

Aza-18-crown-6 modifiye karbon nanotüplerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

Baki ÇİÇEK*

Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çağış Kampüsü, Balıkesir.

Geliş Tarihi (Received Date): 15.05.2021

Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.06.2021

Öz

Karbon nanotüpler (CNT) olağanüstü eşsiz özellikleri sebebiyle keşfinden günümüze birçok uygulama alanı bulmuştur. Yüzeylerinde gerçekleştirilen kovalent modifikasyonlarla kimyasal ve fiziksel özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu çalışma ile 1-aza-18-crown-6 modifiye karbon nanotüpler Steglich esterleşmesi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşik FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve TEM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen bileşiğin ve modifiye edilmemiş CNT bileşiğinin Fe³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ metal iyonlarını adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi (% A.Y.), adsorpsiyon kapasitesi (q_e), maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), adsorpsiyon denge sabiti (K_d), Serbest Gibbs Enerjisi (ΔG^0) ve izoterm türü belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarına göre, monoaza-18-crown-6 modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)) bileşiği, tüm metal iyonlarını ham çok duvarlı karbon nanotüpten (MWCNT) çok daha iyi yüzdelerde adsorbe ettiği gözlenmiştir. MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği, çözelti içindeki Fe³⁺ iyonlarının yaklaşık olarak tamamını (% 96.15) adsorbe etmiştir. Bu sonuçlar ışığında elde edilen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği metal iyonlarının sulu ortamlardan adsorpsiyonunda başarılı bir şekilde uygulanabileceği söylenebilir.

Anahtar kelimeler: MWCNT, modifikasyon, Steglich amit sentezi, karakterizasyon, adsorpsiyon.

* Baki ÇİÇEK, bcicek@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-1257-1188>

Synthesis and characterization determination aza-18-crown-6 modified carbon nanotubes and determination of adsorption capacity

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) have found many applications since their discovery due to their extraordinary unique properties. Its chemical and physical properties can be improved by covalent modifications on its surfaces. In this study, 1-aza-18-crown-6 modified carbon nanotubes were synthesized by Steglich esterification. The synthesized compound was characterized by FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA and TEM methods. The adsorption of Fe³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ metal ions of the obtained compound and unmodified CNT compound was investigated. Adsorption percentage (A.Y.%), adsorption capacity (q_e), maximum adsorption capacity (q_{max}), adsorption equilibrium constant (K_d), Free Gibbs Energy (ΔG^o) and isotherm type were determined. According to adsorption studies, for the monoaza-18-crown-6 modified multi-walled carbon nanotube (MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)) compound has adsorbed all metal ions much better percentages than crude multi-walled carbon nanotube (MWCNT). MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) compound has adsorbed approximately all of the Fe³⁺ ions in solution (96.15%). In the light of these results, it can be said that the MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) compound can be successfully applied in the adsorption of metal ions from aqueous environments.

Keywords: MWCNT, modification, Steglich amide synthesis, characterization, adsorption.

1. Giriş

Karbon materyallerinin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektronik özellikleri sebebiyle (özellikle grafit) günümüzde kullanımı oldukça fazladır. Bu ilgi benzer özelliklere sahip karbon nanotüplere olan ilgiyi de günden güne artmaktadır [1-5]. Bununla beraber karbon materyallerinin yüzeylerinin kimyasal veya fiziksel olarak modifikasyonu ile elde edilen organik formulu ve inorganik formulu yapılar, nanoyapıların farklı alanlardaki kullanım potansiyelini artırmaktadır. Kondensatör, yakıt hücreleri, adsorpsiyon sanayi, her türlü sensör imalatı, her türlü metal-seramik-plastik nano-kompozit materyal imalatı, gaz depolama sanayi, nanoparçalar ve sistemler, vb. nanomateryallerin kullanıldığı bazı alanlardan birkaçıdır [6-10]. Karbon nanotüpler üzerindeki modifikasyonlar kovalent ve kovalent olmayan modifikasyonlar olabilir [11]. Kovalent modifikasyonlara oksidasyon (karboksilasyon), amit sentezi, esterleşme, halojenizasyon, katılma reaksiyonları, vb. örnek verilebilir [11-16]. Özellikle karboksilasyon ile karbon nanotüplerin modifikasyonu birçok materyalin sentezlenmesinde öncü olarak kullanılmaktadır. Nitrik asit-sülfürik asit karışımı en fazla kullanılan oksidanlardandır [17]. Amit sentezi de karboksillenmiş karbon nanotüp üzerinden gerçekleştirilmektedir [13]. Elde edilen glikol, tiyol, amit modifiye karbon nanotüpler metal absorbanı olarak oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Amit fonksiyonel grubu içeren ve sterik açıdan gerçekleşmesi pek mümkün olmayan bileşiklerin sentezinde Steglich esterleşmesi sık sık kullanılmaktadır. Çünkü Steglich esterleşmesi aminlerle çok hızlı gerçekleşmektedir. MWCNT-(-CO-NH-CH₂CH₂-NH₂)_n ve MWCNT-(2-aminobenzotiyazol)_n bu yöntemle sentezlenen bazı

