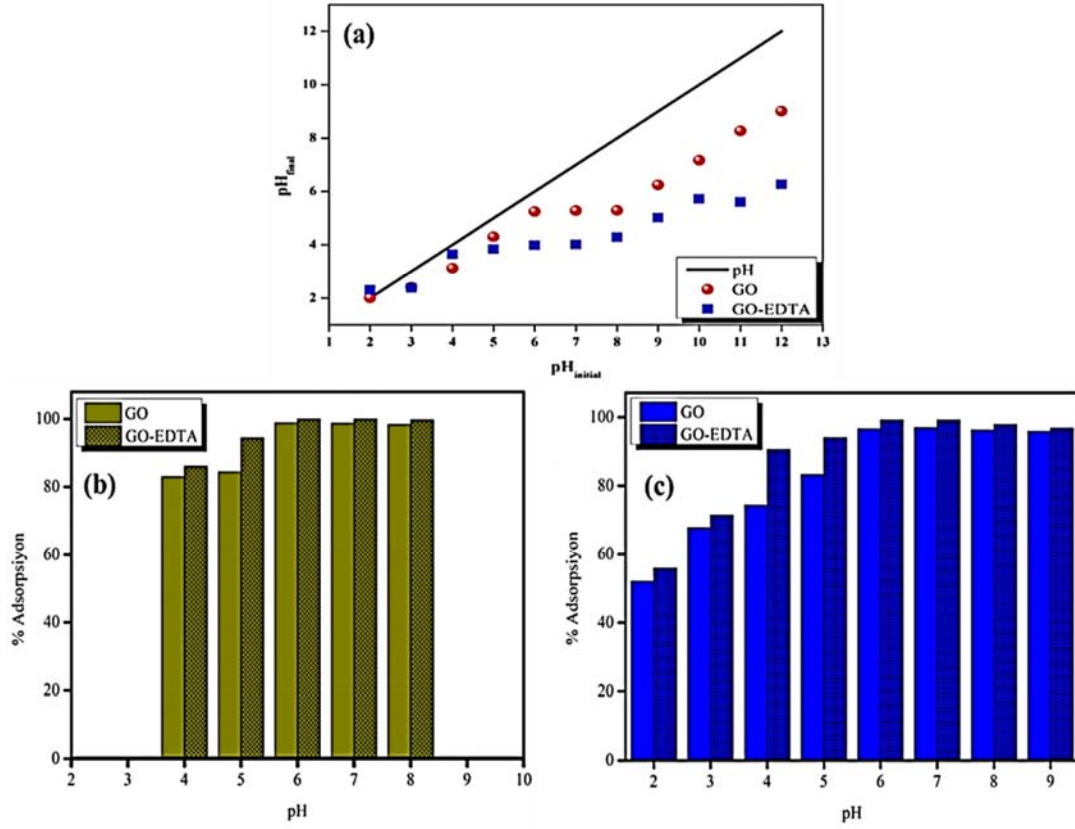
sinyalinde ani bir "ya hep ya hiç" düşüşüne neden olurken, alkali çözeltilerde TFT sinyali zaman içinde kademeli olarak azaldığını bulmuşlardır. Buna sebep asidik pH'ta dimetilamino grubunun nitrojen atomunun protonasyonu ve bazik pH'da TFT hidrosilasyonu olabilir [32]. Co(II) iyonlarının GO ve GO-EDTA üzerine adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (Şekil 7(c)) incelendiğinde  $pH=2-5$  aralığında arttığını ve  $pH=5-8$  aralığında sabit kaldığını göstermiştir. Bu eğilim daha düşük bir pH'ta GO ve GO-EDTA'nın yüzey aktif bölgelerinde sulu  $H^+$  iyonları ve metal iyonları arasındaki rekabetçi adsorpsiyon ile açıklanmaktadır. Ancak artan pH ile olumlu adsorpsiyon gözlenmiştir. Daha yüksek pH'da ( $> 7.0$ ) Co(II) iyonu hidratlı kompleksler oluşturarak çöker. Bu nedenle, daha yüksek pH seviyelerinde incelemeler yapılmamıştır [33, 34]. Dolayısıyla, pH grafiklerinden yola çıkarak etkili TFT boya (%99,80-99,97) ve Co(II) iyonları (% 96,91-97,16) gideriminde optimum koşul olarak  $pH \sim 7$  olarak belirlenmiştir.

### 3.2.3. Farklı iyonların etkisi (Effect of various ions)

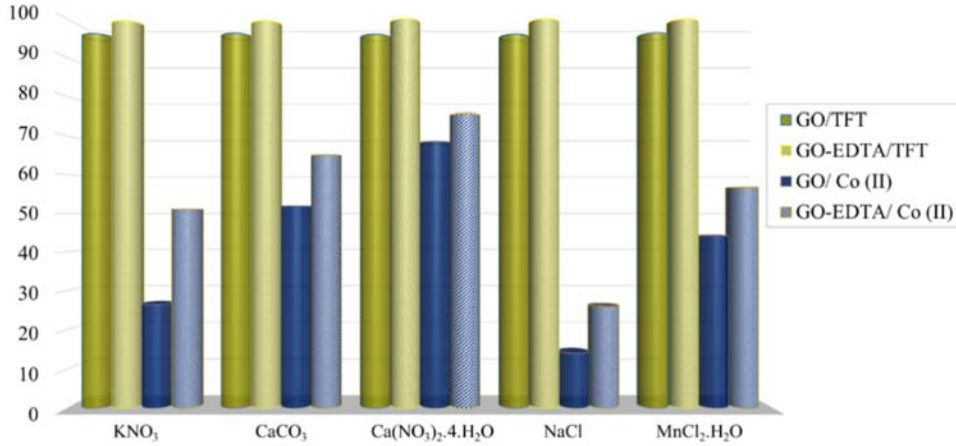
Atık su genellikle belirli miktarlarda inorganik kirleticileri de içerir. Atık sudaki inorganik tuz iyonlarının varlığı, adsorpsiyonu azaltarak veya artırarak adsorpsiyon davranışını etkiler [35]. Bu nedenle, pratik su arıtma uygulamalarında birlikte bulunan iyonların adsorpsiyon üzerindeki etkisini değerlendirmek için ( $C_i=0,3$  M)  $KNO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NaCl$  ve  $MnCl_2 \cdot H_2O$  gibi tuz iyonları seçilmiştir. Şekil 8'de sunulan grafik incelendiğinde eklenen tuzların TFT boya giderimine fazla bir etkisi gözlenmezken, Co(II) iyonu gideriminde olumsuz etki gözlenmiştir. Bu azalma, elektrostatik etkileşim nedeniyle çözeltideki katyonların rekabetinin etkili olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar ile, Co(II) iyonlarının GO ve GO-EDTA üzerine adsorpsiyonunda iyonik kuvvetlerin daha etkili olduğu söylenebilir [34, 36]. Bu özellik GO ve GO-EDTA'nın iyon değişim mekanizmasına uygunluğunu ve farklı iyonlarla çalışma ortamlarını desteklemektedir [37].

