



**MANYETİK NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ GRAFEN OKSİT SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Hande Hamiyet KONUK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2023**

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hande Hamiyet KONUK

21/06/2023

# MANYETİK NANOPARTİKÜL İÇERİKLİ GRAFEN OKSİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Hande Hamiyet KONUK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2023

## ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonlarını içeren demir kaynaklarının oranlarının manyetik nanopartikül içerikli grafen oksit kompozit malzemesinin boyut dağılımına, manyetik özelliklerine, morfolojisine ve metilen mavisi ile adsorpsiyon kapasiteleri üzerine etkileri incelenmiştir. Grafen oksit malzemeleri Modifiye Hummers yöntemi ile Manyetik grafen oksit nanopartikülleri (MNGO) birlikte çöktürme yöntemi ile hava atmosferinde hazırlanmıştır. Demir iyonu ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) kaynağı oranları 2/3, 1/1 ve 3/2 olacak şekilde kullanılmıştır. Hazırlanan malzemelerin XRD, ATR-FTIR,  $N_2$  Adsorpsiyon-Desorpsiyonu, SEM, VSM ve Zeta potansiyeli analizleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonuçlarında, grafen oksit ve manyetit ( $Fe_3O_4$ ) yapısı tüm MNGO kompozitlerinde başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Yüksek  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  kaynağı oranında kompozit yapısında farklı demir bileşikleri de tespit edilmiştir. Sentezlenen demir oksit nanopartiküllerinin boyutunun 20 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç partiküllerin süperparamanyetik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. VSM analizi sonuçları süperparamanyetik demir oksit nanopartiküllerinin (SPIONs) başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermiştir. Malzemelerinin adsorpsiyon çalışmalarında, sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının uzaklaştırılması için kesikli bir sistemde, başlangıç pH'ı, boya konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığının boya giderimi üzerindeki etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Boya giderimindeki adsorpsiyon mekanizmaları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry adsorpsiyon izoterm modellerinden yararlanılarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olup, adsorpsiyon süreçlerinin tek tabaka halinde, homojen yüzeylerde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Sonuçlar, MNGO kompozit malzemelerinin boya giderme çalışmaları için umut verici olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Manyetik nanopartikül, grafen oksit, metilen mavisi boyası

Sayfa Adedi : 54

Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

# SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF GRAPHENE OXIDE WITH MAGNETIC NANOPARTICLES

(M. Sc. Thesis)

Hande Hamiyet KONUK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

## ABSTRACT

In this master thesis study, the effects of the ratios of iron sources containing  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ions on the size distribution, magnetic properties, morphology and adsorption capacities of the magnetic nanoparticle-containing graphene oxide composite material were investigated. Graphene oxide materials were prepared by Modified Hummers method and Magnetic graphene oxide nanoparticles (MNGO) co-precipitation method in air atmosphere. Iron ion ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) source ratios were used as 2/3, 1/1 and 3/2. Characterizations of the prepared materials were carried out by XRD, ATR-FTIR, N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption, SEM, VSM and Zeta potential analyses. In XRD analysis results, graphene oxide and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) structures were successfully obtained in all MNGO composites. Different iron compounds were also detected in the composite structure at high  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  source ratio. The size of the synthesized iron oxide nanoparticles was determined to be below 20 nm. This result shows that the particles have superparamagnetic properties. The results of VSM analysis showed that superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) were successfully obtained. In the adsorption studies of the materials, optimum conditions were determined by examining the effects of initial pH, dye concentration and operating temperature on dye removal in a batch system for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. Adsorption mechanisms in dye removal were determined using Langmuir, Freundlich, Temkin and Henry adsorption isotherm models. Experimental data are compatible with the Langmuir isotherm model, and it was concluded that the adsorption processes take place in a single layer on homogeneous surfaces. The results show that MNGO composite materials are promising for dye removal studies.

Science Code : 91213

Key Words : Magnetic nanoparticles, graphene oxide, methylene blue dye

Page Number : 54

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak çalışmama yön veren, her konu da sabırla yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca bilgisiyle bana ışık tutan Sayın Doç. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda bilgisiyle yön veren Dr. Erdem ALP ve Dr. Zeynep ÖZAYDIN hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım. Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan annem Dilek KONUK'a, babam Hamdi KONUK'a, kardeşim Merve KONUK'a, anneannem Sevim DURAK'a ve tatlı yeğenim Mert EGE'ye desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Yiğit ŞENTÜRK'e teşekkür ederim. Ablam ve eniştem Dr. Gözde KONUK EGE ve Dr. Mücahit EGE'ye bilgi ve tecrübelerini benimle paylaştıkları için teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen sevgili meslektaş ve arkadaşlarım Seray KARA ve Zeynep CEYLAN'a desteklerinden ötürü teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmaya yaptıkları kısmi destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu'na (Proje No: FGA-2022-7426) teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Manyetik Nanopartikül Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	5
2.1. Manyetik Grafen Oksit Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	7
3. DENEYSEL METOD.....	11
3.1. Grafen Oksit Sentezi.....	11
3.2. Manyetik-Grafen Oksit Nanopartikül Sentezi.....	12
3.2.1. Manyetik-Grafen Oksit-2/3 (MNGO-2/3) nanopartikül sentezi.....	12
3.2.2. Manyetik-Grafen Oksit-1/1 (MNGO-1/1) nanopartikül sentezi.....	13
3.2.3. Manyetik-Grafen Oksit-3/2 (MNGO-3/2) nanopartikül sentezi.....	14
3.3. Adsorpsiyon Deneyleleri.....	15
3.3.1. Metilen mavisi stok çözeltisinin hazırlanması.....	16
3.3.2. Metilen mavisi çözeltisi için kalibrasyon grafiğinin çizilmesi.....	16
3.3.3. Adsorpsiyon deneyi için pH'ın belirlenmesi.....	17
3.3.4. Adsorpsiyon deneyi için konsantrasyon çalışması.....	17
3.3.5. Adsorpsiyon deneyi için sıcaklık çalışması.....	17

	<b>Sayfa</b>
3.3.6. Adsorpsiyon izotermleri.....	18
3.4. Numunelerin Karakterizasyonu.....	20
3.4.1. X-ışını kırınım analizi (XRD).....	21
3.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	22
3.4.3. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM).....	22
3.4.4. N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyonu analizi.....	22
3.4.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	23
3.4.6. Zeta potansiyeli.....	23
3.4.7. UV-Vis spektroskopisi.....	23
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>25</b>
4.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	25
4.2. Adsorpsiyon Sonuçları.....	32
4.2.1. Başlangıç pH'ının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	32
4.2.2. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	34
4.2.3. Çalışma sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	35
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>39</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>47</b>
EK-1. Manyetik-grafen oksit-1/1 nanopartikül sentezine ait hesaplamalar.....	46
EK-2. Manyetik-grafen oksit-3/2 nanopartikül sentezine ait hesaplamalar.....	49
EK-3. Scherrer yasasıyla belirlenen grafen oksite ait kristal boyut hesaplaması.....	50
EK-4. Scherrer yasasıyla belirlenen MNGO-2/3'e ait kristal boyut hesaplaması.....	51
EK-6. Scherrer yasasıyla belirlenen MNGO-3/2'e ait kristal boyut hesaplaması.....	53
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	
<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>	

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Literatür Araştırması Özeti Tablosu.....	9
Çizelge 4.1. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin manyetit fazına ait kristal boyutları .....	27
Çizelge 4.2. Grafen oksit, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin yapısal parametreleri .....	30
Çizelge 4.3. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin Zeta Potansiyeli değerleri .....	33
Çizelge 4.4. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin 30°C'de metilen mavisi ile adsorpsiyon kapasiteleri.....	35
Çizelge 4.5. 30°C'de MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numuneleri ile metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri.....	37

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksit sentez basamakları.....	12
Şekil 3.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MNGO-2/3 sentez basamakları...	13
Şekil 3.3. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MNGO-1/1 sentez basamakları...	14
Şekil 3.4. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MNGO-3/2 sentez basamakları...	15
Şekil 3.5. Metilen mavisi için kalibrasyon grafiği ( $\lambda=664$ nm).....	16
Şekil 4.1. GO, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 örneklerinin X-ışınım kırınım desenleri (* $\gamma$ -FeOOH ve $\beta$ -FeOOH yapılarına ait olduğu düşünülen pikler).....	26
Şekil 4.2. (a) GO örneğinin ATR-FTIR spektrumu (b) MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO- 3/2 örneklerinin ATR-FTIR spektrumu.....	28
Şekil 4.3. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 nanopartiküllerinin histerezis eğrileri.....	29
Şekil 4.4. (a) N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) GO, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin gözenek boyutu dağılımları.....	31
Şekil 4.5. GO ve MNGO kompozit malzemelerine ait SEM görüntüleri (a: GO, b: MNGO-2/3 c: MNGO-1/1, d: MNGO-3/2).....	32
Şekil 4.6. (a) pH'ın MNGO-3/2 ile metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisi, (b) MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2'nin yüzey zeta potansiyeli.....	34
Şekil 4.7. Başlangıç konsantrasyonunun MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 ile metilen mavisinin gideriminde etkisi.....	35
Şekil 4.8. Çalışma sıcaklığının MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 ile metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisi.....	36
Şekil 4.9. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2'e ait Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) ve Henry (d) izoterm modelleri.....	38

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklamalar</b>
$\theta$	Kırınım açısı
$\lambda$	X-ışını dalga boyu, Å
$d_{100}$	Tek bir grafitik kristalde iki grafen tabaka arasındaki aralık, nm
<b>L</b>	Kristal boyut, nm
<b>B<sub>gerçek</sub></b>	En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>BJH</b>	Barrett-Joyne-Halenda
<b>FTIR</b>	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskopisi
<b>VSM</b>	Titreşimli Örnek Manyetometresi
<b>XRD</b>	X-ışını kırınımı

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda, nanoteknoloji ve malzeme biliminin ilerlemesiyle birlikte, olağanüstü özelliklere sahip nanoparçacıklara olan ilgi giderek artmaktadır. Nanopartiküller (NP'ler), 100 nm'den daha küçük bir boyuta sahip partiküllü maddeleri içeren geniş bir malzeme sınıfıdır [1]. Nanopartiküller arasında manyetik nanopartiküller birçok benzersiz özelliğe sahiptir ve birçok teknolojik uygulama için kullanılmaktadır [2-5]. Kalıcı manyetizasyonu ve koersivitesi olmayan küçük ferromanyetik veya ferrimanyetik demir oksit nanopartiküllere SPION denir. Harici bir manyetik alan uygulandığında, doyumluk mıknatıslanmalarına kadar mıknatıslanırlar ve manyetik alan kaldırıldığında herhangi bir manyetik etkileşim göstermezler. Süperparamanyetizma boyuta bağlıdır ve genellikle nanopartiküllerin boyutu 10-20 nm kadar düşük olduğunda ortaya çıkar. Bilinen SPION'lar arasında, hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sıcaklığa bağlı faz geçişini içeren umut verici malzemelerdir. Bu demir oksitler, biyomedikal uygulamalar için uygunluk sağlayan benzersiz biyokimyasal, manyetik, katalitik ve diğer özelliklere sahiptir [6-8]. Manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), oksitlenmiş formu maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gibi demir oksit nanopartikülleri, doku onarımı, hipertermi [9] hedefli ilaç dağıtımı [10], manyetik rezonans görüntüleme (MRI) [11] ve kanser tedavisi [12,13] gibi biyomedikal uygulamalarda en yaygın kullanılan nanopartiküllerdir [6,14]. Nanopartiküller, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip gözenekli silika veya karbon gibi bir destek üzerinde hazırlanabilir ve böylece parçacıkların yüksek sıcaklıklara maruz kalmaları durumunda sinterlenmelerinin önüne geçmek mümkün olur [1]. Karbon bazlı malzemelerin yapısal ve fiziksel özellikleri, onları çok sayıda uygulamada kullanım için çok yönlü hale getirmektedir. Yüksek adsorpsiyon yeteneği ve fototermal dönüşüm yetenekleri nedeniyle kanser tedavisi için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [15]. Karbon bazlı malzemeler enerji depolama, yapısal malzemeler, katalizörler, farmasötikler ve biyomalzemeler gibi birçok alanda kendine yer bulmuştur [16].

Grafen ve oksitlenmiş formu grafen oksit, fulleren ve karbon nanotüpler gibi düşük boyutlu karbon yapısı olarak sınıflandırılır. Son on yılda, grafen ve grafen oksit bazlı çeşitli malzeme ve kompozitlerin incelenmesi, nanoteknoloji, biyoteknoloji, malzeme bilimi ve diğer birçok alanda uygulanması amacıyla önemli ölçüde gelişmektedir [17-19]. Grafen, olağanüstü elektriksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Grafen, iki boyutlu, karbon atomlarının altılı bal peteği örgüsüne sahip, geniş yüzey alanı, yüksek

mukavemet, mekanik, elektriksel, kimyasal ve manyetizma açısından olağanüstü özellikleri olan bir malzemedir. Bu özellikleri ile grafen, polimer destekler, kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, hidrojen depolama cihazları gibi uygulamalarda kendine yer bulmuştur [16,20]. Grafen oksit (GO), bazal düzlemlerde ve kenarlarda epoksi (COC), hidroksil (OH) ve karboksil (COOH) grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip esnek bir malzeme olduğundan, su ve organik çözücülerde homojen süspansiyonlar oluşturmak için kolayca işlevselleştirilebilir. Grafen oksit, sp<sup>2</sup> bazal düzleminin üzerinde bulunan fonksiyonel oksijen grupları ile grafenin oksitlenmiş şeklidir. Böylece oksijen fonksiyonel gruplarının ve aromatik sp<sup>2</sup> alanlarının varlığı GO'nun çok çeşitli bağlanma etkileşimlerine katılmasını sağlar. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) nanomalzemeleri metal veya metal oksitlerle fonksiyonelleştirebilir. Bu nanomalzemeler içerisine metal oksit nanopartiküllerinin kontrollü bir şekilde dahil edilmesi, onları üstün özelliklere sahip yeni çok işlevli nanokompozitler haline getirmektedir [21,22]. Son zamanlarda literatürde, manyetik grafen oksit ve manyetik grafen kompozitleri ilaç dağıtımı [23, 24], enerji depolama [25] ve su arıtma [26] gibi alanlarda büyük ilgi görmektedir. Grafen oksit nanopartiküllerine metal/metal oksitlerin dahil edilmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin adsorpsiyon özelliklerini geliştirmesiyle ilaç ve boyaların uzaklaştırılması için kullanılan adsorpsiyon prosesleri en verimli, en kolay ve en ekonomik yöntemlerden biri haline gelmektedir [27]. Adsorpsiyon prosesleri yüksek verimlilik, düşük işletme maliyetleri, kullanım kolaylığı ve çevresel uyumluluk gibi özellikleri ile tercih edilmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban olarak kullanılan GO, erişim kolaylığı, iyon değiştirebilirliği ve eşsiz fizikokimyasal özellikleri ile dikkat çekmektedir [11]. Şengör ve arkadaşları, literatürde ilk kez GO/MgO NCs kompozitini sentezleyerek yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile su ve atık su arıtımı için adsorban geliştirmişlerdir. Çalışmalarında, farklı deneysel koşulların GO/MgO NC'ler tarafından metilen mavisinin uzaklaştırılması üzerindeki etkisini araştırarak adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir [26].