nanomateryallerdir [2, 19-20]. 1,12-diaminododekan gibi uzun kuyruklu diaminler ve elektron iletken polimerler olan politiyofen ve poliprol türevi polimerler ile modifiye edilmiş nanomalzemeler, metal iyonlarının yanı sıra bazı küçük organik bileşiklere ve anyonlara ilgi gösterdiği bildirilmiştir [20]. Sanayi ve endüstride meydana gelen tehlikeli kirliliklerin arıtılmasında, klasik arıtma teknolojilerine alternatif olarak adsorpsiyon gibi arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi yapılmaktadır [21-22]. Adsorpsiyon yöntemi de ekstraksiyon, potansiyometri, kondüktometri gibi bu ağır toksik materyallerin arıtılmasında önemli bir yere sahiptir [23-27]. Atık sulardan istenmeyen madde gideriminde hatta son yıllarda çözültiden seçimli olarak uzaklaştırmak istenen maddenin (ağır metal, organik maddeler, boyalar ve toksik elementler, vb.) arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaya başlanmıştır [28-32]. Adsorpsiyon izotermi bir adsorban-adsorbat arasındaki denge halini göstermek için kullanılan denklemler olup adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı, adsorpsiyon yoğunluğu, boyutsuz dağılma sabiti, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılırlar. En çok kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir [33-39]. MWCNT-kitosan, 2-aminobenzotiyazol modifiye MWCNT, iminodiasetik asit modifiye MWCNT, etilendiamin modifiye MWCNT, amonyum 1-pirolidin ditiyo-karboksilat modifiye MWCNT, D2EHPA-TOPO s modifiye MWCNT, o-kresolftalyn kompleksi modifiye MWCNT, ÇDKNT-COOH, amino/tiyol modifiye MWCNT bileşikleri biyolojik ve çevre numunelerinden krom, demir, arsenik, vanadyum, kadmiyum, bakır, kobalt, nikel, mangan, çinko, kurşun, cıva adsorpsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır [2, 18-19, 22, 41-45]. Bu çalışmada Steglich amit sentezi ile sentezlenen 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiği FTIR, NMR, TEM, TGA teknikleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği ve MWCNT bileşiğinin Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} iyonlarını adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermi ile adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir.

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Kullanılan cihazlar ve kimyasal malzemeler

Bu çalışmada kullanılan MWCNT (Ürün özellikleri; saflık:% 92, ortalama çap: 8-10 nm, ortalama uzunluk: 1-3 μm , karbon saflığı: % 92, metal oksit: % 8, elektriksel iletkenlik: 98 S/cm, yüzey alanı: 290 m^2/g) Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal malzemeler yüksek saflıkta (\geq % 97.5) olup ticari olarak (Merck, Sigma Aldrich, Carlo Erba, Roth, vb.) temin edilmiştir. Süzme işlemlerinde, vakumlu cam filtrasyon sistemi (İnterlab) ve 0,45 μm naylon süzme kâğıtları kullanılmıştır. Kurutma işleminde Memmert marka etüv kullanılmıştır. FT-IR spektrumu Perkin Elmer BX 2 FTIR Infrared Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. NMR analizleri (Agilent Technologies 400 MHz) Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler (TGA, Perkin Elmer Pyris 1) Siirt Üniversitesi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM, Hitachi HT7700) ile TEM görüntüleri Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da hizmet alımı yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (120 KV ve High Resolution). Tuz çözültülerinde kullanılan ultra saf su, New Human Power I S-UV cihazından elde edilmiş olup iletkenliği 18.3 $M\Omega/cm$ 'dir. Deneylede KERN ABJ marka hassas terazi ($d=0.1$ mg), Bandolin marka ultrasonik banyo, IKA C-MAG HS-7 marka manyetik karıştırıcı, Hanna HI 2211 model pH metre (HI1131) kullanılmıştır. Son olarak metal adsorpsiyonu çalışmalarında İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 2200 DV) kullanılmıştır.