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermeleri (Adsorption Isotherms)

İzoterm modelleri, aynı koşullar altında bir birim kirletici kütle için çıkarmak için gerekli olan adsorban hacmi veya miktarı hakkında bilgi sunar. İki parametrelili Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve üç parametrelili Sips izotermeleri elde edilen denge verilerine uygulandı. Test edilen tüm modeller için çizilen grafikler Şekil 9'da ve hesaplanan izoterm parametreleri Tablo 1'de sunuldu. Denge verilerini en iyi tanımlayan model, en yüksek korelasyon katsayılarına ( $R^2$ ) ve sıfıra yakın ki-kareye ( $\chi^2$ ) dayalı olarak seçildi. Tablo 1'de elde edilen sonuçlar, Langmuir izoterm modelinin ( $R^2=0,9701-0,9971$ ;  $\chi^2=0,1154-0,5345$ ) en iyisi olduğunu ve ardından yakın bir performans sergileyen Sips izoterm modelinin ( $R^2=0,9698-0,9969$ ;  $\chi^2=0,1000-0,3826$ ) geldiğini ortaya koydu. Langmuir izotermi, tüm adsorpsiyon bölgelerinin aynı ve enerji olarak eşdeğer olduğunu, adsorpsiyonun homojen olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Boya moleküllü belirli bir bölgeyi daha fazla işgal etmediğinde, yapısal olarak homojen ve tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Moleküller arası kuvvetler mesafe ile hızla azalır ve sonuç olarak adsorbanın dış yüzeyinde adsorbatın tek katmanlı kaplamasının varlığı tahmin edilebilir [38]. Ayrıca, Langmuir modeli tarafından hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarı ( $q_{max}$ ) TFT için  $389,3178$   $mg\ g^{-1}$  (GO),  $1009,5300$   $mg\ g^{-1}$  (GO-EDTA) ve Co(II) iyonu için  $736,9153$   $mg\ g^{-1}$  (GO),  $1304,3525$   $mg\ g^{-1}$  (GO-EDTA) bu, deneysel veri  $q_{exp}$  değerlerine yakındır.  $R_L$  değerleri incelendiğinde adsorpsiyonun uygunluğu görülmektedir. Freundlich modeline ait  $1/n < 1$  değerleri adsorpsiyonun uygunluk seviyelerinin mükemmel olduğunu göstermektedir [39]. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyon işlemi sırasında enerjideki değişikliklere odaklanır. Düşük aktivasyon enerjisi ( $E_a < 40$   $kJ\ mol^{-1}$ ), fizisörpsiyon mekanizmasının ve difüzyon kontrollü işlemin özellikleridir. Tablo



Şekil 7. GO ve GO-EDTA örneklerine ait  $pH_{pzc}$  değerlerinin belirlenmesi (a), GO ve GO-EDTA üzerine TFT (b) ve Co(II) iyonu (c) adsorpsiyonuna pH'nın etkisi  
(Determination of  $pH_{pzc}$  values of GO and GO-EDTA, Effect of pH on the adsorption of TFT (b) and Co(II) ion (c) onto GO and GO-EDTA)

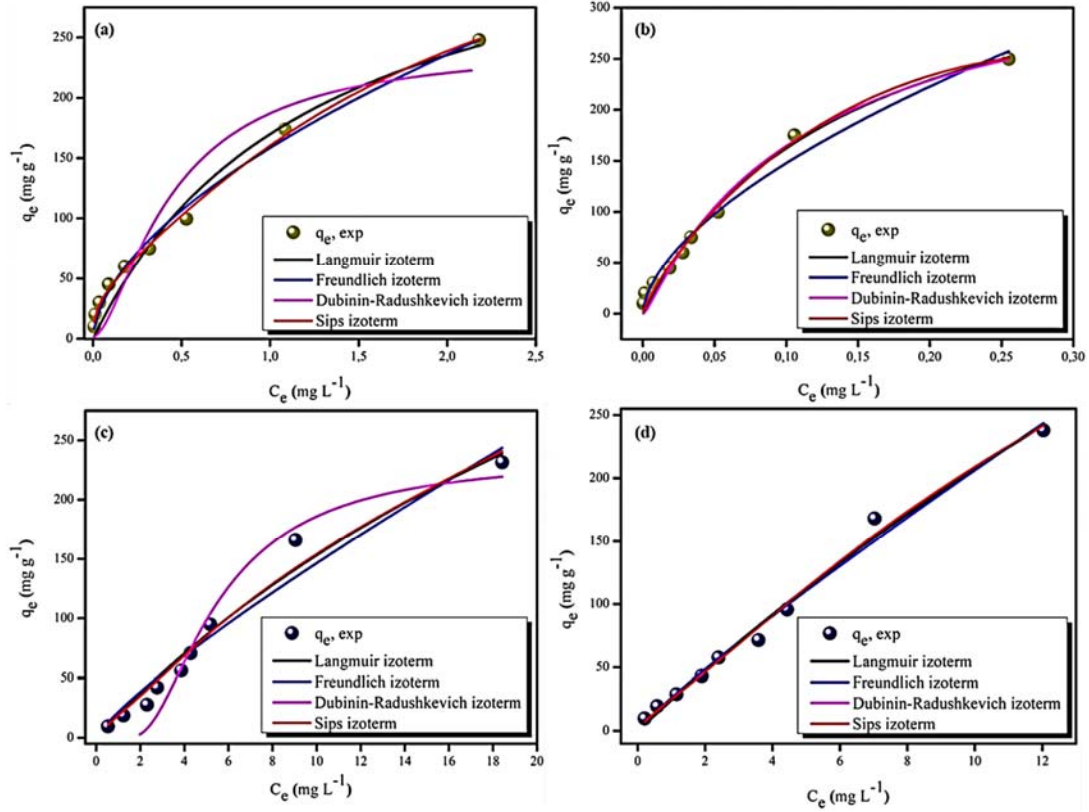


Şekil 8. GO ve GO-EDTA'nın adsorpsiyonuna yabancı iyon etkisi ( $C_i = 0,3$  M (yabancı iyon);  $C_i = 30$  mg L<sup>-1</sup> (boya/metal iyon); T = 298 K; pH= 7)  
(Foreign ion effect on the adsorption of GO and GO-EDTA ( $C_i = 0.3$  M (foreign ion);  $C_i = 30$  mg L<sup>-1</sup> (dye/metal ion); T = 298 K; pH= 7))