Bu tez çalışmada, yüksek yüzey alanı, boyutu ve kararlı yapısı ile sentezlenen grafen oksit malzemesi üzerine manyetik nanopartiküller olarak süperparamanyetik özelliklere, düşük toksisiteye ve fizyolojik ortamlarda mükemmel biyoyumluluğa sahip manyetik demir oksitlerin yüklenmesi ile manyetik grafen oksit kompozit malzemesi sentezlenmiştir. Biyoyumlu nanokompozitlerin üretimine uygun olan grafen oksit nanopartikülü, büyük ölçekli üretime uygunluğu nedeniyle en çok tercih edilen yöntem olan Modifiye Hummers yöntemi ile saf grafit tozundan sentezlenmiştir [28]. Kuvvetli asit ve oksidantlar ile grafitin

oksidasyonu işlemine dayanan Hummers yöntemi, beklenmedik yüksek ısıların ortaya çıkması, zararlı gazların oluşması gibi tehlikeli işlemler içerdiğinden, kullanılan grafit boyutlarının küçültülmesi, kullanılan kimyasal miktarlarının değiştirilmesi, reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile modifiye edilerek Modifiye Hummers yöntemi geliştirilmiştir. Farklı demir iyonu kaynağı ( $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ : 2/3, 1/1 ve 3/2) oranlarına sahip manyetik grafen oksit nanopartikülleri elde edilirken; kolay, ucuz ve hızlı bir sentez yöntemi olan birlikte çöktürme yöntemi tercih edilmiştir. Manyetik grafen oksit kompozit malzemeleri Fe kaynağı/ GO kütleli oranı 4:1 olacak şekilde hava atmosferinde birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır [17]. Literatürdeki manyetik nanopartikül çalışmalarının çoğunda sentez çalışmaları inert ortamda gerçekleştirilmektedir, bu tez çalışmasında grafen oksit malzemesine hava atmosferinde farklı demir iyonları yüklenmesinin boyut dağılımı, manyetik özellikleri ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Literatürde grafen oksit ve manyetik grafen oksit üzerinden metilen mavisinin giderimi için yapılmış çalışmalar bulunmaktadır [29,30]. Ancak yapılan bu tez çalışmasında, demir iyonları ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) oranının manyetik grafen oksit kompozit malzemelerin manyetik özelliklerine etkisi ve sulu çözeltilerde metilen mavisi ile adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Bu amaçla sentezlenen manyetik grafen oksit kompozit malzemelerin tutma deneyleri için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 2/3, 1/1 ve 3/2  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  demir iyonu içeren MNGO kompozit malzemeler (MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2), sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının uzaklaştırılması için test edilmiştir. Başlangıç pH'ı, boya konsantrasyonu ve sıcaklığın boya adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri kesikli bir sistemde incelenmiştir.



## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Manyetik Nanopartikül Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Hariani ve arkadaşları,  $Fe_3O_4$  (manyetit) nanopartikülleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlemiştir. Hazırladıkları nanopartiküllerin yapısını, morfolojisini ve manyetik özelliklerini X Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X Işını Spektrometresi (SEM-EDS), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile karakterize etmişlerdir. XRD sonuçlarına göre ürün olarak elde ettikleri  $Fe_3O_4$ 'ün, SEM ve TEM görüntüsünden ortalama çapının 5-20 nm olduğunu göstermişlerdir.  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin manyetik karakteristiğinin süperparamanyetik özellikte olduğunu ve doygunluk manyetizasyon değeri ile  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin basit bir manyetik ayırma işlemi ile sudaki boyayı uzaklaştırmak için uygun olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [31].

Diğer bir kapsamlı çalışmada ise Alp ve arkadaşları, birlikte çöktürme yöntemiyle süperparamanyetik demir oksit nanopartikülleri (SPION) sentezleyerek TEM, Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM), XRD ve FT-IR analizleri ile karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında SPION'ları, ortamı,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oranı, tuz varlığı ve yokluğu, NaOH konsantrasyonu gibi çeşitli parametreleri değiştirerek sentezlemiştir. Sentez koşullarını yapılan karakterizasyonlar sonucunda değerlendirdiklerinde ortam, demir tuzu konsantrasyonlarının oranı, pH ve iyonik kuvvetin SPION'ların boyutunu, boyut dağılımını, kristalliğini ve geometrisini etkilediği sonucuna varmışlardır. SPION'ların kristal yapısının manyetitten hematite dönüştüğünü görmüşlerdir. SPION sentezlerini optimize ederek hava atmosferinde ve oda sıcaklığında uygun miktarda  $Na_2SO_4$  tuzu ve uygun demir tuzu oranı ekleyerek birlikte çökeltme yöntemi ile SPION'ların önemli bir özelliği olan sulu fazda yüksek doygunluk mıknatıslanma değerine sahip nanopartiküller elde etmişlerdir. Sonuç olarak demir oksit nanopartiküllerinin geometrisinin, partikül boyutunun, doygunluk manyetizasyon değerinin veya kristal yapısının  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oranı, reaksiyon çözeltisinin iyonik gücü veya ortam gibi sentez koşullarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceğini değerlendirmişlerdir [32].

Aliahmad ve arkadaşları yaptıkları çalışmada,  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri oda sıcaklığında birlikte çöktürme yöntemi ile yüksek saflıkta sentezlemiş ve termal ayrışma ile  $\gamma-Fe_2O_3$  elde etmişlerdir. Numuneleri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), titreşimli numune manyetometresi ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterize etmişlerdir. XRD ve FT-IR sonuçları  $\gamma-Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin oluşumunu doğrularken, TEM görüntüleri ile  $\gamma-Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$ 'ün küresel olduğunu ve boyutlarının sırasıyla 18 ve 22 nm olduğunu değerlendirmişlerdir. Sentezledikleri nanopartiküllerin manyetik özelliklerini oda sıcaklığında VSM ile karakterize ettiklerinde histerezis döngüleri ile  $\gamma-Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin süperparamanyetik olduğunu göstermişlerdir. Sonuç olarak kimyasal birlikte çöktürme yönteminin ardından uygun bir ısıl işlemin uygulanması ile iyi bir kristal yapıya ve dar bir boyut dağılımına sahip faz saflığında küçük  $\gamma-Fe_2O_3$  partiküllerinin elde edilebileceğini rapor etmişlerdir [21].

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yüzeyi modifiye edilmiş manyetik partikülleri fonksiyonelleştirerek kitosanın manyetik  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin yüzeyine kovalent bağlanmasıyla, SCMD proteininin ile adsorpsiyonunu kesikli bir adsorpsiyon sisteminde incelemişlerdir. FT-IR, TEM, XRD ve VSM analizleri ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. VSM ölçümleri manyetik  $Fe_3O_4$ -kitosan nanopartiküllerinin süperparamanyetik olduğunu göstermiştir. SCMD proteininin manyetik  $Fe_3O_4$ -kitosan nanopartikülleri üzerine adsorpsiyon kapasiteleri pH'dan etkilenmiş ve sıcaklık artışı ile artmıştır. Adsorpsiyon davranışını Freundlich izoterm modeli ile açıklayarak kinetik deneysel verilerin birinci dereceden kinetik modelle uygun şekilde değerlendirmişlerdir [33].

Yapılan başka bir çalışmada Wu ve arkadaşları, asidik liç yöntemiyle demir cevheri atıklarından ayrılan yüksek saflıktaki demiri kullanarak, nano ölçekli manyetik  $Fe_3O_4$  tozunu ultrasonik destekli kimyasal birlikte çöktürme ile sentezlemişlerdir. Sentezledikleri manyetit nanopartiküllerini XRD, FE-SEM, VSM ile karakterize etmişler ve 15 nm çapa sahip  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri süperparamanyetik davranış sergilemiştir. Sentezledikleri  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerine yüzey aktif  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  eklenmesiyle homojen boyut ve şekil dağılımına sahip  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Çalışmalarında nanopartikül sentezi için koruyucu gaz gerektirmeden, basit ve çevre dostu olduğu için kolayca uygulanabilen bir sentez yöntemi olduğunu değerlendirmişlerdir [34].

## 2.1. Manyetik Grafen Oksit Sentezi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Tanwar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, manyetit-grafen oksit (MGO) ve manyetit-indirgenmiş grafen oksit (MrGO) nanokompozitleri,  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin homojen bir dağılımı ile oda sıcaklığında birlikte çöktürme yöntemini kullanarak sentezlenmiştir. Sentezledikleri nanopartiküllerin optik özelliklerini incelemek için UV-Görünür ve Floresan spektroskopisini, yapısal ve morfolojik özellikler için sırasıyla X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Analizini (EDAX) kullanmışlardır. Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) analizini kullanarak MGO ve MrGO'nun manyetik histerezis eğrilerini ölçerek, sentezlenen her iki nanokompozit için de oda sıcaklığında süperparamanyetizma özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak bu tür nanokompozitlerin grafen bazlı çevre teknolojilerinde kullanılabilir olduğunu değerlendirmişlerdir [35].

Diğer bir çalışmada Pooresmaeil ve arkadaşları, grafen oksit (GO) yüzeyinde  $Fe^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  iyonlarının birlikte çöktürülmesi ile manyetik grafen oksit (MGO) hazırlamışlardır. Hazırlanan MGO'yu, mezogözenekli silika ile kaplamışlardır. Suda çözünürlüğü düşük bir ilaç olan ibuprofeni (IBU), hazırlanan nanosisteme yüklemişlerdir. Çalışmalarında FT-IR,  $N_2$  Adsorpsiyon- Desorpsiyonu İzotermi, XRD, SEM, TEM, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), zeta potansiyel analizi ve VSM analizlerini yapmışlardır. Hazırlanan malzemelerin ibuprofen salım çalışmaları simüle bağırsak (kolon) ortamında (pH 7,4) gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli silika kaplı Manyetik grafen oksit yüklü ibuprofenin (MG@mSiO<sub>2</sub>-IBU) ilk 2 saatte ani salım (burst release) gösterdiğini ve ibuprofeninin yaklaşık %86'sının salındığı belirlenmiştir. Çalışmalarında ibuprofenin bu ani salımının önüne geçmek için MG@mSiO<sub>2</sub>-IBU malzemesinin kapsüllemesi amacıyla bir kaplama malzemesi olan karboksimetil selülozu (CMC) kullanmışlardır. İlaç salım çalışmalarında, CMC kaplı MG @mSiO<sub>2</sub>-IBU malzemesinden (CMC/MG@mSiO<sub>2</sub>-IBU) 8 saat içinde ibuprofenin salındığı gözlenmiştir. Böylece hazırlanan CMC/MG@mSiO<sub>2</sub>-IBU biyo nanokompoziti, ibuprofen etkin maddesinin kontrollü salımı ile potansiyel olarak güvenli bir taşıyıcı olarak önerilmiştir [36].

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Manyetit / Grafen Oksit kompozitini sentezleyerek bu malzemenin kobalt (II) giderimine yönelik uygulamalarını incelemişlerdir. Grafen oksidi, modifiye Hummers metoduyla doğal grafitten sentezlemişlerdir. M/GO kompoziti ise GO varlığında  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ve  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 'nun birlikte çöktürülmesi yöntemi ile sentezlenmiştir.

Çalışmalarında SEM, TEM, XRD, XPS analizlerini yapmışlardır. Çalışmanın devamında Co (II) 'nin M/GO kompozit üzerinde emilmesini, çeşitli koşullar altında gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda M/GO bağlı Co (II)'ın, kolay manyetik ayırma ile hızlı bir şekilde ayrılabilir ve bir çözeltiden geri kazanılabilir olduğunu görmüşlerdir. M/GO manyetik kompozitinin, doğal ortamda metal iyon kirliliği temizliği için çok uygun bir malzeme olduğu sonucuna varmışlardır [17].

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kimyasal indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerinde tek dağılımlı  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri kontrol edilebilir birleşme ile sentezlemişlerdir. Çalışmalarında TEM, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), UV-vis, FT-IR, Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX), Raman Spektroskopisi, TGA ve VSM analizlerini yapmışlardır. GO bazlı manyetik kompozitlerin yapısal özelliği, antikanser ilaçların verimli şekilde yüklenmesini veya aromatik olarak yapılandırılmış kimyasal kirleticilerin GO tabakalarının bazal bölgesine adsorbe edilmesini kolaylaştırmaktadır. Bu yaklaşımla çalışmalarında, basitçe nanopartiküllerin tipini ve NP'lerin GO'ya oranını farklı uygulamalara uyarlayıp değiştirerek çok çeşitli rGO NP kompozitleri oluşturmak için genelleştirilebilirliğini göstermişlerdir [37].

Othman ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, grafen oksit manyetik demir oksit nanopartiküllerini (GO-MNP) sonomekanik teknik kullanarak sentezlemiş ve metilen mavisi boyasının giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Sentezledikleri nanopartikülleri XRD, FT-IR,  $N_2$  Adsorpsiyon-desorpsiyon, FESEM, Zeta Potansiyeli analizleri ile karakterize etmişlerdir. Kesikli adsorpsiyon deneylerini, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, çözelti pH'ı, adsorban dozajı ve temas süresi gibi çeşitli parametrelerde araştırmışlardır. Sentezledikleri adsorban ile metilen mavisi giderimi için %99,6 giderim verimi elde etmişlerdir. Çözeltideki metilen mavisi boyasının giderim oranınının, daha yüksek pH, çözeltide daha büyük adsorban dozu ve daha uzun temas süresi kullanıldığında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon davranışını belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kullanmışlardır. Denge verilerini her iki izoterm tarafından iyi bir şekilde modelleyerek, kinetik çalışmada adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele iyi bir şekilde uyduğunu değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının etkili bir şekilde uzaklaştırılması için GO-MNP kullanımının potansiyelini göstermişlerdir [30].

Literatür araştırması kapsamında çeşitli bilim insanlarının yaptıkları çalışmalar bu tabloda özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür Araştırması Özeti Tablosu

Yazar	Malzeme	Karakterizasyon Yöntemleri	Sentez Yöntemi	Sonuçlar
Poedji Hariani ve Diğerleri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	XRD, SEM-EDS, TEM, VSM	Birlikte Çöktürme	Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan, çapı 5-20 nm ve doygunluk manyetizasyon değeri 89,46 emu g <sup>-1</sup> olan süperparamanyetik özelliklere sahip nanopartiküllerin, basit bir manyetik ayırma işlemi ile sudaki boyayı uzaklaştırmak için uygun olduğu tespit edilmiştir.
Erdem Alp ve Diğerleri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	TEM, VSM, XRD ve FT-IR	Birlikte Çöktürme	Sentez ortamının Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> oranının, tuz varlığı/yokluğu, ve NaOH konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin SPION'ların boyutunu, boyut dağılımını, kristallliğini ve geometrisini etkilediği tespit edilmiştir.
Aliah-mad ve Diğerleri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XRD, FT-IR, TEM, DSC, VSM.	Birlikte Çöktürme Termal Ayırıştırma	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanopartiküllerine uygun ısı işlem uygulanarak γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanopartikülleri başarılı bir şekilde elde edilebilir.
Gui-Yin Li ve Diğerleri	Manyetik Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - kitosan nanopartikül	FT-IR, TEM, XRD, VSM	Hidrotermal Yöntem Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> yüzeyine kovalent bağlanma	Manyetik Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -kitosan nanopartikülleri, SCMD protein adsorpsiyonu için manyetik bir nanoadsorbent olarak oldukça etkilidir.
Shen Wu ve Diğerleri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	XRD, FE-SEM, VSM	Ultrasonik Destekli Birlikte Çöktürme	Vakum veya koruyucu gaz işlemleri yerine yüzey aktif madde ile kaplanmış demir partikülleri kullanılarak Fe <sup>2+</sup> oksidasyonu ve partiküllerin topaklanması sorunları çözülmüştür.