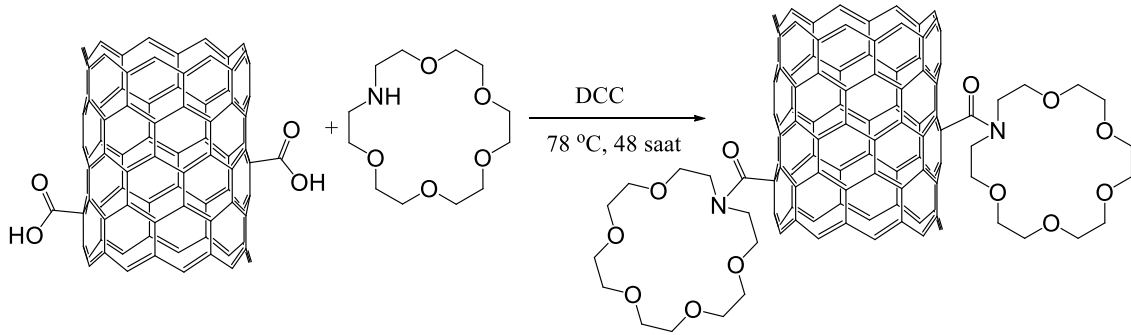
2.2. Sentez

2.2.1 Karboksillenmiş MWCNT'lerin sentezi

MWCNT içerdiği safsızlıklardan kurtulmak amacıyla % 10 HCl çözeltisi ile yıkandı. Saflaştırılmış MWCNT (1.0 g), 20 mL H₂SO₄ + HNO₃ karışımına (3:1 v/v) ilave edildi. Süspansiyon karışımı 30 dakika ultrasonik banyoya bırakıldı. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Karboksillenmiş MWCNT santrifüj ile yıkama işlemi ile asidik çözeltiden ayrıldı (30 dakika 5000 rpm ve 15 °C). Karboksillenmiş MWCNT 60 °C'lik etüvde 24 saat kurutuldu [15].

2.2.2. 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT sentezi

0.374 g 1-aza-18-crown-6, 50 mL etanol (absolute) içerisinde ultrasonik banyonun yardımıyla 2 boyunlu reaksiyon balonunda çözüldü. 0.5 g karboksilli asit modifiye MWCNT ilave edildi. Ultrasonik banyoda 30 dakika dispersiyeye edildi. Geri soğutucu altında kaynatma düzeneğine bağlandı. 45 dakika ısıtılarak ve karıştırılarak iyice dispersiyeye olması sağlandı. 0.88 g N,N-disiklohegzilkarbodiimit (DCC) yan koldan reaksiyon balonuna eklenerek 48 saat 78-80 °C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Ürün 0.45 µm fitre kâğıdından süzüldü. 4 defa etanol ile yıkandı. Etüvde 60 °C'de 48 saat kurutuldu. (Verim, 0.375 g)



Şekil 1. 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiğinin sentezi.

2.3. Crown eter modifiye MWCNT bileşiğinin adsorpsiyon sabitlerinin belirlenmesi

2.3.1. Formülasyon

Adsorpsiyon için kullanılan bazı formüller aşağıda verilmiştir [46]:

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

Burada C₀ başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e ise ilgili prosedür takip edildikten sonra elde edilen dengedeki iyon konsantrasyonu (mg/L) temsil etmektedir.

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

Burada V ilave edilen tuz karışımının hacmini (L), W ise adsorbent madde miktarını (g) temsil etmektedir.