1'de, serbest enerji E (0,7046-2,2951) 8 kJ mol<sup>-1</sup>'den azdır, bu da adsorpsiyon işleminde fiziksel kuvvetlerin rol oynadığını gösterir. Yüksek adsorbat konsantrasyonlarında, Sips izoterm modeli, R<sup>2</sup> değeri ile de Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu desteklemektedir [40].

### 3.4. Adsorpsiyon Kinetiği (Adsorption Kinetics)

Adsorpsiyon kinetiği, GO ve GO-EDTA üzerine TFT ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyonunun hız belirleyici adımıdır ve Lagergren yalancı birinci derece (PFO) ve yalancı ikinci derece (PSO)



Şekil 9. Adsorpsiyon izoterm modelleri GO/TFT (a); GO-EDTA/TFT(b); GO/Co(II)(c); GO-EDTA/Co(II) (d)  
(Adsorption isotherm models GO/TFT (a); GO-EDTA/TFT (b); GO/Co(II) (c); GO-EDTA/Co(II) (d))

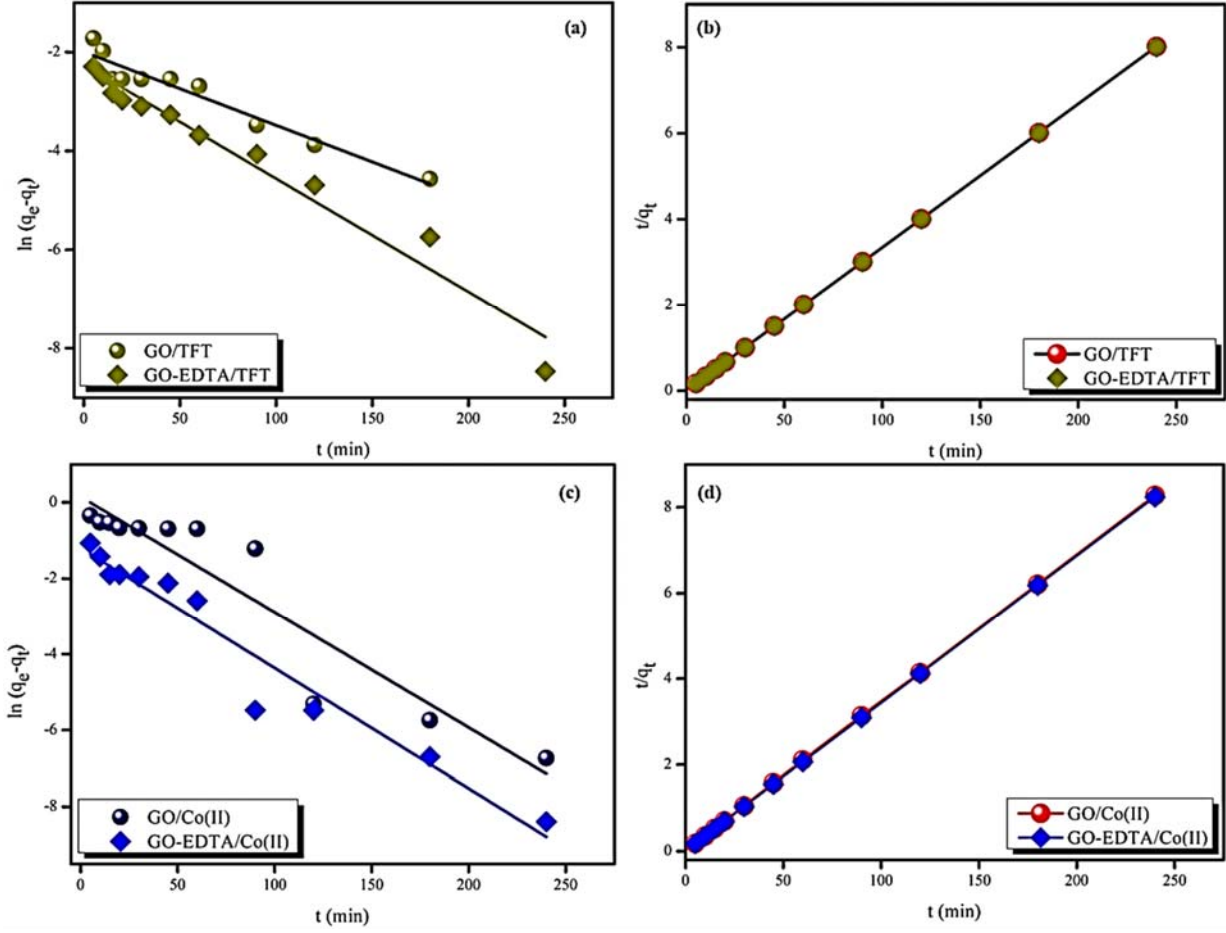
Tablo 1. Adsorpsiyon izoterm parametreleri (Adsorption isotherm parameters)