Çizelge 2.1. (devamı) Literatür Araştırması Özeti Tablosu

Yazar	Malzeme	Karakterizasyon Yöntemleri	Sentez Yöntemi	Sonuçlar
Malihe Pooresmaeil ve Diğerleri	CMC kaplı, Mezogözenekli Silika Kaplı Manyetik Grafen Oksit Yüklü İbuprofen (CMC/MG@mSiO <sub>2</sub> -IBU)	FT-IR, N <sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyonu, XRD, SEM, TEM, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Zeta potansiyeli, VSM	Birlikte Çöktürme	CMC kaplı MG@mSiO <sub>2</sub> -IBU malzemesinden 8 saat içinde ibuprofen salınarak, ibuprofen etkin biyo nanokompoziti, kontrollü ilaç salımı ile potansiyel olarak güvenli bir taşıyıcı olarak önerilmektedir.
Mancheng Liu ve Diğerleri	Manyetit / Grafen Oksit	SEM, TEM, XRD, XPS	Birlikte Çöktürme	M/GO manyetik kompoziti, doğal ortamda metal iyon kirliliği temizliği için kullanılabilir.
Yi Zhang ve Diğerleri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO	TEM, AFM, UV-vis, FT-IR, EDX Raman Spektroskopisi, TGA, VSM	Kontrol Edilebilir Birleşme	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO, antikanser ilaçların etkili bir şekilde yüklenmesini veya aromatik yapıli kimyasal kirleticilerin GO tabakalarının bazal bölgesine adsorbe edilmesini kolaylaştırır.
Nur Hidayati Othman ve Diğerleri	Grafen Oksit - Manyetik Demir Oksit (GO-MNP)	XRD, FT-IR, N <sub>2</sub> Adsorpsiyon-desorpsiyon, FESEM, Zeta Potansiyel	Sonomekanik Yöntem	Sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının adsorpsiyonu için GO-MNP kullanımı gelecek vaat etmektedir.

### 3. DENEYSEL METOD

#### 3.1. Grafen Oksit Sentezi

Bu bölümde çalışma kapsamında hazırlanan manyetik nanopartikül içerikli grafen oksit sentezi hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Modifiye Hummers yöntemi ile grafitten grafen oksit sentezlenmiştir (Şekil 3.1) [28,38].

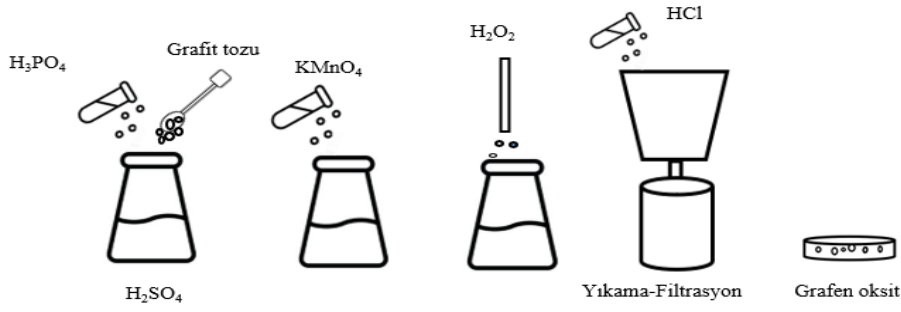
##### Kullanılan kimyasallar

- 0.45 g Grafit (<2 µm, %99 saflıkta, Aldrich)
- 54 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%95-97 saflıkta, Merck)
- 2 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%85-88 saflıkta, Sigma- Aldrich)
- 2.64 g KMnO<sub>4</sub>
- 1.35 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 20 ml HCl (%37 saflıkta, Merck)
- 60 ml deiyonize su

##### Grafen oksitin modifiye Hummers metodu ile sentez basamakları

1. Grafen oksit, geleneksel Hummers yönteminden farklı olarak modifiye edilmiş Hummers metodu kullanılarak grafit pullarından elde edilmiştir.
2. Bu yöntemde sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.
3. Daha sonra karıştırma koşulu altında grafit tozu karıştırma çözeltisine yavaşça ilave edilir.
4. Çözeltiye 10 dakika boyunca potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) yavaşça ilave edilir.
5. Bu karışım, çözelti koyu yeşil olana kadar 48 saat karıştırılır.
6. Aşırı KMnO<sub>4</sub>'ü ortadan kaldırmak için, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) damla damla eklenir ve 10 dakika boyunca karıştırılır.
7. Ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve soğumaya bırakılır.
8. Soğuyan çözeltiye hidroklorik asit (HCl) ve deiyonize su damla damla eklenir.
9. 200 rpm olan karıştırma hızı soğumanın daha hızlı gerçekleşebilmesi için bir süre sonra 300 rpm'e çıkarılır.
10. Karışım nuçe erleni ve beher hunisi düzeneği ile süzülür.

11. Bu yıkama işlemi 4 defa tekrar edilir.



Şekil 3.1. Modifiye Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksit sentez basamakları

### 3.2. Manyetik-Grafen Oksit Nanopartikül Sentezi

Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen grafen oksit ve demir iyonlarının birlikte çöktürme yöntemi ile grafen oksite manyetik özellik kazandırılmıştır [17]. Böylece manyetik – grafen oksit nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.1. Manyetik-Grafen Oksit-2/3 (MNGO-2/3) nanopartikül sentezi

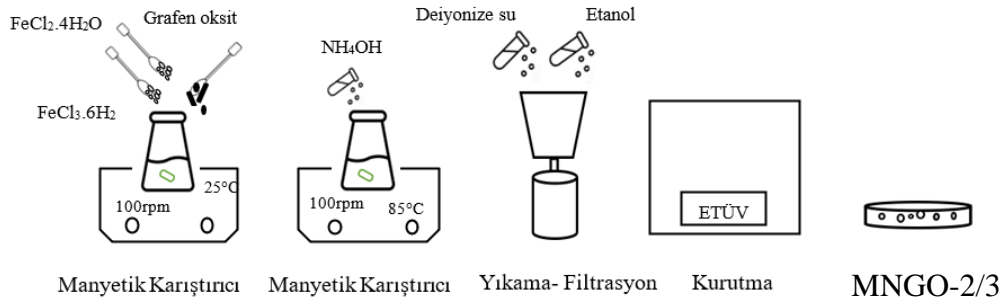
##### Kullanılan kimyasallar

- 0,6 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (%99 saflıkta)
- 1,152 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%99 saflıkta)
- 25 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  (%30 saflıkta, Merck)
- 0,10 g Grafen Oksit
- 150 ml deiyonize su

##### MNGO-2/3 nanopartikül sentez basamakları

1. Demir (II) oksit ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Demir (III) Oksit ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve grafen oksit deiyonize suda 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır (Şekil 3.2) (EK-1.).
2. Karıştırma koşulu altında sıcaklık  $85^\circ\text{C}$ 'ye çıkartılır.
3. Daha sonra karıştırma koşulu altında Amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) yavaşça ilave edilir. Bu aşamada pH 11-12 aralığında olmalıdır.
4.  $85^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırılır.
5. Deiyonize su ve etanol ile çözelti 4 kere yıkanır.
6. Karışım nuçe erleni ve beher hunisi düzeneği ile süzülür.

7. Sonrasında 90°C etüvde 1 saat kurumaya bırakılır.



Şekil 3.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MNGO-2/3 sentez basamakları

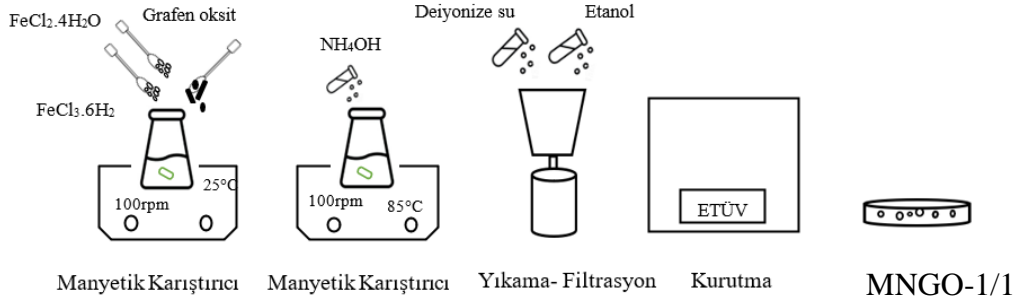
### 3.2.2. Manyetik-Grafen Oksit-1/1 (MNGO-1/1) nanopartikül sentezi

#### Kullanılan kimyasallar

- 0,722 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (%99 saflıkta)
- 0,982 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%99 saflıkta)
- 25 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  (%30 saflıkta, Merck)
- 0,10 g Grafen Oksit
- 150 ml deiyonize su

#### MNGO-1/1 nanopartikül sentez basamakları

1. Demir (II) oksit ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Demir (III) Oksit ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve grafen oksit deiyonize suda 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır (Şekil 3.3).
2. Karıştırma koşulu altında sıcaklık 85°C'ye çıkartılır.
3. Daha sonra karıştırma koşulu altında Amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) yavaşça ilave edilir. Bu aşamada pH 11-12 aralığında olmalıdır.
4. 85°C'de 1 saat karıştırılır.
5. Deiyonize su ve etanol ile çözelti 4 kere yıkanır.
6. Karışım nuçe erleni ve beher hunisi düzeneği ile süzülür.
7. Sonrasında 90°C etüvde 1 saat kurumaya bırakılır.



Şekil 3.3. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MNGO-1/1 sentez basamakları

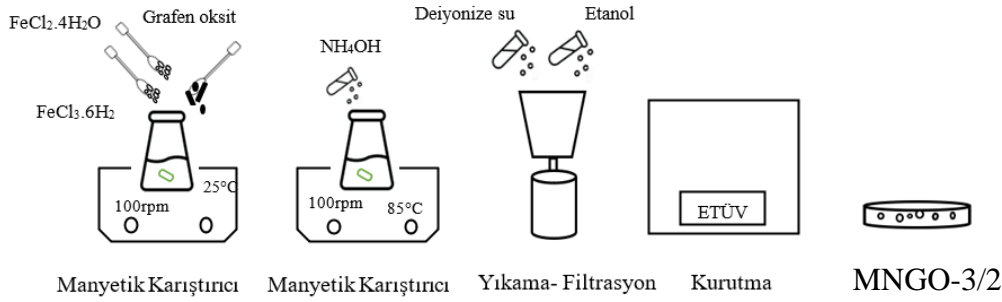
### 3.2.3. Manyetik-Grafen Oksit-3/2 (MNGO-3/2) nanopartikül sentezi

#### Kullanılan kimyasallar

- 0,847 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (%99 saflıkta)
- 0,813 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%99 saflıkta)
- 25 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  (%30 saflıkta, Merck)
- 0,10 g Grafen Oksit
- 150 ml deiyonize su

#### MNGO-3/2 nanopartikül sentez basamakları

1. Demir (II) oksit ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Demir (III) Oksit ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve grafen oksit deiyonize suda 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır (Şekil 3.4).
2. Karıştırma koşulu altında sıcaklık  $85^\circ\text{C}$ 'ye çıkartılır.
3. Daha sonra karıştırma koşulu altında Amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) yavaşça ilave edilir. Bu aşamada pH 11-12 aralığında olmalıdır.
4.  $85^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırılır.
5. Deiyonize su ve etanol ile çözelti 4 kere yıkanır.
6. Karışım nuçe erleni ve beher hunisi düzeneği ile süzülür.
7. Sonrasında  $90^\circ\text{C}$  etüvde 1 saat kurumaya bırakılır.



Şekil 3.4. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MNGO-3/2 sentez basamakları

### 3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Demir iyonları oranı değiştirilerek sentezlenen manyetik grafen oksit kompozit malzemeleri (MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2) sorbent olarak kullanılarak metilen mavisi (MB) ile adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenebilmesi için pH, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı dahil olmak üzere farklı parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH'nın (2-10), başlangıç boya konsantrasyonunun (1-3-5 mg/L) ve çalışma sıcaklığının (30°C-45°C - 60°C) boya adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, çalışma hacmi 50 mL, çalkalama hızı 100 rpm ve sorbent miktarı 0,10 mg/L olan 50 mL'lik erlenmeyer balonunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sırasında, boya konsantrasyonunu analiz etmek için önceden belirlenmiş zaman aralıklarında filtre enjeksiyonu kullanılarak boya çözeltisinden 3 mL numune çekilmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonu 664 nm dalga boyunda Jasco V-730 Spectrophotometer UV-Görünür Bölge spektrum cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Metilen mavisi boyanın dengede veya “t” zamanında giderim verimliliği aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanmıştır:

$$\text{Dengede giderim verimliliği} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$t \text{ zamanında giderim verimliliği} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

$C_0$  : başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L),

$C_e$  : dengede metilen mavisi konsantrasyonu(mg/L),

$C_t$  : t zamanında metilen mavisi konsantrasyonu (mg/L).

Manyetik grafen oksit sorbentlerinin birim kütlesi başına adsorbe edilen boya miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) dengede ( $q_e$ ) ve “t” zamanında ( $q_t$ ) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3.3)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (3.4)$$

Burada;

q : adsorpsiyon kapasitesi (mg MB/g sorbent),

V : boya çözeltisinin hacmi (L),

m : manyetik grafen oksit adsorbanın kütlesi (g).

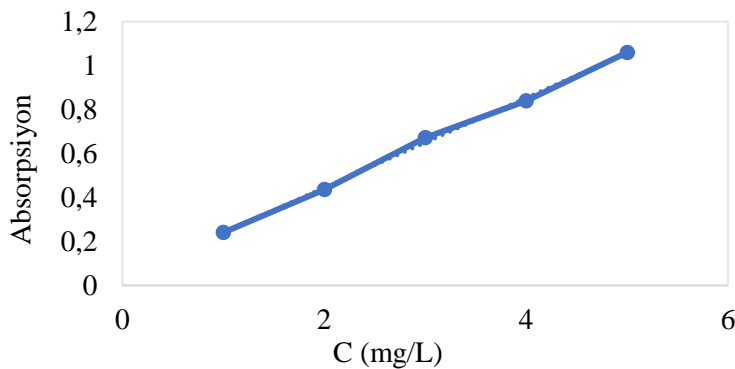
### 3.3.1. Metilen mavisi stok çözeltisinin hazırlanması

Metilen mavisi konsantrasyonu 20 mg/L olan stok çözelti, 10 mg boya tozunun (metilen mavisi) distile su ile doldurulmuş 500 mL'lik bir balon jodede çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile hacmine tamamlanarak hazırlanmıştır. Deneylerde taze hazırlanmış metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır.

### 3.3.2. Metilen mavisi çözeltisi için kalibrasyon grafiğinin çizilmesi

Stok çözeltisi uygun şekilde seyreltilerek farklı boya konsantrasyon çözeltileri (1, 2, 3, 4 ve 5 mg/L) hazırlanmıştır. Numunelerde bulunan boya miktarını belirlemek için referans olarak saf su kullanılarak boya konsantrasyonu ve 664 nm sabit dalga boyundaki absorpsiyonlar okunarak Şekil 3.3'te verilen kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

$$A_{664} = 0,2043 C_{MB} \quad (R^2 = 0,9981)$$



Şekil 3.5. Metilen mavisi için kalibrasyon grafiği ( $\lambda=664$  nm)

### 3.3.3. Adsorpsiyon deneyi için pH'ın belirlenmesi

Metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmalarında optimum pH değerinin belirlenmesi için farklı pH değerlerinde 2, 4, 6, 8 ve 10 deneyler yapılmıştır. 20 mg/L konsantrasyonundaki metilen mavisi stok çözeltisinden 25 ml alınarak pH değeri ayarlaması 2, 4, 6, 8 ve 10 için HCl ve NaOH kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilere 10 mg MNGO-3/2 sorbenti eklenmiştir. Çalkalamalı sıcak su banyosu 30°C'de iken, çalkalama hızı 100 rpm'de her 20 dakikada veri alınarak ölçümler UV-Görünür Bölge Spektrofotometre cihazında 664 nm dalga boyunda yapılmıştır.