Denge sabiti K_c şu şekilde hesaplanabilir;

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (3)$$

Burada C_a adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L) simgelemektedir. Bu eşitlik (3) kullanılarak hesaplanan K_c denge sabiti değerlerinin başlangıç tuz konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun kesim noktası K_c^0 değerini verecektir. Elde edilen K_c^0 değeri Eşitlik 4'de yazılırsa adsorbanların serbest Gibbs enerjileri elde edilir.

$$\Delta G^0 = R \cdot T \cdot \ln(K_c^0) \quad (4)$$

Langmuir İzotermi denkleminin lineer formu,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (5)$$

şeklindedir. Lineer Langmuir denklemindeki C_e/q_e değerleri, C_e değerlerine karşı grafiğe geçirilirse, grafiğin kayım değeri $1/(K_L \cdot q_{max})$, grafiğin eğimi ise $1/q_{max}$ olur. K_L ve q_{max} değerlerinin belirlenmesi adsorpsiyonun doğasının belirlenmesi için önemlidir. Bu denklemde; q_{max} adsorbent maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g), K_L adsorpsiyon entalpisine ve sıcaklığa bağlı Langmuir izotermi sabitini (L/mol) ifade etmektedir. Langmuir izoterminin elverişliliğini bulmak için boyutsuz dağılma sabiti R_L sabiti şu şekilde hesaplanabilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (6)$$

Freundlich İzotermi denkleminin lineer formu şu şekilde yazılabilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (7)$$

Bu lineer denklemde $\ln q_e$ değerlerinin $\ln C_e$ değerlerine karşı grafiği çizilirse elde edilen doğrunun denkleminin kayımı $\ln K_F$ değerini, eğimi ise $1/n$ değerini verir. n ifadesi birimsiz bir sabit olup adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsünü vermektedir. K_F deneysel olarak elde edilen Freundlich izotermi sabiti (L/g) olup adsorpsiyon kapasitesine ait bir sabittir.

2.3.2. Yöntem

Adsorpsiyon yüzdesi (%A.Y.), adsorpsiyon kapasitesi (q_e), maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), adsorpsiyon denge sabiti (K_c), adsorpsiyon serbest Gibbs enerjisini (ΔG^0) ve adsorpsiyon türünün belirlenmesi amacıyla 0.5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 10×10^{-4} tekli tuz çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin pH'ları, doğal pH'ları olup değişkendir.

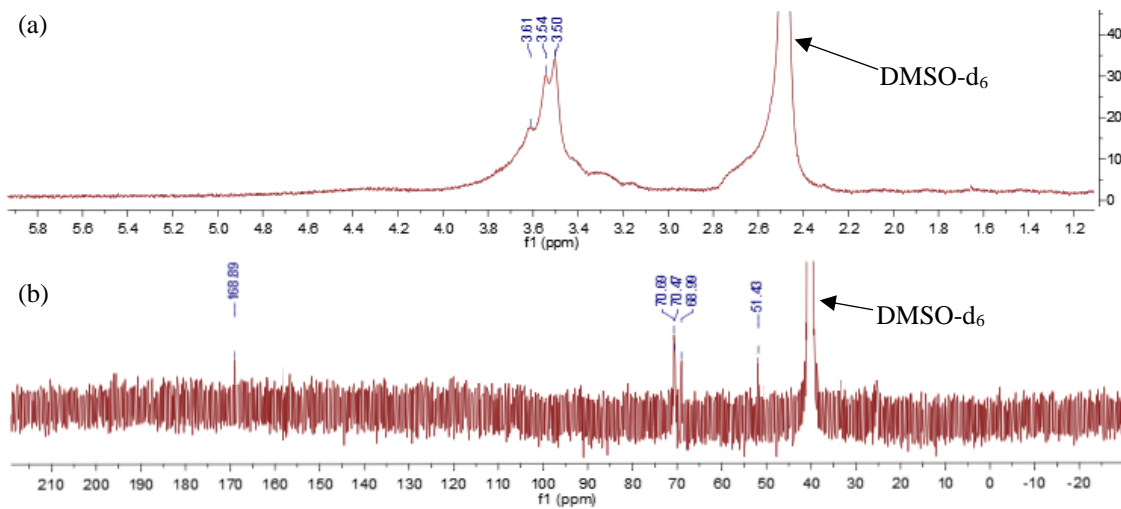
10 mg MWCNT türevi 50 mL'lik falkon tüpe alındı. Hazırlanan tuz çözeltisinden 20 mL falkon tüpe ilave edildi. 20 dakika ultrasonik banyoda dispersiyeye edildi. 300 rpm karıştırma hızında $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat çalkalandı. Dinlenmesi için 1 gece bırakıldı. $0.45 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik şırınga ucu PTFE filtre ile süzülerek ICP-OES'de miktar belirlenmesi yapıldı [46].