İzoterm/Model	TFT		Co (II)		
	GO	GO-EDTA	GO	GO-EDTA	
Langmuir	$q_M$ (mg g <sup>-1</sup> )	389,3178	1009,5300	736,9153	1304,3525
	$K_L$	0,7951	7,1568	0,0277	0,0189
	$R_L$	0,0592	0,0069	0,0484	0,7257
	$R^2$	0,9971	0,9879	0,9701	0,9887
	$\chi^2$	0,1434	0,5345	0,1154	0,4551
Freundlich	$K_F$	15,8478	57,8130	21,5800	26,0057
	$1/n$	0,5742	0,5922	0,8319	0,8992
	$R^2$	0,9922	0,9819	0,9562	0,9873
	$\chi^2$	0,6920	0,8005	0,1000	0,5112
Dubinin-Radushkevich	$q_M$ (mg g <sup>-1</sup> )	241,1591	946,3894	236,1394	860,6030
	$K_{D-R}$	0,5631	0,1293	2,6338	0,6028
	$E_{D-R}$	1,0612	1,4021	2,2951	0,7046
	$R^2$	0,8813	0,9830	0,9550	0,9902
	$\chi^2$	0,5117	0,7557	0,1736	0,3372
Sips	$q_M$ (mg g <sup>-1</sup> )	285,6544	1021,1822	246,4947	960,6030
	$a_s$	63,5037	0,0116	0,5667	0,6028
	$n$	0,8243	0,3768	0,7014	0,7046
	$R^2$	0,9899	0,9969	0,9698	0,9902
	$\chi^2$	0,3826	0,1158	0,1000	0,3372

modellerinden kinetik verileri Tablo 2'de sunulmuştur. PSO kinetik modelinin  $R^2$  değeri diğer modellere göre çok daha yüksektir ve PSO modelinden elde edilen  $q_e$  değeri hesaplanan  $q_e$  değerine çok daha yakın hesaplandı. Bu nedenle, PSO modeli, GO ve GO-EDTA üzerine

TFT ve Co(II) iyonlarının adsorpsiyon davranışını en iyi şekilde tanımlamaktadır. Ayrıca, hız sınırlayıcı adımını açıklamak için partikül içi difüzyon modeli kullanıldı (Şekil 11). Eğer orijinden geçen doğrusal bir grafik elde edilirse, adsorpsiyonun yalnızca





Şekil 10. Adsorpsiyon kinetik modelleri GO/TFT (a); GO-EDTA/TFT (b); GO/Co(II) (c); GO-EDTA/Co(II) (d)  
(Adsorption kinetic models GO/TFT (a); GO-EDTA/TFT (b); GO/Co(II) (c); GO-EDTA/Co(II) (d))

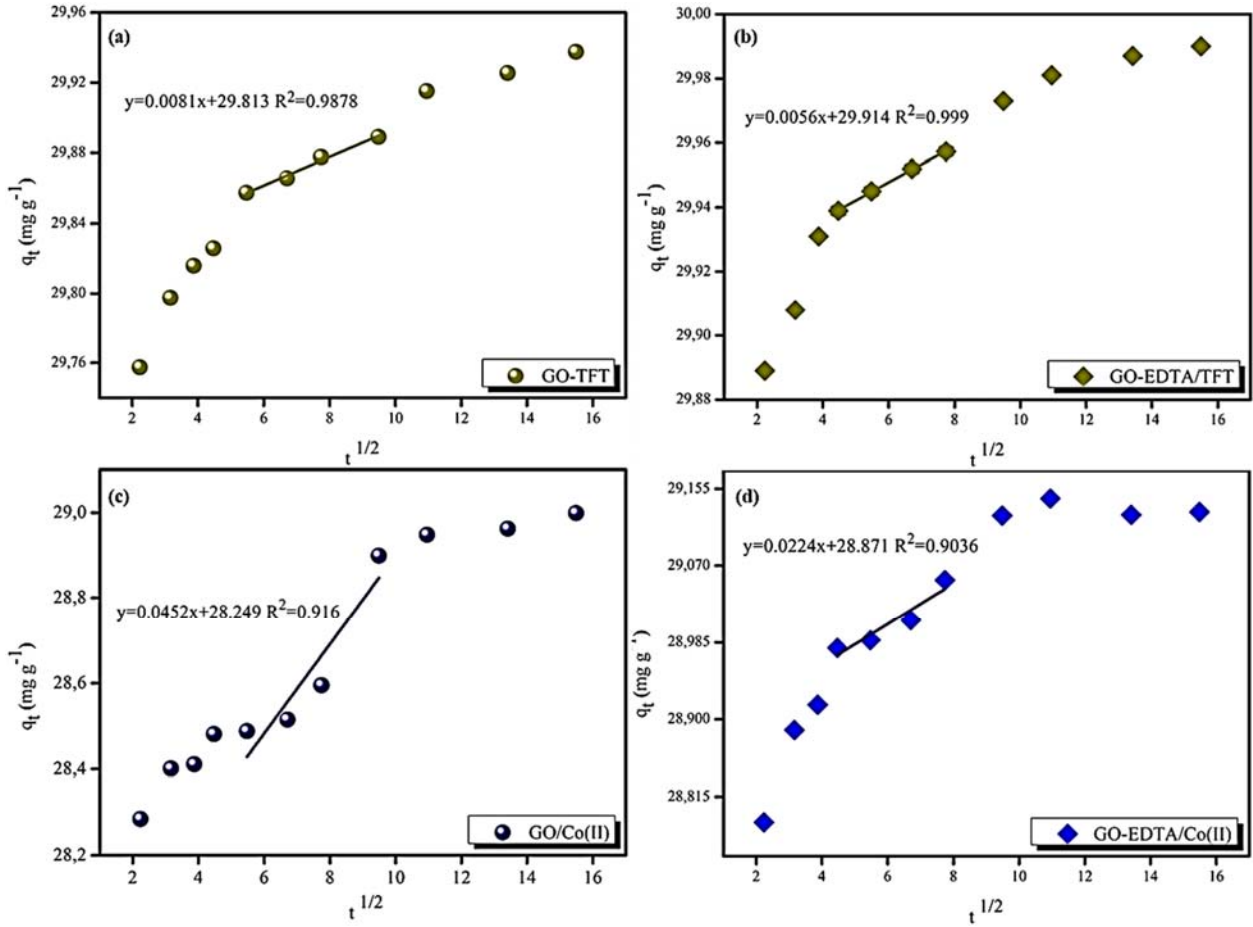
Tablo 2. Kinetik model verileri (Value of constants of various kinetic models)

Kinetik Modelleri		TFT		Co (II)	
		GO	GO-EDTA	GO	GO-EDTA
Pseudo-birinci derece	$q_e$ (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	29,9255	29,9870	28,9989	29,1262
	$q_e$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	9,2512	5,0324	3,0953	12,4968
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0470	0,0011	0,0011	0,0149
	$R^2$	0,9046	0,9860	0,8677	0,7298
Pseudo-ikinci derece	$q_e$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	29,9401	30,0300	29,0698	29,1545
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0334	0,0140	0,0650	0,0110
	$R^2$	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