### 3.3.4. Adsorpsiyon deneyi için konsantrasyon çalışması

20 mg/L konsantrasyonundaki metilen mavisi stok çözeltisinden, konsantrasyonların 1 ppm, 3 ppm ve 5 ppm'e ayarlanması için sırasıyla 2,5ml, 7,5 ml ve 12,5 ml alınarak çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler, HCl ve NaOH kullanılarak pH değeri 6'ya ayarlanmıştır. Sorbent miktarı değiştirilmemiştir. 10 mg MNGO-2/3, 10 mg MNGO-1/1 ve 10 mg MNGO-3/2 kompozitleri çözeltilere eklenmiştir.

Hazırlanan 9 farklı çözelti, sıcaklığı 30°C'ye ayarlanan çalkalamalı sıcak su banyosuna alınmıştır ve çalkalama hızı 100 rpm olarak ayarlanmıştır. Her 20 dakikada bir veri alınarak ölçümler UV-Görünür Bölge Spektrofotometre cihazında 664 nm dalga boyunda yapılmıştır.

### 3.3.5. Adsorpsiyon deneyi için sıcaklık çalışması

Çalışma sıcaklığının belirlenebilmesi için konsantrasyonları ve pH'ı belli metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. 20 mg/L konsantrasyonundaki metilen mavisi stok çözeltisi kullanılarak konsantrasyon 1 ppm'e, pH değeri 6'ya ayarlanarak çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Sorbent miktarı değiştirilmemiştir. 10 mg MNGO-2/3, 10 mg MNGO-1/1 ve 10 mg MNGO-3/2 kompozitleri çözeltilere eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler, sırasıyla 45°C ve 60°'ye ayarlanan çalkalamalı sıcak su banyosuna alınmıştır. Her 20 dakikada bir veri alınarak ölçümler UV-Görünür Alan Spektrofotometre cihazında 664 nm dalga boyunda yapılmıştır.

### 3.3.6. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarı ile sabit bir sıcaklık ve pH değerinde bir denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi tanımlamak için çok kullanışlıdır. Langmuir, Freundlich Temkin ve Henry adsorpsiyon izotermi, denge verilerinin analizi için çok çeşitli çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Sentezlenen MNGO kompozitlerinin adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemek için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry adsorpsiyon izoterm modellerinden yararlanılmıştır.

*Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli:* Homojen bir yüzeye sahip yüzeyde sadece tek bir tabaka olduğunu ve tek tabaka adsorpsiyonundan sonra adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaştığını varsayar. Langmuir adsorpsiyon izotermi modeli Eşitlik 3.5'te verilen matematiksel ifade ile temsil edilmektedir [39-42].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.5)$$

Bu matematiksel ifadede;

$q_e$ : dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

$q_m$ : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

$C_e$ : denge boya konsantrasyonu (mg/L),

$K_L$ : Langmuir sabiti (L/mg).

Langmuir adsorpsiyon izotermi  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  grafiği çizilerek elde edilir. Sırasıyla kesişim ve eğimden belirlenen  $q_m$  ve  $K_L$  ile düz bir çizgi verir [39,41]. Boyutsuz ayırma faktörü olan  $R_L$  faktörü, Langmuir izotermi için bir diğer önemli özelliğidir.  $R_L$  faktörü Eşitlik 3.6'da verilen matematiksel formül ile ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.6)$$

Bu matematiksel ifadede;

$K_L$ : Langmuir izoterm sabiti (L/mg),

$C_0$ : başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L).

Adsorpsiyon sürecindeki uygunluğun bir göstergesi olan boyutsuz Langmuir sabiti  $R_L$ , 0 ile 1 arasında değiştiğinde uygunluğun sağlandığını gösterir.  $R_L > 1$  sürecin elverişsiz olduğunu,  $R_L = 1$  sürecin doğrusal olduğunu ve  $R_L = 0$  sürecin tersinmez olduğunu gösterir [39].

*Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli:* Heterojen bir yüzeyde çözünen maddelerin bir sıvıdan katı bir yüzeye adsorpsiyonunun belirlenmesi için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon sürecinin çoklu katmanlarda gerçekleştiğini varsayar. Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusal formu Eşitlik 3.7'te verilen matematiksel ifade ile temsil edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3.7)$$

Bu matematiksel ifadede;

$n$  : Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu,

$K_F$ : Freundlich adsorpsiyon sabiti ((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>).

1/n değeri 0 ile 1 arasında değişir. 1/n'nin eğimi yüzeyin heterojenliğinin bir ölçüsüdür. 1/n 0'a yaklaştıkça, yüzeyin heterojen olduğunun ve modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunun göstergesidir [41,42]. Freundlich adsorpsiyon izotermi,  $\ln q_e$  ile  $\ln C_e$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Sırasıyla kesişim ve eğimden belirlenen  $n$  ve  $K_F$  ile düz bir çizgi verir [42,43].

*Temkin adsorpsiyon izoterm modeli:* Yüzeye adsorbe olan adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimi açıklamak için Temkin izoterm modeli geliştirilmiştir. Eşitlik 3.8'de verilen matematiksel ifade Temkin adsorpsiyon izoterm modelini temsil etmektedir [43,44].

$$q_e = q_T (\ln K_T + \ln C_e) \quad (3.8)$$

Bu matematiksel ifadede;

$K_T$ : Temkin izoterm denge bağlanma sabiti,

$q_T$ : birim bağlanma enerjisi başına boyar madde adsorpsiyonu için diferansiyel yüzey kapasitesi (mg/g)'dir.

Temkin adsorpsiyon izotermi,  $q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  grafiği çizilerek elde edilir. Sırasıyla kesişim ve eğimden belirlenen  $q_t$  ve  $K_T$  ile düz bir çizgi verir.

*Henry adsorpsiyon izoterm modeli:*  $q_e$  ve  $C_e$  arasında doğrusal bir ilişki olan Henry adsorpsiyon izoterm modeli, Eşitlik 3.9'da verilen matematiksel ifade ile temsil edilmektedir [30,43].

$$q_e = K_H C_e \quad (3.9)$$

Bu matematiksel ifadede;

$K_H$  : Henry sabiti (L/mg),

$C_e$ : denge boya konsantrasyonu (mg/L)

### 3.4. Numunelerin Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında hazırlanan malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için, XRD, FT-IR,  $N_2$  Adsorpsiyon-Desorpsiyonu, SEM, VSM ve Zeta Potansiyeli ve adsorpsiyon deneyleri ile UV -Görünür Bölge analizleri gerçekleştirilmiştir. GO ve MNGO kompozit malzemelerin kristalliği, düşük açılı XRD analizi için  $0,2^\circ$  dakika<sup>-1</sup> tarama hızında Cu  $K\alpha$  radyasyonlu (40 kV ve 15 mA) Rigaku Ultima-IV difraktometre kullanılarak X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile araştırılmıştır. Örneklerin yapısal bağlarını ve fonksiyonel gruplarını araştırmak için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Ölçümler  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  orta kızılötesi bölgede yüksek çözünürlüklü ( $4\text{cm}^{-1}$ ) Jasco 4700 ATR/FT cihazında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin karakteristik morfolojik yapısı, Orta Dođu Teknik Üniversitesi, Merkez laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanan numunelerin gözenek yapısı ve yüzey alanı değerleri 77 K'de elde edilen  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Quantachrome Autosorb-1C) ile belirlenmiştir.  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden önce numuneler 393 K'de 3 saat boyunca vakumla kurutulmuştur. Örneklerin gözenek boyutu dağılımlarını belirlemek için Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılmış ve desorpsiyon verileri kullanılarak 0,05-0,30  $N_2$  bağıl basınç aralığında Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile özgül yüzey alanları ölçülmüştür. Numunelerin manyetik özelliklerini oda sıcaklığında ölçmek için titreşimli bir numune manyetometresi (VSM) kullanılmıştır. Nanopartiküllerin

manyetik karakterizasyonu, Cryogenic Limited PPMS fiziksel özellik ölçüm sisteminde titreşimli numune manyetometresi (VSM) kullanılarak, oda sıcaklığında, -5000 ila 5000 Oe aralığında bir manyetik alanla yapılmıştır.

### 3.4.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını kırınım analizi (XRD), katı bir malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında detaylı bilgiler sunar. X-ışını kırınım analizinde, karakterize edilecek numuneden bir X-ışını demeti geçirilir ve incelenen X-ışınlarının yolundaki atomlar tarafından saçılır veya kırılır. X-ışınlarının birbirleriyle saçılması sonucu oluşan girişim, Bragg yasası ve uygun şekilde konumlandırılmış bir dedektör kullanılarak gözlemlenir ve malzemenin kristal yapı özellikleri belirlenir [45]. X-ışını kırınım analizi ile malzeme karakterizasyonu sayesinde bir malzemenin karakteristiği olan kırınım desenleri elde edilir ve bu kırınım desenleri o kristali tanımlar [46]. Bragg yasası iki gözenek merkezi arasındaki mesafeyi belirlemek için kullanılmaktadır. Eşitlik 3.10'daki matematiksel ifade ile gösterilmektedir [47].

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (3.10)$$

Burada;

$\lambda$  : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K $\alpha$   $\lambda=0.15406$  nm),

n: analizde kullanılan cihaza ve çalışılan numuneye bağlı olan sabit (1 olarak kabul edilmiştir.)

$\theta$ : Kırınım açısı

$d_{100}$ : Malzemenin X-ışını kırınım desenlerindeki karakteristik pikleri arasında ana pikin (100 kırınım piki) interplanar boşluğu

Malzemenin kristal boyutunu belirlemek için Scherrer yasası kullanılmaktadır. Eşitlik 3.11'deki matematiksel ifade ile gösterilmektedir.

$$L = \frac{n \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.11)$$

Burada;

L : Kristal boyutu (nm),

$\lambda$  : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K $\alpha$   $\lambda=0.15406$  nm),

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan sabit (0,89 olarak kabul edilmiştir.),

$\theta$ : En şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ( $2\theta/2$ ),

B<sub>gerçek</sub>: En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan (“Full width at half maximum”, FWHM) [47,48].

### 3.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR), malzemelerin molekül ya da bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgi sunar. FT-IR analizinde, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların kızılötesi ışık ile titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri, malzemenin organik ve inorganik fonksiyonel gruplarının tanımlanmasını sağlar. Yapıdaki bağların çeşidi, bağlanma yerleri ve yapının aromatikliği ya da alifatikliği hakkında bilgi verir. Farklı yapılara sahip farklı moleküller farklı spektrumlar üretir. Böylece spektrumlar molekülleri tanımlamak ve ayırt etmek için kullanılır [49,50].

### 3.4.3. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)

Titreşimli örnek manyetometresi toz halindeki manyetik malzemeleri karakterize etmek için kullanılır. VSM analizi ile manyetik malzemelerin histeresis döngüleri, manyetizasyon eğrisi ve ısıtma/ soğutma eğrisi gibi temel manyetik özellikleri hakkında bilgi edinilir. VSM analizi Faraday'ın indüksiyon yasası prensibine dayanır.

### 3.4.4. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyonu analizi

N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyonu analizi gaz moleküllerinin katı yüzeyine adsorplanması prensibine dayanan, yüzey alanlarını, gözenek hacimlerini, boyutlarını ve dağılımlarını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Gaz/katı ara yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ölçümü ile katı yüzeylerin doğası ve davranışına ilişkin birçok temel bilgi sunar. Bu yöntem, bir numune kabının sıvı azot kabına daldırılmasını

içerir. Numune sıvı azot kabının içindeyken gaz karışımı gönderilir. Gaz karışımındaki N<sub>2</sub> malzemenin yüzeyinde adsorbe edilir. Adsorpsiyon tamamlandığında sıvı nitrojen kabı kendiliğinden aşağı düşer. Ünite numune kabına sıcak hava üfler ve numune yüzeyinde adsorbe olan azot desorbe olur. Desorbe edilen azotun yüzey alanı cihaz ekranından okunur. Bu değer tartılan ilk numunenin ağırlığına bölünür ve gram başına yüzey alanı m<sup>2</sup>/g cinsinden hesaplanır [47,51].

### **3.4.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir ışın kullanarak, elektron-numune etkileşimlerinden kaynaklanan sinyaller ile numunenin morfolojisi, kimyasal bileşimi, kristal yapısı ve faz geçişleri dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir. Birçok uygulamada, veriler numune yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde toplanır ve bu özelliklerdeki uzamsal değişimleri gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur.

### **3.4.6. Zeta potansiyeli**

Zeta potansiyeli, partikülün yüzey morfolojisi ve dağılma mekanizmaları hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Zeta potansiyeli, partikülün içinde bulunduğu sıvının pH'ı ile değişir. Bu değişimin sıfır olduğu pH, yani bir elektrik alanında taşınımın gerçekleşmediği pH, izoelektrik nokta olarak adlandırılır [46]. Malzemenin yüzeyi pH < pHPZC'de protonlanır. Anyonik boya ve sorbent arasındaki elektrostatik etkileşim artar ve buna bağlı olarak boya giderim yüzdesi artar. Bunun aksine, pH > pHPZC'de sorbent yüzey protonasyonu daha düşüktür ve sorbent/sorbat elektrostatik etkileşiminin azalması nedeniyle boya giderimi daha düşüktür [29,43].

### **3.4.7. UV-Vis spektroskopisi**

UV-Vis spektroskopisi çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, bir ışın demetinin bir numunede geçtikten veya bir numune yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesi prensibine dayanmaktadır.



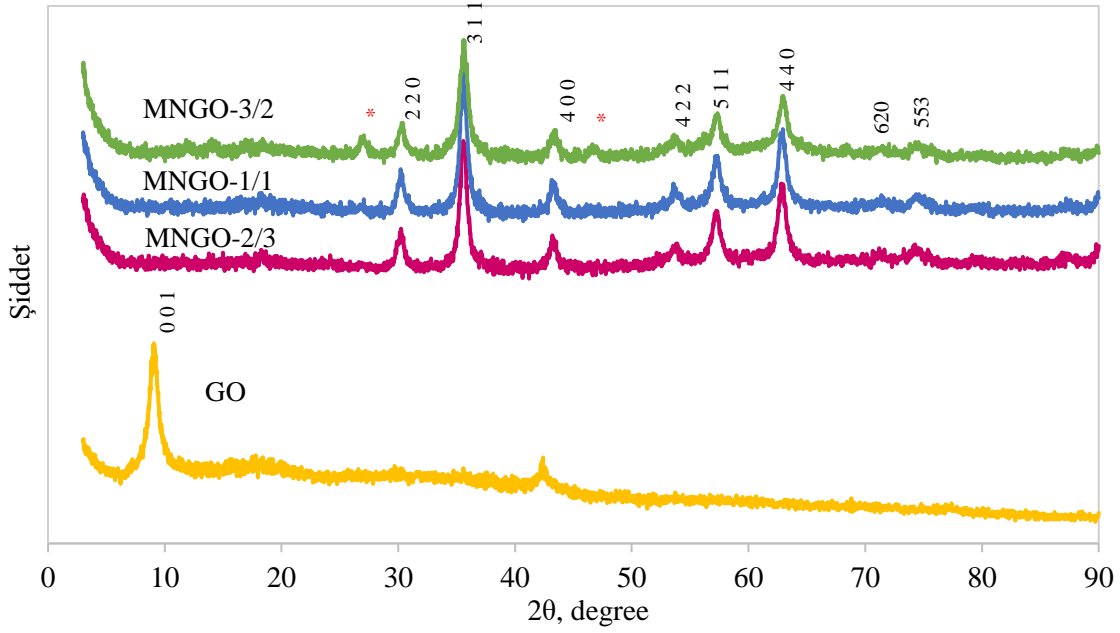
## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Bu çalışmada, ilk olarak grafen oksit malzemesi (GO) Modifiye Hummers Yöntemi ile saf grafit tozundan sentezlenmiş ve demir iyonları ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) kaynağı oranı 2/3, 1/1 ve 3/2 olacak şekilde birlikte çöktürme yöntemi ile manyetik grafen oksit kompozit malzemeleri hazırlanmıştır.