ICP-OES parametreleri: Source Equiliration Delay (sec):15, Plasma Conditions: Same For All Elements, Plasma Aerosol Type: Wet, Nebuliser Start-up: Instant, Plasma (L/min): 15, Aux (L/min): 0.2, Nebuliser (L/min): 0.80, Power: 1300, View Dist.: 15.0, Plasma View: Axial, Sample Flow Rate (mL/min): 1.50. Dalgaboyları (nm): Co 228.616, Cr 267.716, Cu 327.393, Fe 238.204, Mn 257.610, Zn 206.200. Korelasyon katsayıları (R^2): Co 0.999927, Cr 0.998509, Cu 0.997842, Fe 0.998399, Mn 0.999904, Zn 0.999751.

3. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışma kapsamında 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiği Steglich esterleşmesi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak saflaştırılan MWCNT bileşikler H_2SO_4/HNO_3 asit karışımı ile oksidasyona maruz bırakılmıştır. Karboksillenmiş MWCNT bileşikler Steglich amit sentezi yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiğinin yapısal karakterizasyonu 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, TGA ve TEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca seçilen bazı metal nitrat tuzları ile sentezlenen 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiği arasındaki adsorbsiyon türü ve mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon yüzdesi, adsorbsiyon denge sabiti, serbest Gibbs enerjisi, adsorbsiyon türü gibi bazı adsorbsiyon parametreleri belirlenmiştir.

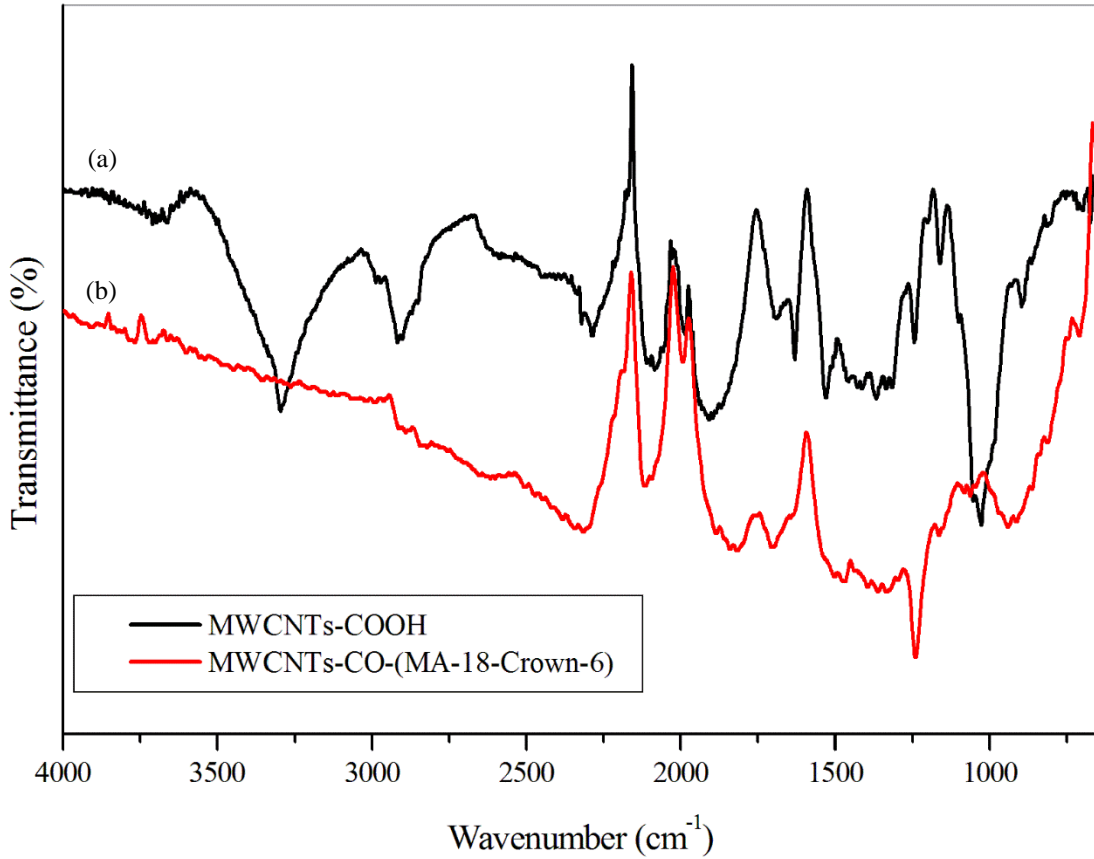
MWCNT'lerin oksidasyonu için HNO_3/H_2SO_4 yöntemi kullanılmıştır [15]. Saflaştırılmış MWCNT, hacimce 1/3 oranında HNO_3/H_2SO_4 ile oksidasyona maruz bırakılarak karboksilli asit modifiye MWCNT bileşiği elde edilmiştir. MWCNT-COOH bileşiği FT-IR spektrumu incelendiğinde, karboksilli asit $-C(O)-OH$ gerilmesi (3267 cm^{-1}) ve $C=O$ karbonil gerilmesi (1631 cm^{-1}) bileşik kontrol edilmiştir. Karboksillenmiş MWCNT bileşiği Steglich esterleşme-amit sentezi reaksiyonu ile 1-aza-18-crown-6 bileşiğinin amin grubu üzerinden disiklohegzilkarbodiimit (DCC) kullanılarak amit oluşturmuştur. Steglich esterleşmesi kullanılarak kısa sürede daha kararlı bileşikler üzerinden ve hacimli reaktantların kullanılmasıyla sterik engel sebebiyle ana ürün olarak eldesi zor olan 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiği elde edilmiştir.