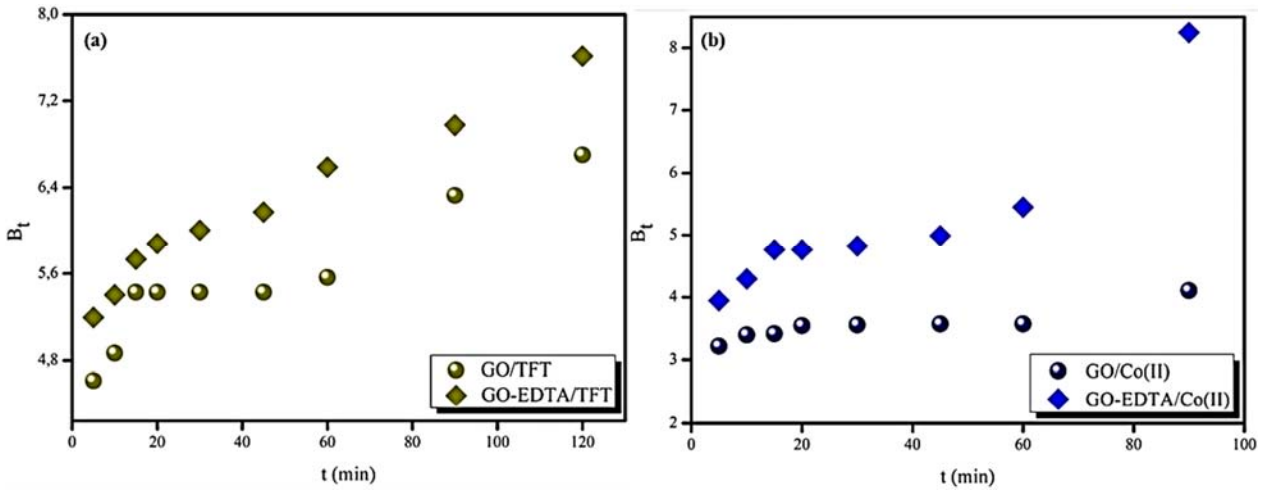
partikül içi difüzyon yoluyla ilerlemesi beklenir. Orijinden geçmeyen doğrusal bir grafik elde edilirse, sürecin iki veya daha fazla adımla kontrol edildiği varsayılabilir [41]. Bu çalışmadan elde edilen grafikler, orijinden geçmeyen lineer grafikler şeklindedir. Bu nedenle, elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun partikül içi difüzyon yoluyla ilerlemesine rağmen, işlem için sadece hızı kontrol eden adım olmadığını ortaya koymuştur. Grafikler ayrıca, film difüzyonu ile adsorbanın dış yüzeyine TFT boya ve Co(II) iyonlarının taşınması yoluyla ilerlediğini, TFT boya ve Co(II) iyonlarının adsorbanların

gözeneklerine partiküller arası difüzyon ile devam ettiğini ve ardından partikül içi difüzyonun yavaşladığını göstermektedir [42].

Şekil 12'de sunulan Boyd grafiklerinde ise eğrinin orijinden geçmemesi, yani adsorpsiyon hızı esas olarak sıvı film difüzyonu tarafından kontrol edildiğini desteklemektedir. Partikül içi difüzyon ve Boyd modeline göre adsorpsiyon kinetiği, esas olarak sıvı film difüzyonu tarafından kontrol edildiğini bunun yanında partikül içi difüzyondan da etkilendiğini göstermektedir [43].



Şekil 11. Partikül içi difüzyon modelleri GO/TFT (a); GO-EDTA/TFT (b); GO/Co(II) (c); GO-EDTA/Co(II) (d) (Intraparticle diffusion models GO/TFT (a); GO-EDTA/TFT (b); GO/Co(II) (c); GO-EDTA/Co(II) (d))

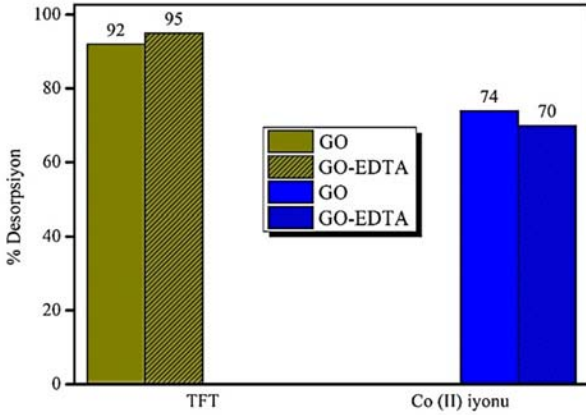


Şekil 12. Boyd modelleri GO/TFT; GO-EDTA/TFT (a) ve GO/Co(II); GO-EDTA/Co(II)(b) (Boyd models GO/TFT; GO-EDTA/TFT (a) and GO/Co(II); GO-EDTA/Co(II) (b))

### 3.5. Desorpsiyon (Desorption)

Desorplama oranı incelenen GO ve GO-EDTA örneklerinin grafiği Şekil 13'te sunulmaktadır. Bu grafiğe göre, TFT boyasını desorplama