GO ve MNGO kompozit malzemelerinin kristal yapı tayinleri için XRD analizinden yararlanılmıştır. GO, demir iyonları ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) oranı 2/3, 1/1 ve 3/2 olarak sentezlenen manyetik grafen oksit kompozit malzemelerin XRD kırınım desenleri Şekil 1’de verilmiştir. Manyetik grafen oksit kompozit malzemelerinde  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin karakteristik pikleri elde edilirken, yapıda grafen okside ait pikler de görülmüştür.

Grafen oksit malzemesinin XRD kırınım desenlerinde görülen  $2\theta=9,13^\circ$  ve  $2\theta=42,34^\circ$  pikleri literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında GO yapısına ait karakteristik piklerdir. Benzer olarak Tanwar ve arkadaşları GO'e ait karakteristik piki  $2\theta=10,2^\circ$  civarında güçlü bir şekilde elde etmişlerdir [35]. Demir iyonları ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) oranı 2/3, 1/1 ve 3/2 olan MNGO kompozit malzemelerinde görülen  $2\theta=30,2^\circ$ ,  $2\theta=35,5^\circ$ ,  $2\theta=43,2^\circ$ ,  $2\theta=53,8^\circ$ ,  $2\theta=57,3^\circ$  ve  $2\theta=62,8^\circ$  pikleri  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin literatürde verilen (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemiyle uyuşmaktadır (JCPDS No. 19-0629) [31,52]. MNGO-3/2 kompozit malzemesindeki  $2\theta=26,9^\circ$  ve  $2\theta=47,02^\circ$  kırınım piklerinin  $\gamma$ -FeOOH ve  $\beta$ -FeOOH yapısından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (JCPDS No. 34-1266, PDF 08-0098) [.  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ 'ün kübik formunun XRD spektrumu  $Fe_3O_4$ 'ünkiyle benzer pikleri de içerdiğinden ve nanopartiküller söz konusu olduğunda bu iki bileşiği sadece XRD'den ayırt etmek zordur. Parçacıkların kristal yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için FT-IR analizi yapılmıştır [18,32]. Lyubutin ve arkadaşları manyetik nanopartikül içerikli hazırladıkları grafen oksit kompozit malzemesinde ( $Fe_xO_y/G$ ) yapısında hematitin varlığını gözlemlemişlerdir [18]. MNGO-3/2 kompozit malzemesindeki 3/2 oranındaki  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonları, demir oksit nanopartiküllerinin kristal yapısının değişebileceğini göstermektedir [7,32]. MNGO kompozit malzemelerin sentezinde 4/1 oranında Fe kaynağı/GO kullanılması nedeniyle GO yapısına ait karakteristik pikler numunelerin XRD grafiklerinde görülmemektedir.



Şekil 4.1. GO, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 örneklerinin X-ışınım kırınım desenleri (\*  $\gamma$ -FeOOH ve  $\beta$ -FeOOH yapılarına ait olduğu düşünülen pikler)

Sentezlenen grafen oksit ve manyetik grafen oksit nanopartiküllerin kristal boyutu en şiddetli yansıma piki ile hesaplanmıştır. Grafen oksidin kristal boyutu Eşitlik 3.11’de verilen Scherrer formülü ile 9 nm olarak hesaplanmıştır. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 malzemeleri için manyetit fazlarının kristal boyutu sırasıyla 11,9 nm, 12 nm ve 9,9 nm olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Manyetik grafen oksit kompozit malzemesindeki  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oranı arttıkça yapıdaki diğer demir bileşiklerinin ( $\gamma$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH ve/veya  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oluşumuna bağlı olarak manyetit kristal boyutu azalmıştır [53,54]. Nanopartiküllerin kristal boyutunun artmasıyla pik yoğunlukları artmış ve pik genişlikleri azalmış, böylece düşük yoğunluklu pikler görünür hale gelmiştir [55]. MNGO-3/2 numunesinin spektrumundaki farklı pikler de daha yüksek yüzey alanına sahip daha küçük manyetik nanopartiküllerin oksidasyonu nedeniyle görülebilir [7,32,56]. Reaksiyonun, inert atmosfere kıyasla oksidatif bir ortam olan hava atmosferi altında gerçekleştirildiği unutulmamalıdır. Sentezlenen kompozit malzemelerin ortalama parçacık boyutu, grafen oksit içindeki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  parçacıkları için 20 nm’nin altındadır. Sentezlenen manyetik nanopartiküller süperparamanyetik özellik göstermektedir [32,56].

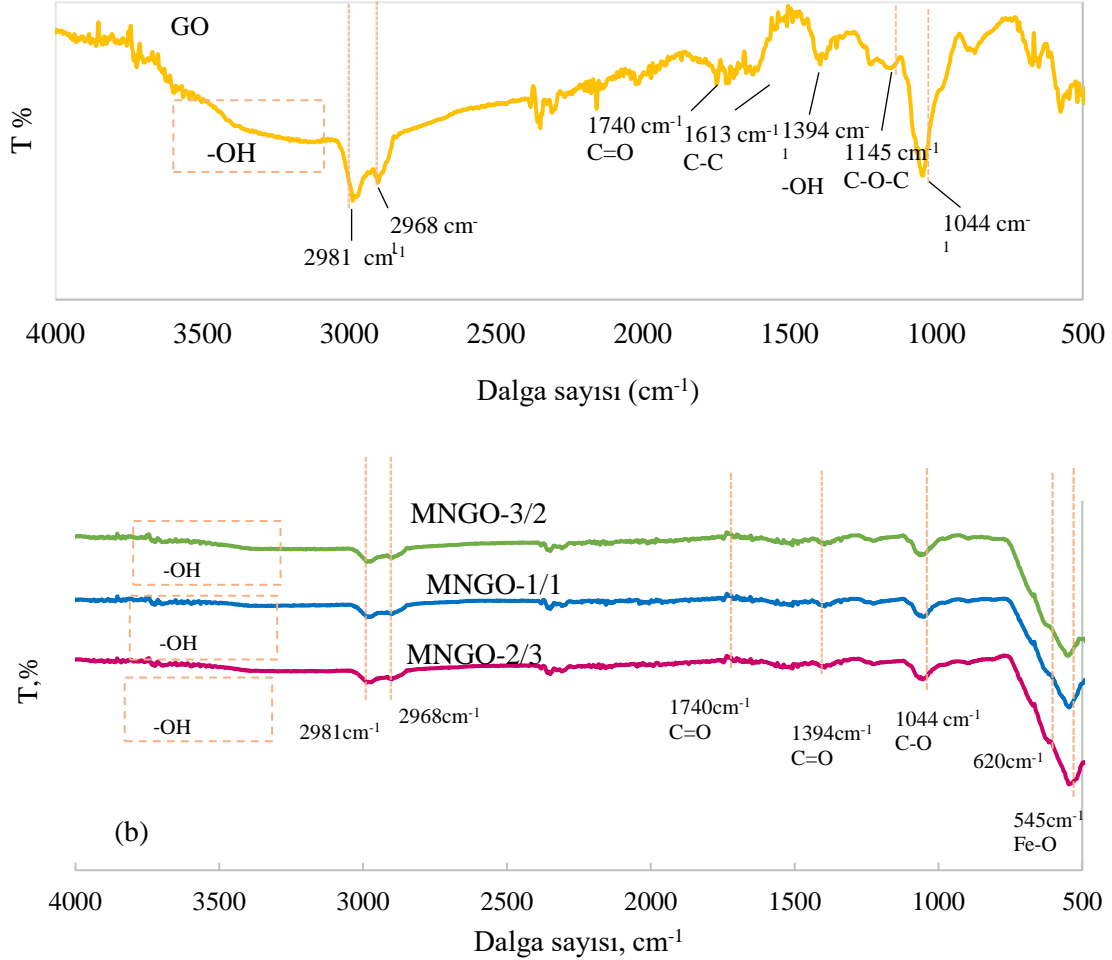
Çizelge 4.1. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin manyetit fazına ait kristal boyutları

Numune	Manyetit fazının Kristal boyutu nm
MNGO-2/3	12
MNGO-1/1	11,9
MNGO-3/2	9,9

GO numunesine ait FT-IR spektrumu literatür ile uyumlu olarak 3500 ve 3000  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan geniş pik ve grafen oksit üzerine adsorbe edilen su moleküllerinin OH gruplarının gerilme ve bükülme titreşimine karşılık gelen 1394  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin bir pik göstermektedir. Böylece, GO malzemesinin güçlü bir hidrofilikliğe sahip olduğu sonucuna varılabilir. 1740  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karbonil (C=O) gerilme titreşimlerini, 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik grafen oksitin kenarlarında bulunan karboksilik asit (C=C) titreşimlerini göstermektedir. 1145  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler epoksi (C-O-C) fonksiyonel gruplarına aittir. 1044  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, C-O (epoksi) bağı titreşimlerine atanmıştır. 2981  $\text{cm}^{-1}$  ve 2968  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri  $\text{CH}_2$ 'nin simetrik ve anti-simetrik gerilme titreşimlerini temsil etmektedir [22,50,57-59]. Benzer olarak Tiyek ve arkadaşları hidroksil bağı (-OH) 3116  $\text{cm}^{-1}$ 'de, karboksil bağı (C=O) 1713  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik bağı (C=C) 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'de, epoksi bağı (C-O-C) 1215  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve alkoksi bağı (C-O) 1042  $\text{cm}^{-1}$ 'de elde etmişlerdir [58].

Manyetik grafen oksit FT-IR spektrumları Şekil 4.2.b.'de verilmiştir. MNGO numunelerinde görülen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'a ait spektrum 545  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülerek yapıda manyetit olduğunu doğrulamaktadır. Manyetit, tek bir absorpsiyon pikine sahiptir ve manyetitteki Fe-O'nun bağına aittir. Ayrıca, 620  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen pik  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ü bildirmektedir. Benzer olarak Hussien ve Getiren de yapmış oldukları çalışmalarda Fe-O'nun karakteristik gerilme titreşimini sırasıyla 534  $\text{cm}^{-1}$  ve 580  $\text{cm}^{-1}$  de elde etmişlerdir [22,56]. Yapılan başka bir çalışmada, Karaağaç ve arkadaşları, 20°C'de sentezledikleri demir oksit nanopartiküllerine ait numunenin 563  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geçirgenlik piki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oluşumunu, 620  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oluşumunu doğrulamıştır [60]. 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş bir bant şeklinde görülmesi beklenen -OH fonksiyonel grubuna ait bant, 3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülerek literatür ile uyum sağlamıştır [22]. Spektrumda, GO nanotabakalarına ait karakteristik pikler MNGO numunelerinde zayıf olarak görülmektedir. Piklerin zayıflama nedeni GO yüzeyinde kütlece Fe kaynağı/ GO nanopartiküllerinin 4:1 oranında

kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple demir oksit pikleri daha şiddetli görülmüştür.

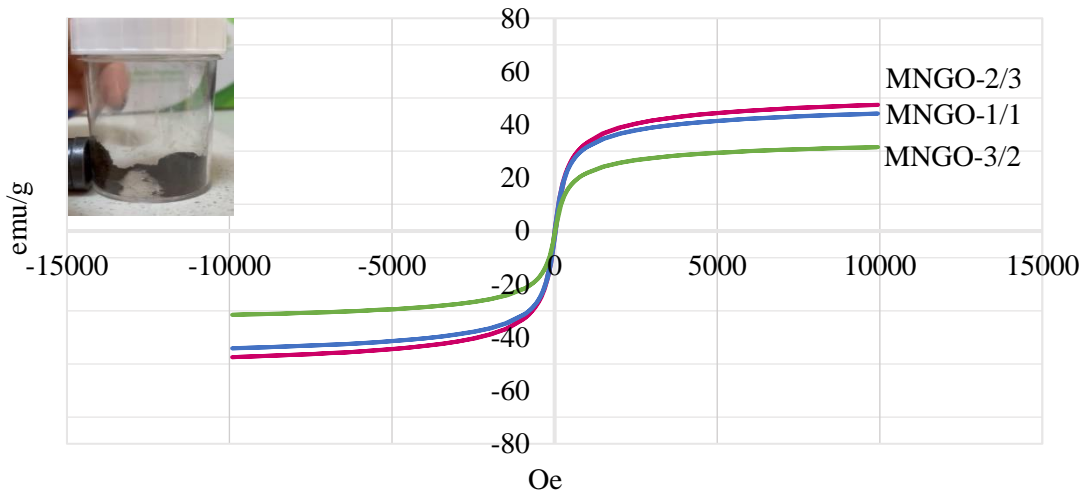


Şekil 4.2. (a) GO örneğinin ATR-FTIR spektrumu (b) MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 örneklerinin ATR-FTIR spektrumu

Hava ortamında sentezlenen 2/3, 1/1 ve 3/2 demir iyonu ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) oranlarına sahip MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 nanopartiküllerinin Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ölçümlerine ait histeresis eğrileri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. MNGO-2/3, MNGO-1/1, MNGO-3/2 kompozit malzemelerin doygunluk mıknatıslanma ( $M_s$ ) değerleri sırasıyla 47,5 emu/g, 44,2 emu/g, 31,6 emu/g'dır. MNGO kompozit malzemeler için elde edilen  $M_s$  değerleri sentezlenen manyetik nanopartiküllerin yüksek mıknatıslanmaya sahip olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada manyetit/grafen oksit (M/GO) oranı 4/1 olarak belirlenmiştir. Çalışmada kompozit malzemenin doygunluk mıknatıslanma değeri 31 emu/g olarak elde

edilmiş ve M/GO kompozitinin yüksek manyetizmaya sahip olduğu doğrulanmıştır [17]. MNGO-2/3 kompozit malzemesinin doygunluk mıknatıslanma değeri 47,5 emu/g'dır. Böylece, bu malzemenin daha fazla  $Fe_3O_4$  fazı içerdiği ve daha iyi manyetik özelliklere sahip olduğu sonucuna varılabilir. Partikül boyutu arttıkça doygunluk mıknatıslanması da artmaktadır. Daha küçük demir oksit nanopartiküllerinin farklı yüzey etkileri nedeniyle  $M_s$ 'de bir azalma gözlenmiştir. En düşük parçacık boyutuna sahip MNGO-3/2 kompozit malzemesi en düşük mıknatıslanmaya sahiptir çünkü doğrusal olmayan bir spin düzenlemesi öncelikle yüzeyde veya yüzey yakınında meydana gelir ve bu da manyetit nanopartiküllerinde manyetik momentin azalmasına neden olur [32,61].

Buna ek olarak, MNGO-3/2 malzemesinin yapısında  $\gamma$ -FeOOH,  $\beta$ -FeOOH ve/veya  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  gibi farklı demir bileşiklerini içermesi, diğer numunelerin ise daha büyük kristal boyutuna sahip daha fazla manyetit fazına sahip olması, MNGO-3/2'nin  $M_s$  değerinin neden diğer tüm numunelerden önemli ölçüde düşük olduğunu da açıklamaktadır. Şekil 4.3 ayrıca harici manyetik alan uygulanmış MNGO kompozit malzemesini de göstermektedir. MNGO nanopartikülleri harici manyetik alan tarafından mıknatısa doğru çekilmiş ve mıknatıs çıkarıldığında homojen bir şekilde yeniden dağılmıştır. MNGO nanopartiküllerinin bu davranışı süperparamanyetik özellikler sergilediklerini doğrulamaktadır.