Şekil 2. Sentezlenen 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiğinin 1H -NMR (a) ve ^{13}C -NMR (b) spektrumu.

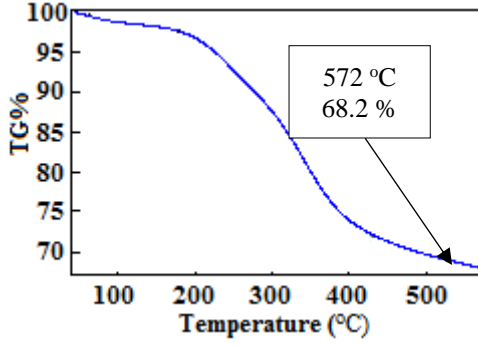
Sentezlenen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 2(a) incelendiğinde crown eter halkası üzerinde yer alan azota bağlı metilen protonları ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) 3.62 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca diğer metilen protonları sırasıyla 3.54 ppm ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) ve 3.50 ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) gözlenmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 2(b)'de 168.9 ppm'de karbonil karbonuna ($-\text{N-C=O}$) ait kimyasal kayma gözlenmiştir. Bununla beraber 51 ppm'de (CO-N-CH_2), 69 ppm'de ($\text{CO-N-CH}_2\text{-CH}_2$), 70.3 ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 70.6 ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) metilen karbonlarına ait kimyasal kaymalar tespit edilmiştir.

Bileşiğin FTIR spektrumunda (Şekil 3(a)) karboksilli aside ait $-\text{C(O)-OH}$ gerilmesinin (3267 cm^{-1}) kaybolması ve C=O karbonil gerilmesi'nin (1631 cm^{-1}), 1700 cm^{-1} deki O=C-N gerilmesine kayması bileşiğin kovalent modifikasyonla modifiye edildiğini göstermektedir. Ayrıca, Şekil 3(b)'de $2914\text{-}2841\text{ cm}^{-1}$ CH_2 gruplarının asimetric ve simetric gerilmeleri, $1241\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$ amite bağlı metilenin (O=C-N-CH_2) simetric ve asimetric eğilmeleri, 1163 eter eğilmesi, 814 cm^{-1} eter eğilmesi gözlenmiştir.

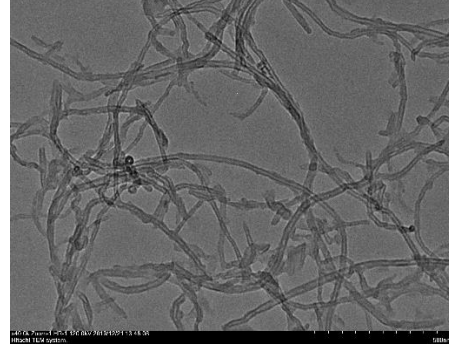


Şekil 3. MWCNT-COOH bileşiğinin (a) ve sentezlenen 1-aza-18-crown-6 modifiye MWCNT bileşiğinin (b) FTIR spektrumu.