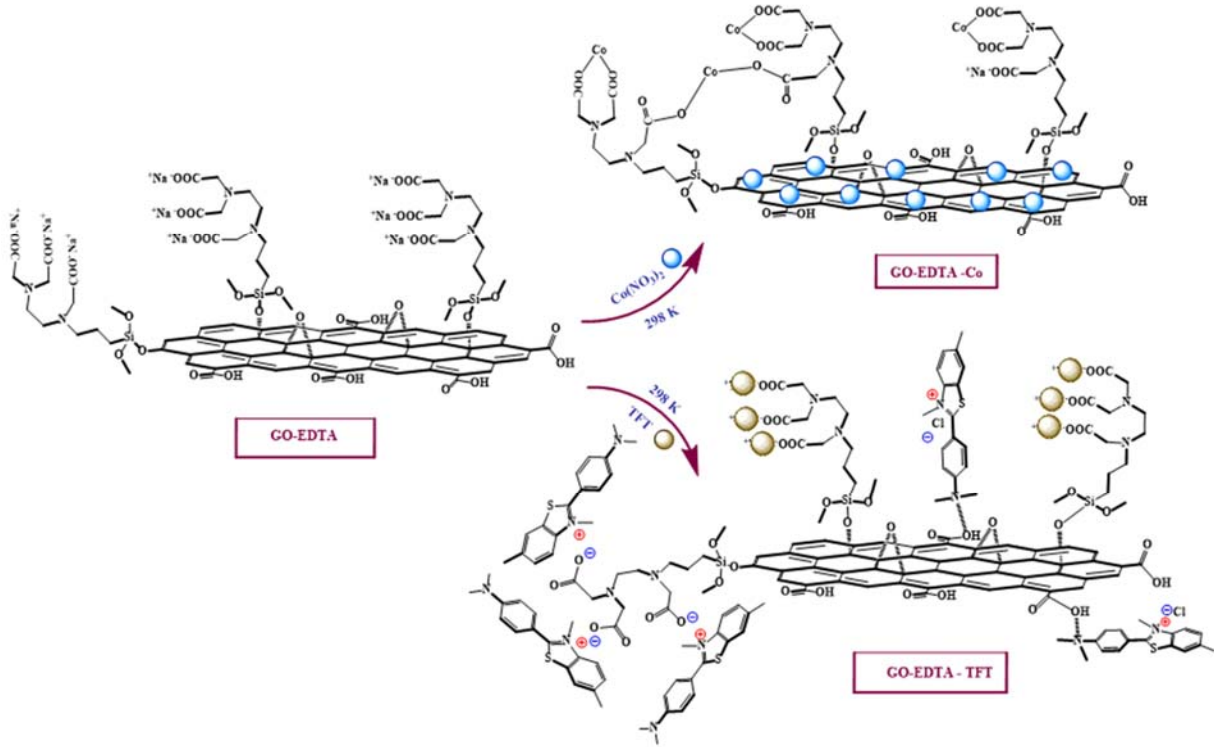
oranı %92 ve %95 iken, Co(II) iyonunun desorplama oranı %70 ve %74 olarak elde edildi. Bu fark, Co(II) iyonunun EDTA yapısında yer alan -COONa aktif ucunda iyon değişimi neticesinde (-COO-Co-OOC-) kuvvetli bir iyonik bağ yapmasından kaynaklı olabilir [44-46].



**Şekil 13.** Desorplama etkinliği (%) GO/TFT; GO-EDTA/TFT ve GO/Co(II); GO-EDTA/Co(II)  
(Desorption efficiency (%) GO/TFT; GO-EDTA/TFT and GO/Co(II); GO-EDTA/Co(II))

### 3.6. Adsorpsiyon Mekanizması (Adsorption Mechanism)

Kirleticilerin adsorpsiyonuna katkıda bulunan etkileşim mekanizmaları,  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi, H-bağı, kompleksleşme, iyon değişimi, elektrostatik çekim ve diğerlerini içerir. Tek bir mekanizma ile kirleticilerin grafen adsorbanları üzerindeki tüm immobilizasyon davranışı nadiren hesaba katabilir [47]. GO ve GO-EDTA yapılarının oksijen (-OH ve C-O epoksi ve -COOH) ve azot içeren (-CNR<sub>2</sub>) fonksiyonel gruplarının hidrojen bağı, anyonik uçların (-COO<sup>-</sup>) elektrostatik etkileşim gösterdiği ve benzen halkalarına sahip yapıların  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri yoluyla adsorpsiyonda önemli bir rol oynadığı söylenebilir (Şekil 14). GO ve GO-EDTA yapılarının Co(II) iyonu adsorpsiyonunda hem karboksilik asit uçlarının elektrostatik etkileşimleri, fonksiyonel grupta yer alan azot atomlarının donör atom olarak metale koordine olabileceği ve gözenekli yapıya ait benzen halkalarındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi yoluyla birkaç farklı etkileşimle adsorpsiyonuna katkı sağladığı söylenebilir. Ayrıca bu etkileşimlere ek olarak; GO ve GO-EDTA'da bulunan benzen halka yapıları ile TFT boya organik kirleticiler arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin olduğu tahmin edilmektedir [39, 48, 49]. Bu yapıların sulu çözeltide benzer



**Şekil 14.** GO-EDTA yüzeyi üzerindeki TFT ve Co(II) iyonlarına ait olası etkileşimlerin şematik gösterimi (Schematic representation of possible interactions of TFT and Co(II) ions on the EDTA surface)

**Tablo 3.** TFT boya ve Co(II) iyonlarının uzaklaştırılması için farklı adsorbanların karşılaştırılması  
(Comparison of different adsorbents for removal of TFT dye and Co(II) ions)

Adsorbent	Adsorbat	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> ))	İzoterm Modeli	Referans
Magnetic chitosan nanoparticles	Co (II)	5.5	27.4	Langmuir	[8]
Carboxymethyl chitosan hydrogel	Co (II)	5	72.8	Langmuir	[23]
MW@AMS	Co (II)	6	87.7	Fruendlich	[9]
GO	Co (II)	7	736.91	Langmuir	Bu çalışma
GO-EDTA			1304.3	Sips	
GO GO-EDTA	TFT	7	389.3	Fruendlich	Bu çalışma
			1009.5	Sips	

kirleticilerin varlığında (organik ve inorganik) etkin olabileceği söylenebilir.

### 3.7. Diğer Adsorbentlerle Kıyas (Comparison with Other Adsorbents)

Tablo 3' te farklı adsorbentlerin TFT ve Co(II) iyonu giderimi ile ilgili çalışmalar sunulmuştur. Özellikle TFT boyası giderimi ile ilgili izoterm modelleri ile açıklanan adsorpsiyon çalışmaları oldukça az sayıdadır.