Şekil 4.3. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 nanopartiküllerinin histerezis eğrileri

Çizelge 4.2 grafen oksit ve 2/3, 1/1 ve 3/2 demir iyonu ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) oranlarıyla hazırlanan SPION'lu MNGO örneklerinin  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen sonuçları göstermektedir. Grafen oksit, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2

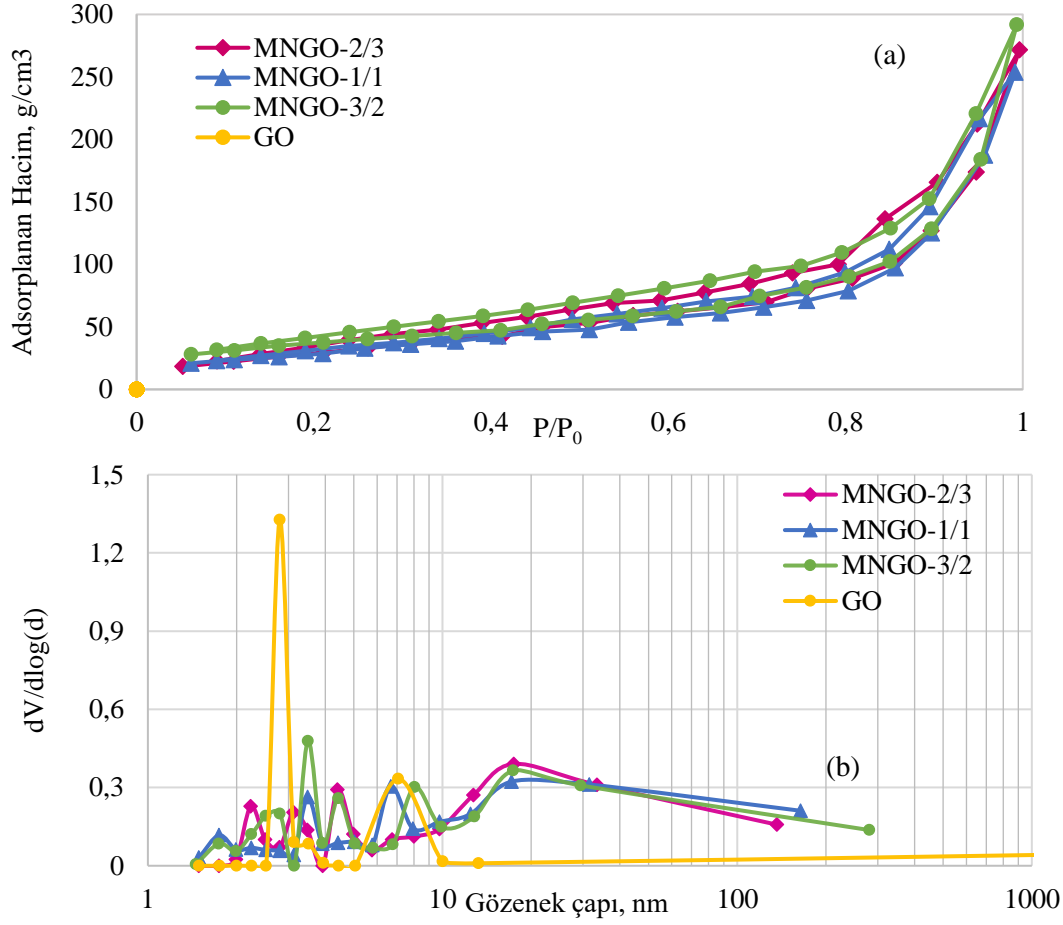
numunelerinin BET yüzey alanları, Standart Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen grafen oksidin yüzey alanı başlangıçta 39,4 m<sup>2</sup>/g iken, 2/3 oranında Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonu yüklendikten sonra 124 m<sup>2</sup>/g, 1/1 oranında Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonu yüklendikten sonra 117 m<sup>2</sup>/g, 3/2 oranında Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> iyonu yüklendikten sonra 132 m<sup>2</sup>/g'a yükseldiği görülmüştür.

Grafen oksit mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu için histerizis göstermesi beklenir. Histerizis, adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında ölçülen izoterm grafiklerinde bir fark olduğu için ortaya çıkar. Bu fark, adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeydeki gözeneklerin dolması ve desorpsiyon işlemi sırasında gözeneklerin boşalması nedeniyle oluşur. Grafen oksit literatür ile karşılaştırıldığında karakteristik izotermi Tip IV izoterm davranışı gösterdiği değerlendirilmiştir (Şekil 4.4) [50]. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 malzemeleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm ve histerizis tip H3 davranışı göstermiştir [51]. Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak analiz edilen GO ve MNGO numunelerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Grafen oksit, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin yapısal parametreleri

Numune	BET Yüzey Alanı m <sup>2</sup> /g	Gözenek Çapı* (nm)	Boşluk Hacmi cm <sup>3</sup> /g
GO	39,4	2,8	0,25
MNGO-2/3	124	3,49	0,44
MNGO-1/1	117	2,24	0,4
MNGO-3/2	132	3,48	0,45

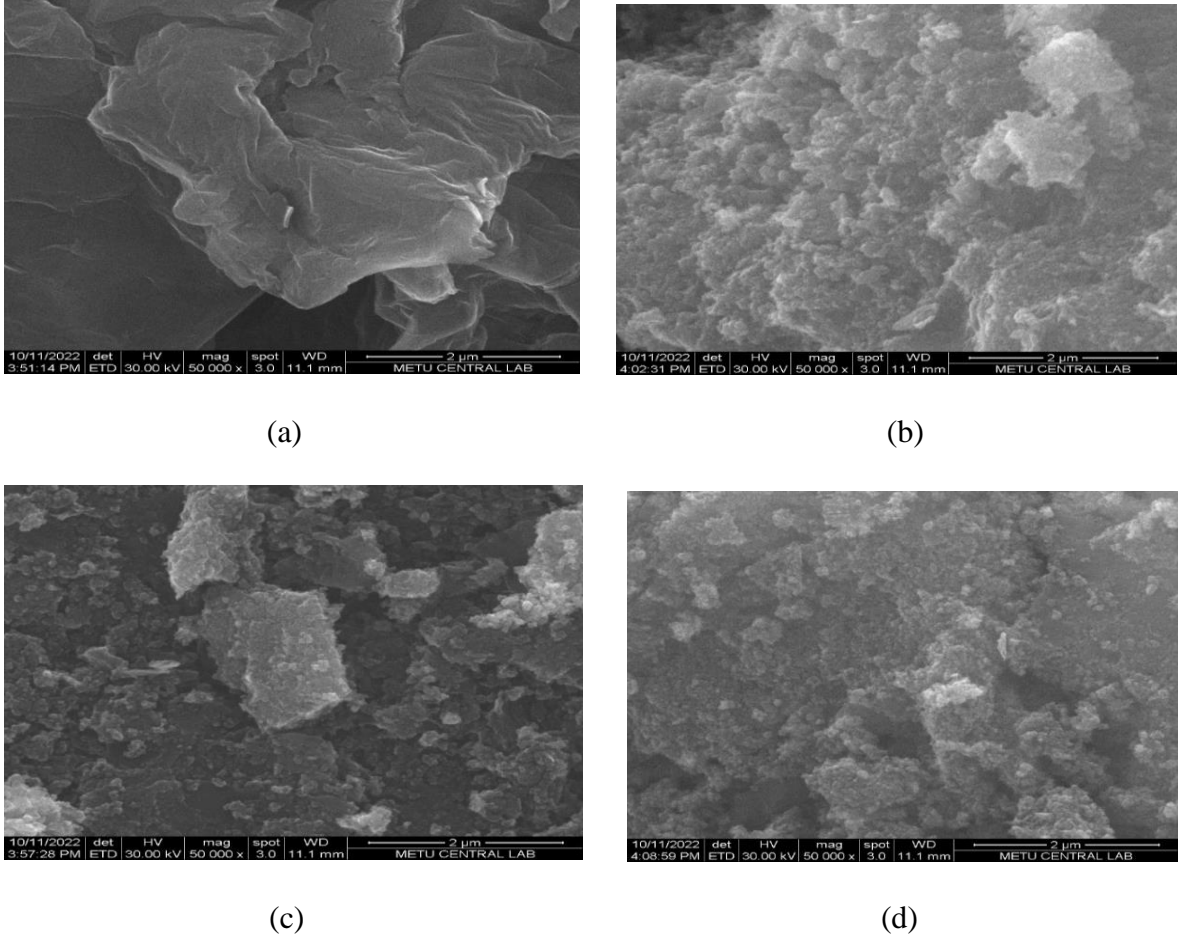
\* BJH desorpsiyon verilerinden elde edilmiştir.



Şekil 4.4. (a) N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) GO, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin gözenek boyutu dağılımları

Şekil 4.5 (a)'da GO tabakalarının SEM görüntülerinde görüldüğü gibi katman/tabaka görünümü ile pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Benzer şekilde Othman ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, GO'ye ait SEM görüntülerinde GO'nin pürüzsüz plaka yüzeyine sahip olduğunu doğrulamıştır [30]. GO tabakalarına 2/3, 1/1 ve 3/2 oranlarında demir iyonları (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) yüklendikten sonra MNGO nanopartiküllerine ait tabakaların görüntüleri Şekil 4.5 (b), (c) ve (d)'de verilmiştir.

Kütlece 4:1 Fe kaynağı/grafen oksit yükleme oranı ile küresel demir oksit nanopartikülleri GO katmanları arasında birikmiştir. Demir oksit nanopartiküllerinin Şekil 4.5'te gösterildiği gibi GO içinde dağılması, manyetik grafen oksit kompozit malzemelerin oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.5. GO ve MNGO kompozit malzemelerine ait SEM görüntüleri (a: GO, b: MNGO-2/3 c: MNGO-1/1, d: MNGO-3/2)

## 4.2. Adsorpsiyon Sonuçları

Bu çalışmada, en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip kompozit malzemeyi belirlemek amacıyla, adsorpsiyon deneyleri pH, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı gibi farklı parametrelerde gerçekleştirilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile demir iyonu ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) oranı değiştirilerek hazırlanan manyetik grafen oksit (MNGO) kompozit malzemeler ile metilen mavisinin adsorpsiyonu, UV-görünür bölge spektrofotometresinde 664 nm dalga boyunda metilen mavisinin belirli konsantrasyonu ile elde edilen absorban değerinde aşağıdaki yöntemler kullanılarak araştırılmıştır.

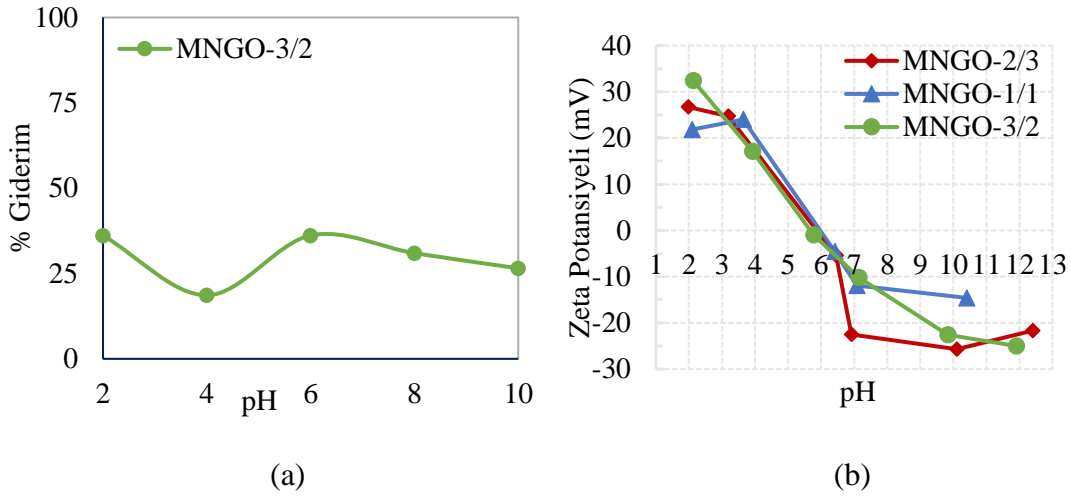
### 4.2.1. Başlangıç pH'ının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde çözeltinin pH değeri en önemli parametrelerden biridir [17,43]. Çalışmanın ilk aşamasında bu etkiyi anlamak için pH değeri 2, 4, 6, 8 ve 10'da

gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6, MNGO-3/2 numunesinin farklı pH'larda metilen mavisine karşı adsorpsiyon davranışını göstermektedir. Çözelti pH'ı 4'ten 6'ya yükseldiğinde MNGO-3/2 giderim yüzdesinin %18,62'den %36,14'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu artış, MNGO yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla elektrostatik çekim oluşumunda katyonik metilen mavisi molekülleri ve H<sup>+</sup> iyonları arasındaki rekabetin azalmasına bağlanabilir. Sentezlenen MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 nanopartiküllerinin zeta potansiyelleri pH 2-13 arasında ölçülmüş ve Şekil 4.6 (b)'de verilmiştir. MNGO-2/3 kompozit malzemesi için izoelektrik noktası  $pH_{MNGO-2/3} = 5,87$ , MNGO-1/1 kompozit malzemesi için izoelektrik noktası  $pH_{MNGO-1/1} = 5,96$  ve MNGO-3/2 kompozit malzemesi için izoelektrik noktası  $pH_{MNGO-3/2} = 5,67$  olarak bulunmuştur. Sentezlenen MNGO kompozit malzemelerinin zeta potansiyelleri birlikte değerlendirildiğinde, yapılarıdaki demir iyonlarının değişimi izoelektrik noktalarında çok fazla değişikliğe neden olmamıştır. Berg ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için izoelektrik nokta  $pH_{Fe_2O_3} = 4,24$  olarak elde edilmiştir [62]. İzoelektrik noktasındaki bu farklılığın yapıdaki grafen oksitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen tüm manyetik nanopartiküller için zeta potansiyeli düşük pH'larda pozitiftir, artan pH ile azalır ve ardından yüksek pH'larda negatif olur [63]. Sentezlenen malzemeler pH 6'nın altındaki pH değerlerinde yüzeylerinde pozitif iyonlara, pH 6'nın üzerindeki pH değerlerinde ise negatif iyonlara sahiptir. Metilen mavisi katyonik bir boyadır. Malzemelerin zeta potansiyeli pH 6'nın üzerinde negatif yüklü olduğu için metilen mavisi ile etkileşimi yüksektir ve adsorpsiyon kapasitesi yüksektir [29,43]. Sonuç olarak deneysel koşulların uygulanabilirliği ve adsorpsiyon sonuçları dikkate alındığında, MNGO sorbentleri ile metilen mavisinin adsorpsiyonu için optimum pH 6 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin Zeta Potansiyeli değerleri

Numune	İzoelektrik Nokta (pH)
MNGO-2/3	5,87
MNGO-1/1	5,96
MNGO-3/2	5,67



Şekil 4.6. (a) pH'ın MNGO-3/2 ile metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisi, (b) MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2'nin yüzey zeta potansiyeli