## 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, eşsiz özelliklere sahip Grafen oksit sentezi ve yüzey aktivitesini arttırmak için (-OH, -COOH ve -CNR<sub>2</sub> gruplarını içeren) EDTA ile fonksiyonelleştirilmesi çalışıldı. Fonksiyonelleştirilen yapının yüzeyindeki grupların etkisiyle çalışmanın ana hedefi olan çevre için tehlikeli olarak ifade edilen organik ve inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden giderimindeki etkinliği incelendi. TFT boyası ve Co(II) iyonlarının, GO-EDTA örneği üzerine yaklaşık 25 min gibi hızlı bir süre içinde adsorplandığı gözlemlendi. GO yapısı üzerine Co(II) iyonu adsorplanmasının daha uzun süre alabileceği düşünülerek (yüzeyindeki fonksiyonel grupların azlığı dikkate alınarak) çalışmanın optimum süresi 150 min ve adsorplamada en etkin çözelti ortamı pH=7 olarak belirlendi. Farklı iyonların varlığında TFT boyasını adsorplama veriminde belirgin değişiklik olmazken, Co(II) iyonunun adsorplanması farklı iyonların varlığında (katı destek üzerinde farklı bağlanma noktaları ve metal iyonlarının bağlanma aktiviteleri farklı olduğundan) düşüş gözlemlendi. İzoterm modellerinden Langmuir izoterm modelini takip eden adsorpsiyon işleminin maksimum adsorplama kapasiteleri (q<sub>M</sub>) oldukça yüksek elde edildi (GO ve GO-EDTA üzerine sırasıyla; TFT boyası için 389,3178 mg g<sup>-1</sup> ve 1009,5300 mg g<sup>-1</sup>, Co(II) iyonu için 736,9153 mg g<sup>-1</sup> ve 1304,3525 mg g<sup>-1</sup>). Hem boyanın (TFT) hem de metal iyonunun (Co(II)) kinetik verileri, PSO kinetik modeline oldukça iyi uymaktadır. Partikül içi difüzyon ve Boyd modeline göre, adsorpsiyon kinetiği esas olarak sıvı film difüzyonu tarafından kontrol edildiği ve ayrıca partikül içi difüzyondan da etkilendiği belirlendi. Desorpsiyon grafiğinde, TFT boya desorpsiyonunun oldukça iyi olduğu görüldü. Farklı noktalardan bağlanma olasılığı ifade edilen (Şekil 13) Co(II) iyonunun desorpsiyonunun az olduğu görüldü. Co(II) iyonunun desorpsiyonundaki düşüşün nedeni EDTA yapısında bulunan -COONa uçlarında iyon değişimi neticesinde oluşan bağın kuvvetli oluşu ve azo gruplarının metalle koordine olabileceği gibi olası etkiler dikkate alındığında desorpsiyonda uygulanan parametrelerin, Co(II) iyonlarının işgal ettikleri tüm alanlardan desorpsiyonuna yeterli gelmediğini düşündürmektedir. TFT boya molekülünde bulunan benzen halkaları ile GO ve GO-EDTA yapısında bulunan benzen halkalarının π-π etkileşimine girdiği, yapı üzerindeki fonksiyonel gruplarla hidrojen bağı yapması ve karboksilik asit uçlarında iyon değişimi neticesinde elektrostatik etkileşim yapması Co(II) ve TFT'nin adsorpsiyonunda etkili olmuştur. Sonuç olarak, GO ve GO-EDTA yapılarının, sulu çözeltiden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça etkili adsorbentler olabileceği ortaya konulmuştur.

## Kaynaklar (References)

- Gökırmak E.S., Ergan E., Çalışkan N.K., Dönmez H., Methylene blue adsorption from aqueous solution by functionalized perlites : an experimental and computational chemistry study, 26752, 1–20, 2021.
- Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, Adv Colloid Interface Sci., 209, 172–184, 2014.
- Arora R., Adsorption of Heavy Metals–A Review, Mater Today Proc., 18, 4745–4750, 2019.
- Saleem J., Shahid U. Bin, Hijab M., Mackey H., McKay G., Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones, Biomass Convers Biorefinery 2019 94., 9 (4), 775–802, 2019.
- Çavuşoğlu F.C., Bayazit Ş.S., Salam M.A., Removal of crystal violet dye from aqueous solutions using montmorillonite-based nanoclays: Kinetic and equilibrium studies, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (3), 1907–1918, 2023.
- Uysal Y., Çiftçi B.N., Investigation of the usability of hydroxyapatite adsorbents synthesized from fish bone and egg shell wastes in the removal of Cu(II) ions from their aqueous solution, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 38 (1), 283–298, 2022.
- Baby R., Saifullah B., Hussein M.Z., Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation, Nanoscale Res Lett., 14 (1), 1–17, 2019.
- Wan S., Bi H., Sun L., Graphene and carbon-based nanomaterials as highly efficient adsorbents for oils and organic solvents, Nanotechnol Rev., 5 (1), 3–22, 2016.
- Wang S., Li X., Liu Y., Zhang C., Tan X., Zeng G., *et al.*, Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review, 2018.
- Olanipekun O., Oyefusi A., Neelgund G.M., Oki A., Synthesis and characterization of reduced graphite oxide-polymer composites and their application in adsorption of lead, Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc., 149, 991–996, 2015.
- Tan M., Liu X., Li W., Li H., Enhancing sorption capacities for copper(II) and lead(II) under weakly acidic conditions by 1-tryptophan-functionalized graphene oxide, J Chem Eng Data., 60 (5), 1469–1475, 2015.
- Khadiji S.M., Edjlali L., Akbarzadeh A., Seyyedi K., Enhanced adsorption behavior of amended EDTA-graphene oxide for methylene blue and heavy metal ions, Int J Environ Sci Technol., 16 (12), 8151–8160, 2019.
- Wei M. ping, Chai H., Cao Y. li, Jia D. zeng, Sulfonated graphene oxide as an adsorbent for removal of Pb<sup>2+</sup> and methylene blue, J Colloid Interface Sci., 524, 297–305, 2018.
- Imer A.G., Gülcan M., Çelebi M., Tombak A., Ocak Y.S., Effects of the r-GO doping on the structural, optical and electrical properties of CdO nanostructured films by ultrasonic spray pyrolysis, J Mater Sci Mater Electron., 31 (3), 2111–2121, 2020.
- Hou S., Kasner M.L., Su S., Patel K., Cuellari R., Highly sensitive and selective dopamine biosensor fabricated with silanized graphene, J Phys Chem C., 114 (35), 14915–14921, 2010.
- Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon N Y., 37 (8), 1215–1221, 1999.
- Zhang X., Qin C., Gong Y., Song Y., Zhang G., Chen R., *et al.*, Co-adsorption of an anionic dye in the presence of a cationic dye and a heavy metal ion by graphene oxide and photoreduced graphene oxide, RSC Adv., 9 (10), 5313–5324, 2019.
- Okur M., Dolunay Eslek Koyuncu D., The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of Remazol N.Blue RGB dye Calcination Precipitation H 3 PO 4 CaO Hydroxyapatite, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1):419–430, 2020.
- Wang J., Guo X., Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, Chemosphere., 258, 127279, 2020.
- Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin, Chem Eng J., 125 (2), 111–117, 2006.
- Tzabar N., ter Brake H.J.M., Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride, Adsorption., 22 (7), 901–914, 2016.
- Shang Y., Cui Y., Shi R., Yang P., Wang J., Wang Y., Regenerated WO<sub>2.72</sub> nanowires with superb fast and selective adsorption for cationic dye: Kinetics, isotherm, thermodynamics, mechanism, J Hazard Mater., 379, 120834, 2019.
- Bhowmik K., Mukherjee A., Mishra M.K., De G., Stable ni nanoparticle-reduced graphene oxide composites for the reduction of highly toxic aqueous Cr(VI) at room temperature, Langmuir., 30 (11), 3209–3216, 2014.