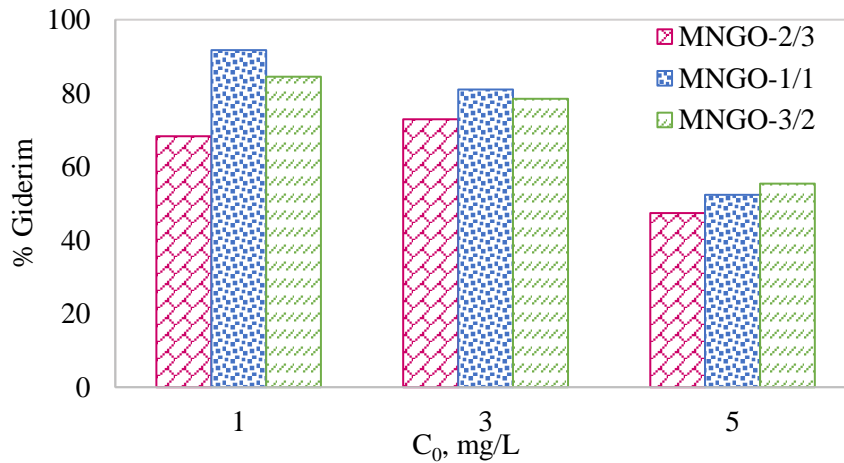
#### 4.2.2. Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde bir diğer önemli parametre de başlangıç boya konsantrasyonudur. Adsorpsiyon işleminin optimum konsantrasyonunu belirlemek için deney 1 ppm, 3 ppm ve 5 ppm başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun demir iyonları oranı değiştirilerek sentezlenmiş MNGO kompozitlerinin adsorpsiyon davranışı üzerindeki etkisini göstermektedir. MNGO-1/1 ve MNGO-3/2'nin adsorpsiyon kapasitesi, artan başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu ile azalmıştır. En yüksek metilen mavisi giderim yüzdesi MNGO-1/1 malzemesine aittir ve 1 ppm'deki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sonuçları konsantrasyon deneyi ile değerlendirildiğinde, metilen mavisinin MNGO sorbentleri ile adsorpsiyonu için optimum konsantrasyon 1 ppm olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4., MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin 30°C'de metilen mavisi ile adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında yığın çözüldüğü MNGO kompozitlerinin yüzeylerine taşınan metilen mavisi miktarına bağlıdır. MNGO adsorbanın adsorpsiyon bölgeleri azaldıkça ve doygunluğa ulaştıkça, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi dengeye ulaşmıştır. Bu durum metilen mavisi gideriminin büyük ölçüde başlangıçtaki boya konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar, metilen mavisi konsantrasyonundaki artış boya moleküllerinin adsorban üzerine difüzyonunu hızlandırabileceğinden konsantrasyon gradyanının itici gücündeki artışa da bağlanabilir. Othman ve arkadaşları yaptıkları

çalışmada, grafen oksit- manyetik nanopartikül (GO-MNP) malzemesinin adsorpsiyon çalışmasında farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarını karşılaştırmışlardır ve en yüksek giderim yüzdesini en düşük başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda (10 mg/L)'de elde etmişlerdir [30].

Çizelge 4.4. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numunelerinin 30°C'de metilen mavisi ile adsorpsiyon kapasiteleri

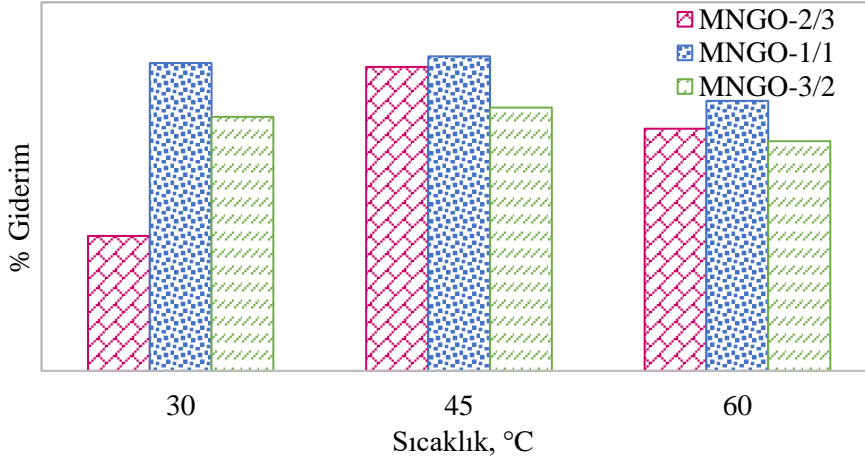
Numune	1 ppm q <sub>e</sub> (mg/g)	3 ppm q <sub>e</sub> (mg/g)	5 ppm q <sub>e</sub> (mg/g)
MNGO-2/3	3,32	10,77	11,44
MNGO-1/1	4,58	11,97	13,13
MNGO-3/2	4,21	11,79	13,53



Şekil 4.7. Başlangıç konsantrasyonunun MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 ile metilen mavisinin gideriminde etkisi

#### 4.2.3. Çalışma sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon proseslerindeki bir diğer önemli parametre de adsorpsiyon sıcaklığıdır. Bu etkiyi anlamak için adsorpsiyon deneyleri 30°C, 45°C ve 60°C'de optimum pH ve konsantrasyonda (pH 6 ve 1 ppm) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8, sıcaklığın MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 ile metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisini göstermektedir. En yüksek boya giderimi 45°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık 45°C'den 60°C'ye çıkarıldığında giderim yüzdesi azalmıştır.



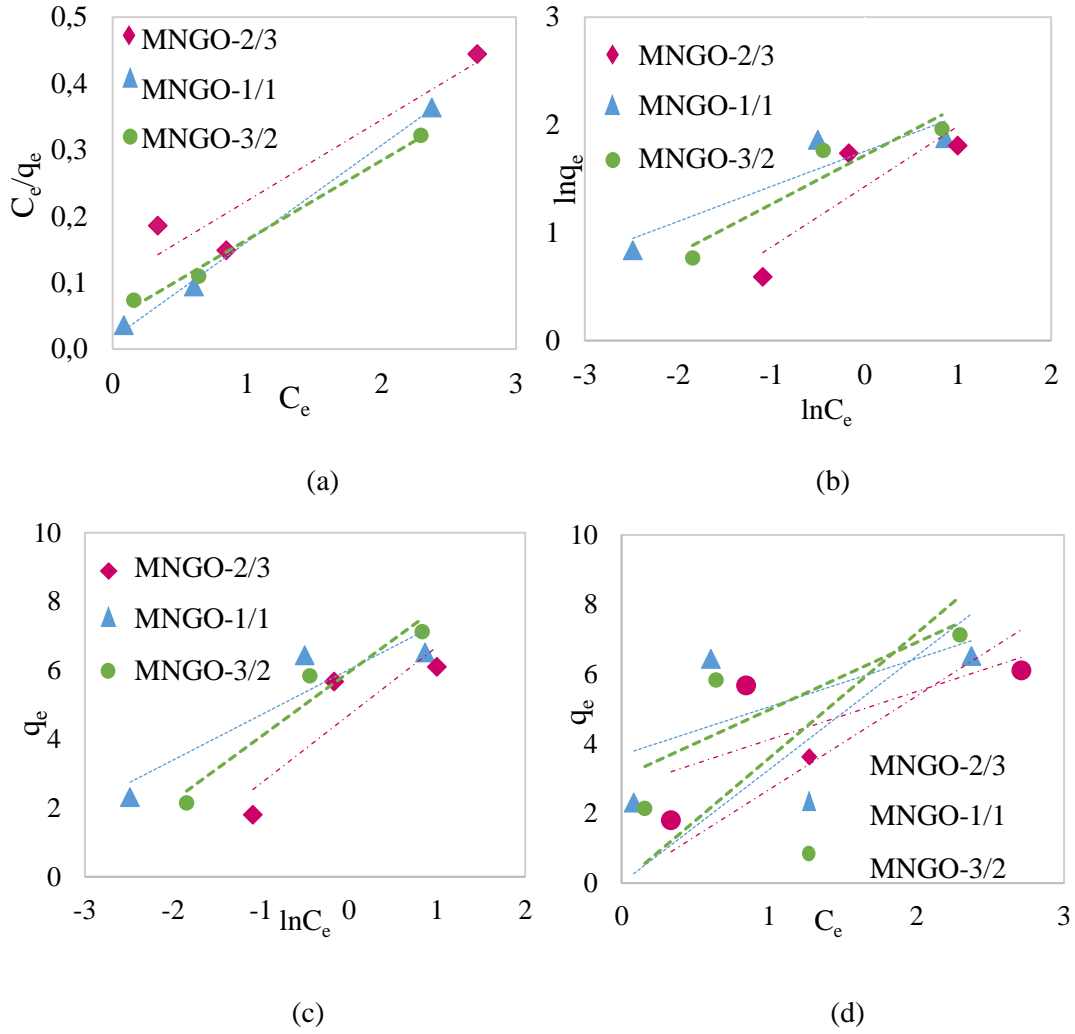
Şekil 4.8. Çalışma sıcaklığının MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 ile metilen mavisi giderimi üzerindeki etkisi

Metilen mavisinin pH 6, sıcaklık 30°C, 1 ppm konsantrasyon ve sabit sorbent miktarında hazırlanan MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 kompozitleri üzerindeki adsorpsiyonunun deneysel denge verileri bu dört modele uydurulmuştur. Sentezlenen manyetik nanopartiküllerin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry izotermi Şekil 4.9. (a), (b), (c) ve (d) sırasıyla gösterilmektedir. Deneysel adsorpsiyon verilerine dayalı adsorpsiyon modelleri kullanılarak ve Şekil 4.9'daki grafikler yardımıyla elde edilen adsorpsiyon izoterm modellerinin sabitleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. 30°C'de MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 numuneleri ile metilen mavisi adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri

Model	Parametreler	MNGO -2/3	MNGO -1/1	MNGO -3/2
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	7,63	6,87	8,38
	$K_L$ (L/mg)	1,65	9,04	2,63
	$R^2$	0,95	0,99	0,99
Freundlich	1/n	0,51	0,32	0,45
	$K_F$ ((mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> )	4,36	5,78	5,57
	$R^2$	0,78	0,84	0,88
Temkin	$q_T$ (mg/g)	1,84	1,32	1,87
	$K_T$	0,38	0,22	0,31
	$R^2$	0,81	0,85	0,94
Henry	$K_H$ (L/g)	2,69	3,25	3,58
	$R^2$	0,80	0,71	0,82

Korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) genellikle en iyi uyum sağlayan modelin belirlenmesinde yardımcı olur. Bu çalışmada, metilen mavisi adsorpsiyon verilerinin korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) Çizelge 4.5.'te gösterilen Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry adsorpsiyon izoterm modellerinin korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ile karşılaştırıldığında, Langmuir izoterm modelinin deneysel verileri ile uyum sağladığı bulunmuştur. Böylece, metilen mavisi boyasının MNGO kompozitler üzerindeki adsorpsiyonunun homojen yüzeylerde tek tabaka halinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Metilen mavisi boyası için boyutsuz ayırma faktörü olan  $R_L$  değerleri tüm manyetik nanopartiküllerle olan adsorpsiyon mekanizmalarında hesaplanmıştır.



Şekil 4.9. MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2'e ait Langmuir (a), Freundlich (b), Temkin (c) ve Henry (d) izoterm modelleri

$R_L$  değerleri MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 nanopartikülleri için sırasıyla 0,37, 0,09 ve 0,27 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecindeki uygunluğun bir göstergesi olan boyutsuz Langmuir sabiti  $R_L$ , 0 ile 1 arasında değiştiğinde uygunluğun sağlandığını göstermektedir. Bu sonuçlar ışığında tüm manyetik nanopartiküllerde metilen mavisinin adsorpsiyon süreçlerinin elverişli olduğu sonucuna varılmıştır.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, süperparamanyetik özelliklere, düşük toksisiteye ve fizyolojik ortamlarda mükemmel biyouyumluluğa sahip demir oksit nanopartikülleri, 4:1 (Fe kaynağı/GO) kütleli oranında birlikte çöktürme yöntemiyle grafen oksit nanopartiküllerine eklenerek manyetik grafen oksit kompozit malzemeler elde edilmiştir. Modifiye Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit nanopartiküller literatüre uygun olarak karakteristik XRD pikleri göstermiştir. Manyetik nanopartiküllerin XRD sonuçlarına göre, MNGO-2/3, MNGO-1/1 ve MNGO-3/2 kompozitlerinde manyetitin karakteristik pikleri elde edilirken, yapıda farklı demir bileşiklerine ait kırınım pikleri de tespit edilmiştir. XRD ve VSM sonuçları,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oranındaki artışın manyetitin kristal boyutunun küçülmesine ve hematit fazının kristal boyutunun artmasına neden olduğunu göstermektedir. Demir oksit nanopartikülleri 20 nm'nin altında kristal boyutuna sahip olduğundan, malzemelerin süperparamanyetik özellikler göstermesi beklenmektedir. VSM analizi, partiküllerin sıfır koersiviteye ve sıfır kalıntı mıknatıslanmaya sahip olması nedeniyle partiküllerin süperparamanyetik olduğunu kanıtlamaktadır. VSM ölçümleri de MNGO kompozit malzemelerin yüksek  $M_s$  değerlerine sahip olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca, manyetik grafen oksitlerin XRD spektrumlarında grafen oksitin karakteristik pikleri de gözlenmiştir. FT-IR analizi GO ve MNGO kompozit malzemelerin XRD sonuçlarını desteklemektedir.  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen tüm malzemeler literatüre uygun olarak Tip IV izoterm davranışı göstermektedir. Buna ek olarak, MNGO kompozit malzemeler histerezis tipi H3 davranışı göstermiştir. Grafen oksit malzemeye yüklenen demir iyonu oranı ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) arttıkça manyetik grafen oksit kompozit malzemenin yüzey alanı da artmaktadır. Sentezlenen manyetik kompozitlerin izoelektrik noktaları zeta potansiyel analizi ile belirlenmiştir. Katyonik metilen mavisi boyası ile adsorpsiyon çalışmaları, manyetik kompozit malzemeler pH 6'nın üzerindeki pH değerlerinde yüzeylerinde negatif iyonlar bulduracağından pH 6'da gerçekleştirilmiştir. Son olarak, sentezlenen manyetik grafen oksit nanopartiküllerinin boya giderim kapasiteleri ve boya giderimi için optimum koşullar adsorpsiyon çalışmaları ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon süreçlerinin homojen veya heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini belirlemek ve adsorbat-adsorbent etkileşimini açıklamak için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Henry adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Sonuçlar deneysel veriler doğrultusunda değerlendirildiğinde, Langmuir izoterm modelinin varsayımları ile adsorpsiyon süreçlerinin homojen yüzeylerde tek tabaka halinde

gerçekleştirdiği sonucuna varılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde adsorpsiyon için umut verici bir malzeme elde edildiği ve bu malzemenin ilaç salınım uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Khan, I., Saeed, K., and Khan, I., (2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 1, 908-931.
2. Mørup, S., Hanse, M. F., and Frandsen, C., (2011). Magnetic nanoparticles. *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 1, 437-491.
3. Zagaynova, V., (2012). *Carbon-Based Magnetic Nanomaterials*. Doctoral thesis, Department of Physics, Umea.
4. Feng, Y., Su, X., Chen, Y., Liu, Y., Zhao, X. Lu. C., Ma, Y. Lu, G., and Ma, M., (2023). Research progress of graphene oxide-based magnetic composites in adsorption and photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Materials Research Bulletin*, 162, 112207.
5. Mahmoudi, M., Sant, S., Wang, B., Laurent, S., and Sen, T., (2011). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Adv Drug Deliv*, 63, 24–46.
6. Alp, E., (2017). *Manyetit-Altın Hibrit Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mikroyapıların Eldesinde Kullanılması*. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
7. Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., and Kim, W. S., (2015). Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 023501.
8. Wahajuddin, M., and Arora, S., (2012). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Magnetic nanoplatforms as drug carriers. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 3445–3471.
9. Gupta, A., K., and Gupta, M., (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26, 3995-4021.
10. Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., and Osaka, T., (2007). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Colloid and Interface Science*, 314, 274-280.
11. Veiseh, O., Gunn, J. W., and Zhang, M., (2010). Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62,3, 284-304.
12. Kievit, F. M., Wang, F. Y., Fang, C., Mok, H., Wang, K., Silber, J. R., Ellenbogen, R. G., and Zhang, M., (2012). Doxorubicin loaded iron oxide nanoparticles overcome multidrug resistance in cancer in vitro. *Journal of Controlled Release*, 152, 1, 76-83.
13. Fang, C., and Zhang, M., (2010). Nanoparticle-based theragnostics: Integrating diagnostic and therapeutic potentials in nanomedicine. *Journal of Controlled Release*, 146, 1, 2-5.

14. Shaghghi, B., Khoee, S., and Bonakdar, S., (2019). Preparation of multifunctional janus nanoparticles on the basis of SPIONs as targeted drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics*, 559, 1-12.
15. Wang, S. Y., Hu, H. Z., Qing, X. C., and Zhang, Z. C., (2020). Recent advances of drug delivery nanocarriers in osteosarcoma treatment. *Journal of Cancer*, 11, 1, 69-82.
16. Debnath, S. K., and Srivastava, R., (2021). Drug delivery with carbon-based nanomaterials as versatile nanocarriers: Progress and prospects. *Frontiers in Nanotechnology*, 3, 644564.
17. Liu, M., Chen, C., Hu, J., Wu, X., and Wang, X., (2011). Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal. *J, Phys, Chem, C*, 25234–25240.
18. Lyubutin, I. S., Baskakov, A. O., Starchikov, S. S., Shih, K. Y., Lin, C. R., Tseng, Y. G., Yang, S. S., Han, Z. Y., Ogarkova, Y. L., Nikolaichik V. I., and Avilov, A. S., (2018). Synthesis and characterization of graphene modified by iron oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 219, 411-420.
19. Zhang, Y., Wu, M., Wu, M., Zhu, J., and Zhang, X., (2018). Multifunctional carbon-based nanomaterials: Applications in biomolecular imaging and therapy. *Acs Omega*, 3, 9126-9145.
20. Akbarzadeh, A., Samiei, M., and Davaran, S., (2012). Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7, 144.
21. Aliahmad, M., Moghaddam, and N. N., (2013). Synthesis of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 31(2), 264-268.
22. Getiren, B., (2020). *Grafen Oksit Temelli Nanokompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fototermal Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
23. Ma, X., Tao, H., Yang, K., Feng, L., Cheng, L., Shi, X., Li, Y., Guo, L., and Liu, Z., (2012). A functionalized graphene oxide–iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy, and magnetic resonance imaging. *Nano Research*, 5, 199-212.
24. Li, Z., Liu, Z., Yin, M., Yang, X., Yuan, Q., Ren, J., and Qu, X., (2012). Aptamer-capped multifunctional mesoporous strontium hydroxyapatite nanovehicle for cancer-cell-responsive drug delivery and imaging. *Biomacromolecules* 13 (12), 4257–4263.
25. Tanrıverdi, A., (2020). İndirgenmiş Grafen Oksit/Çinko Oksit kompozitlerin üretimi ve süper kapasitör uygulamaları. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7, 201-210.
26. Şengör, S. S., and Heidarizad, M., (2016). Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 607-617.

27. Smith, S. C., and Rodrigues, D. F., (2015). Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon*, 91, 122-143.
28. Hummers, W. S., and Offeman, R. E., (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 6, 1339.
29. Chia, C. H., Razali, F., Sajab, M. S., and Zakaria, S., (2013). Methylene blue adsorption on graphene oxide. *Sains Malaysiana*, 42, 819-826.
30. Othman, N. H., Alias, N. H., Shahrudin, M. Z., Bakar, N. F. A., Him, N. R. N., and Lau, W. J., (2018). Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2803-2811.
31. Hariani, P. L., Faizal, M., Marsi, R., and Setiabudidaya, D., (2013). Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by co-precipitation method to removal procion dye. *International Journal of Environmental Science and Development*, 4, 3, 336-340.
32. Alp, E., and Aydogan, N., (2016). Comparative study: Synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air and N<sub>2</sub> atmosphere. *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects*, 205-212.
33. Li, G. Y., Jiang, Y. R., Huang, K. L., Ding, P., and Yao, L. L., (2008). Kinetics of adsorption of saccharomyces cerevisiae mandelated dehydrogenase on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects*, 320, 11-18.
34. Wu S., Sun A., Zhai F., Wang J., Xu W., Zhang Q., and Volinsky A. A., (2011). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Mater, Lett*, 65, 1882-1884.
35. Tanwar, S., and Mathur, D., (2020). Magnetite-graphene oxide nanocomposites: facile synthesis and characterization of optical and magnetic property. *Materials Today: Proceedings*, 30,17-22.
36. Pooresmaeil, M., Javanbakht, S., Nia, S., and Namazi, H., (2020). Carboxymethyl cellulose/mesoporous magnetic graphene oxide as a safe and sustained ibuprofen delivery bio-system: synthesis, characterization, and study of drug release kinetic. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 594, 124662.
37. Zhang, Y., Chen, B., Zhang, L., Huang, J., Chen, F., Yang, Z., Yao, J., and Zhang, Z., (2011). Controlled assembly of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles on graphene oxide. *The Royal Society of Chemistry*, 4, 1446-1450.
38. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashim U., Tan S. J., Liu W. W., and Voon C. H., (2017). Synthesis of graphene oxide using modified Hummers method: Solvent influence. *Procedia Engineering* 184, 469-477.
39. Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., and Xia, L., (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 361-368.

40. Yu, F., Sun, S., Ma, J., and Han, S., (2014). Enhanced removal performance of arsenate and arsenite by magnetic graphene oxide with high iron oxide loading. *Royal Society of Chemistry*, 6, 1-35.
41. Okumuş, Z. Ç. ve Doğan, T. H., (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15, 561-570.
42. Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wang, Z., Xia, Y., Zhang, W., Wang, K., Zhu, H., and Wu, D., (2012). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 197-203.
43. Koyuncu, D. D. E., and Okur, M., (2021). Removal of AV 90 dye using ordered mesoporous carbon materials prepared via nanocasting of KIT-6: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic analysis. *Separation and Purification Technology*, 257, 117657.
44. Okur, M., and Koyuncu, D. D. E., (2019). The evaluation of hydroxyapatite synthesized from waste eggshell in the adsorption of remazol N, blue RGB dye. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 419–430.
45. Raval, N., Maheshwari, R., Kalyane, D., Ortiz, S. R. Y., Chougule, M. B., and Tekade, R. K., (2019). Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 369-400.
46. Ateş, M., (2018). Measuring and inspection techniques of nanoparticles. *Turkish Journal of Scientific Reviews*, 1, 63-69.
47. Arbağ, H., (2014). *Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için aktif ve yüksek verimli katalizör geliştirilmesi*. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
48. Koyuncu, D. D. E., (2015). *CO<sub>2</sub> gazının uzaklaştırılabilmesi için sorbent geliştirilmesi*. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
49. Büyüksırt, T., and Kuleşan, H., (2014). Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda*, 39(4), 235-241.
50. Doğan, G. M., (2022). *Bor katkılı Grafen sentezi ve karakterizasyonu: yapı malzemesinde uygulanabilirliği*. Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
51. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., and Siemieniowska, T., (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry, Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis*, 57, 603-619.
52. Kim, W., Suh, C, Y., Cho, S, W., Roh, K, M., Kwon, H., Song, K., and Shon, I, J., (2012). New method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, 94, 348-352.
53. Zhang, S., Deng, P., Yu, L., Ni, Y., Ling, C., Zhu, Z., and Liu, R., (2022). Fabrication and formation mechanism of hollow-structure supermagnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

- heterogeneous nanospindles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32, 2492- 2501.
54. Song, L., Chen, Z., and Hou, B., (2015). The role of the photovoltaic effect of  $\gamma$ -FeOOH and  $\beta$ -FeOOH on the corrosion of 09CuPCrNi weathering steel under visible light. *Corrosion Science*, 93, 191-200.
  55. Özel, F., *Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar: sentezi, yüzey modifikasyonu, yapısal ve manyetik karakterizasyonu ile toksik etkinin incelenmesi*. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
  56. Hussien, N. A., (2018). *Çok fonksiyonlu süperparamanyetik grafen oksit nano-malzemelerin hazırlanması ve kanser tedavisinde kullanılabilirliğinin araştırılması*. Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
  57. Shahriary, L., and Athawale, A. A., (2014). Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02, 58-63.
  58. Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M. S., Alma, H. M., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., ve Yıldız, K., (2016). Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science*, 4(2), 41-48.
  59. Khalili, D., (2016). Graphene oxide: A promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. *The Royal Society of Chemistry*, 40, 2547-2553.
  60. Karaagac, O., Kockar, H., and Tanrısever, T., (2011). Properties of iron oxide nanoparticles synthesized at different temperatures. *J Supercond Nov Magn*, 24: 675–678.
  61. Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., and Deng, X., (2012). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*, 27, 632 – 637.
  62. Berg, J. M., Romoser, A., Banerjee, N., Zebda, R., and Sayes, C. M., (2009). The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations. *Nanotoxicology*, 4,276-283.
  63. Wang, N., Hsu, C., Zhu, L., Tseng, S., and Hsu, J. P., (2013). Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta potential. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 22-28.



**EKLER**

EK-1. Manyetik-grafen oksit-1/1 nanopartikül sentezine ait hesaplamalar

Toplam Fe kaynağı ağırlığı değiştirilmeden (0,406 g) hesaplamalar yapılmıştır.

MNGO-2/3 sentezinde toplam Fe kaynağı 0,406 g idi.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1/1$  olacaktır.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0,203\text{ g}/0,203\text{ g}$  olmalıdır.

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  : 198,81 g/mol'dür.

Fe: 55,845 g/mol'dür.

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  içerisinde 55,845 g/mol  $\text{Fe}^{2+}$  bulunmaktadır. 0,203 g  $\text{Fe}^{2+}$  için;

198,81 g/mol                      55,845 g  $\text{Fe}^{2+}$

x g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                       0,203 g  $\text{Fe}^{2+}$

$$x = \frac{0,203\text{g} * 198,81\text{g}}{55,845}$$

= 0,722 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kullanılır.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 270,30 g/mol'dür.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içerisinde 55,845 g/mol  $\text{Fe}^{3+}$  bulunmaktadır.

270,30 g/mol                      55,845 g  $\text{Fe}^{3+}$

x g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                       0,203 g  $\text{Fe}^{3+}$

$$x = \frac{0,203\text{g} * 270,30\text{g}}{55,845}$$

= 0,982 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılır.

EK-2. Manyetik-grafen oksit-3/2 nanopartikül sentezine ait hesaplamalar

1 mol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  198,81 g'dır.

1 mol Fe 55,845 g'dır.

1 mol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  içerisinde 55,845 g/mol  $\text{Fe}^{2+}$  bulunmaktadır.

198,81 g                      55,845 g  $\text{Fe}^{2+}$

x g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$         0,238 g  $\text{Fe}^{2+}$

$$x = \frac{0,238g * 198,81g}{55,845}$$

= 0,847g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kullanılır.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 270,30 g/mol'dür.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içerisinde 55,845 g/mol  $\text{Fe}^{3+}$  bulunmaktadır.

270,30 g/mol                      55,845 g  $\text{Fe}^{3+}$

x g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$         0,168 g  $\text{Fe}^{3+}$

$$x = \frac{0,168g * 270,30g}{55,845}$$

= 0,813 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılır.

### EK-3. Scherrer yasasıyla belirlenen grafen oksite ait kristal boyut hesaplaması

Sentezlenen grafen oksitin kristal boyutunu hesaplayabilmek amacıyla daha önce Eş. 3.11' de verilmiş olan Scherrer yasası kullanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.11)$$

Burada;

L : Kristal boyutu (nm),

$\lambda$  : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K $\alpha$   $\lambda=0.15406$  nm),

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan sabit (0,89 olarak kabul edilmiştir.),

$\theta$ : En şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ( $2\theta/2$ ),

$B_{\text{gerçek}}$ : En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan ("Full width at half maximum", FWHM) .

$$L = \frac{(0,89) * \left(\frac{1,5206}{10}\right)}{\left(0,87 * \frac{3,14}{180}\right) * \cos\left(\frac{9,13}{2} * \frac{3,14}{180}\right)}$$

L= 9,03 nm (Hesap makinesi radyan moduna ayarlanmalıdır.)

EK-4. Scherrer yasasıyla belirlenen MNGO-2/3'e ait kristal boyut hesaplaması

Sentezlenen MNGO-2/3 nanopartiküllerinin manyetit fazına ait kristal boyutunu hesaplayabilmek amacıyla daha önce Eş. 3.11' de verilmiş olan Scherrer yasası kullanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.11)$$

Burada;

L : Kristal boyutu (nm),

$\lambda$  : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K $\alpha$   $\lambda=0.15406$  nm),

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan sabit (0,89 olarak kabul edilmiştir.),

$\theta$ : En şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ( $2\theta/2$ ),

$B_{\text{gerçek}}$ : En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan ("Full width at half maximum", FWHM) .

$$L = \frac{(0,89) * \left(\frac{1,5206}{10}\right)}{\left(0,691 * \frac{3,14}{180}\right) * \cos\left(\frac{35,516}{2} * \frac{3,14}{180}\right)}$$

L= 12 nm (Hesap makinesi radyan moduna ayarlanmalıdır.)

### EK-5. Scherrer yasasıyla belirlenen MNGO-1/1'e ait kristal boyut hesaplaması

Sentezlenen MNGO-1/1 nanopartiküllerinin manyetit fazına ait kristal boyutunu hesaplayabilmek amacıyla daha önce Eş. 3.11' de verilmiş olan Scherrer yasası kullanılmıştır.

$$L = \frac{n \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.11)$$

Burada;

L : Kristal boyutu (nm),

$\lambda$  : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K $\alpha$   $\lambda=0.15406$  nm),

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan sabit (0,89 olarak kabul edilmiştir.),

$\theta$ : En şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ( $2\theta/2$ ),

$B_{\text{gerçek}}$ : En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan ("Full width at half maximum", FWHM) .

$$L = \frac{(0,89) * \left(\frac{1,5206}{10}\right)}{\left(0,69 * \frac{3,14}{180}\right) * \cos\left(\frac{35,551}{2} * \frac{3,14}{180}\right)}$$

L= 11,9 nm (Hesap makinesi radyan moduna ayarlanmalıdır.)

EK-6. Scherrer yasasıyla belirlenen MNGO-3/2'e ait kristal boyut hesaplaması

Sentezlenen MNGO-3/2 nanopartiküllerinin manyetit fazına ait kristal boyutunu hesaplayabilmek amacıyla daha önce Eş. 3.11' de verilmiş olan Scherrer yasası kullanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.11)$$

Burada;

L : Kristal boyutu (nm),

$\lambda$  : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu K $\alpha$   $\lambda=0.15406$  nm),

n: analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan sabit (0,89 olarak kabul edilmiştir.),

$\theta$ : En şiddetli pikin kırınım açısının yarı değeri ( $2\theta/2$ ),

$B_{\text{gerçek}}$ : En şiddetli pikin yarı genişliği, radyan ("Full width at half maximum", FWHM) .

$$L = \frac{(0,89) * \left(\frac{1,5206}{10}\right)}{\left(0,83 * \frac{3,14}{180}\right) * \cos\left(\frac{35,568}{2} * \frac{3,14}{180}\right)}$$

L= 9,9 nm (Hesap makinesi radyan moduna ayarlanmalıdır.)



*Gazili olmak ayrıcalıktır*