24. Liu X., Pan L., Zhao Q., Lv T., Zhu G., Chen T., *et al.*, UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI), *Chem Eng J.*, 183, 238–243, 2012.
25. Hou S., Su S., Kasner M.L., Shah P., Patel K., Madarang C.J., Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide, *Chem Phys Lett.*, 501 (1–3), 68–74, 2010.
26. Gökırmak E.S., Emre D., Bilici A., Caliskan Kilic N., Yilmaz S., Porous graphitic carbon nitride nanosheets coated with polyfluorene for removal of Malachite green and Methylene blue dyes and Cu (II) ions, *Mater Chem Phys.*, 290, 126523, 2022.
27. Marques P., Gonçalves G., Cruz S., Almeida N., Singh M., Grácio J., *et al.*, Functionalized Graphene Nanocomposites, *Adv Nanocomposite Technol.*, 247-272, 2011.
28. Konkena B., Vasudevan S., Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K a measurements, *J Phys Chem Lett.*, 3 (7), 867–872, 2012.
29. Bayati M., Cortalezzi M.F. de, Aggregation of Graphene Oxide in Natural Waters: Role of Solution Chemistry and Specific Interactions, *J Environ Eng.*, 145 (9), 04019050, 2019.
30. Madarang C.J., Kim H.Y., Gao G., Wang N., Zhu J., Feng H., Matthew G., Marc L.K., Shifeng H., Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal, *ACS Appl Mater Interfaces.*, 4 (3), 1186–1193, 2012.
31. da Silva Alves D.C., Healy B., Pinto L.A. d. A., Cadaval T.R.S., Breslin C.B., Recent Developments in Chitosan-Based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments, *Molecules*, 26 (3), 594, 2021.
32. Hackl E. V., Darkwah J., Smith G., Ermolina I., Effect of acidic and basic pH on Thioflavin T absorbance and fluorescence, *Eur Biophys J.*, 44 (4), 249–261, 2015.
33. Zhang X., Wang X., Chen Z., Radioactive Cobalt (II) Removal from Aqueous Solutions Using a Reusable Nanocomposite: Kinetic, Isotherms, and Mechanistic Study, *Int J Environ Res Public Health.*, 14 (12), 2017.
34. Lingamdinne L.P., Koduru J.R., Roh H., Choi Y.L., Chang Y.Y., Yang J.K., Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide, *Hydrometallurgy.*, 165, 90–96, 2016.
35. Zhang G., Li S., Shuang C., Mu Y., Li A., Tan L., The effect of incorporating inorganic materials into quaternized polyacrylic polymer on its mechanical strength and adsorption behaviour for ibuprofen removal, *Scientific Reports*, 10 (1), 5188, 2020.
36. Tewari P.H., Campbell A.B., Lee W., Adsorption of Co<sup>2+</sup> by Oxides from Aqueous Solution, *Can J Chem.*, 50 (11), 1642–1648, 1972.
37. Qasem N.A.A., Mohammed R.H., Lawal D.U., Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *npj Clean Water.*, 4 (1), 1–15, 2021.
38. Saeed A., Sharif M., Iqbal M., Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption, *J Hazard Mater.*, 179 (1–3), 564–572, 2010.
39. Sharif Khayyun T., Hameed Mseer A., Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent, 9, 170, 2019.
40. Wu Y.C., Wei Y.H., Wu H.S., Adsorption and Desorption Behavior of Ectoine Using Dowex® HCR-S Ion-Exchange Resin, *Process.*, 9 (11), 2068, 2021.
41. Liu B., Finkel M., Grathwohl P., First order approximation for coupled film and intraparticle pore diffusion to model sorption/desorption batch experiments, *J Hazard Mater.*, 429, 128314, 2022.
42. Mahene W.L., Hilonga A., Machunda R., In-situ synthesis of calcium/magnesium phosphate system for water de-fluoridation: Clay ceramic materials, *Mater Chem Phys.*, 278, 125539, 2022.
43. Wu H., Sun W., Wei H., Zhao Y., Jin C., Yang X., Efficient removal of acetic acid by a regenerable resin-based spherical activated carbon, *Water Sci Technol.*, 84, 697, 2021.
44. Xia K., Guo Y., Shao Q., Zan Q., Bai R., Removal of Mercury (II) by EDTA-Functionalized Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanomaterial with Core-Shell Structure, *Nanomaterials.*, 9 (11), 2019.
45. Abd-Elhamid A.I., Elgoud E.M.A., Aly H.F., Alginate modified graphene oxide for rapid and effective sorption of some heavy metal ions from an aqueous solution, *Cellulose.*, 29 (11), 6231–6245, 2022.
46. Abd-Elhamid A.I., Elgoud E.M.A., Emam S.S., Aly H.F., Superior adsorption performance of citrate modified graphene oxide as nano material for removal organic and inorganic pollutants from aqueous solution, *Sci Reports.*, 12 (1), 1–14, 2022.
47. Zhao L., Yang S.T., Yilihamu A., Wu D., Advances in the applications of graphene adsorbents: From water treatment to soil remediation, *Rev Inorg Chem.*, 39 (1), 47–76, 2019.
48. Madarang C.J., Kim H.Y., Gao G., Wang N., Zhu J., Feng H., *et al.*, Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal, *ACS Appl Mater Interfaces.*, 4 (3), 1186–1193, 2012.
49. Liao C., Liu Y.P., Lan X.W., Jiang X.Y., Liu G.C., Yu J.G., Construction of a novel nitrogen- and oxygen-containing GO-based composite with specific adsorption selectivity, *J Environ Chem Eng.*, 9 (1), 104952, 2021.