TGA spektrumu (Şekil 4) incelendiğinde $572\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar % 31.8'inin bozunduğu gözlenmiştir. Ancak MWCNT bileşiğinin $595\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dek sadece %3.6'sı ve MWCNT-COOH bileşiğinin de $595\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar %22.8'inin bozunduğu literatür verilerinde yer almaktadır [15]. Bununla beraber TEM görüntüsü (Şekil 5) incelendiğinde nanotüp yapısının korunduğu gözlenmiştir.



Şekil 4: MWCNT-CO-(MA-18-CROWN-6) bileşiğinin termogram değerlendirmesi.



Şekil 5: MWCNT-CO-(MA-18-CROWN-6) bileşiğinin TEM görüntüsü (x40.0k Zoom-1 HR-1 120.0 kV ve 500 nm).

Karakterize edilen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği metal adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılmıştır. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda (0.5×10^{-4} M, 1.0×10^{-4} M, 5.0×10^{-4} M, 10.0×10^{-4} M) hazırlanan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuz çözeltileri hem MWCNT hem de MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğine uygulanmıştır. İşlem sonunda sulu çözeltide kalan tuz konsantrasyonu ICP-OES ile belirlenmiştir (Tablo 1).

Dört farklı konsantrasyonda gerçekleştirilen deneylerde genel olarak konsantrasyon artışının adsorpsiyon yüzdesini azalttığı gözlenmiştir. Co^{2+} iyonu MWCNT bileşiği tarafından çok az adsorbe edilirken (% 0.38) MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin % 16.33 oranında daha iyi adsorbe ettiği gözlenmiştir. Cr^{3+} iyonu MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği, fonksiyonel grup içermeyen MWCNT bileşiğine göre dört kat daha fazla adsorbe ettiği gözlenmiştir (% 66.24 > % 17.54). Cu^{2+} iyonu da benzer şekilde modifiye edilen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği tarafından yaklaşık 8 kat daha iyi adsorplanmıştır (% 41.09 > % 5.94). Demir (III) iyonunun karbon nanotüp türevleri tarafından çok iyi adsorplandığı bilinmektedir [46]. Ayrıca crown eter türevleri de metal iyonlarına ilgi göstermektedir [47-51]. Fe^{3+} iyonu, hem MWCNT bileşiği tarafından (% 84.41) hem de MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği tarafından (% 96.15) yüksek oranlarda adsorbe edilmiştir. Mn^{2+} iyonu, her iki adsorban tarafından artan konsantrasyonlarla daha iyi yüzdeyle adsorbe edilmiştir. Ancak adsorbanlar arasında adsorpsiyon oranında pek fark olmadığı, çok az bir farkla sentezlenen crown eter modifiye MWCNT bileşiğinin yüksek verimle adsorpsiyon yaptığı olduğu gözlenmiştir (% 37.42 > % 36.11). Son olarak çinko (II) iyonun, sentezlenen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği tarafından ham karbon nanotüpe göre yaklaşık altı kat oranla daha iyi adsorbe edildiği tespit edilmiştir. (% 5.43 < % 29.40). Sentezlenen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) adsorbanı için adsorpsiyon yüzdesi büyükten küçüğe sıralanırsa $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ şeklindedir.

Modifiye olmamış CNT'e göre crown eter modifiye olmuş CNT'lerin yüksek seviyede adsorbe etmesinin iki sebebi vardır. Birincisi modifiye edilmiş MWCNT bileşiğinin yüksek fiziksel adsorpsiyonu; diğer önemli sebep ise crown eter kimyasının temeli olan iyon-dipol etkileşmesiyle kompleksleşme özelliğini sergilemesidir [27]. Bu da literatüre yenilik katmaktadır.

Eşitlik (3) ve (4) kullanılarak ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Serbest Gibbs enerjisinin negatif işaretli olması adsorpsiyonun kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini, pozitif işaretli olması ise adsorpsiyonun gerçekleşmesi için enerjiye ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Buna göre Tablo 1 incelendiğinde demir (III) iyonunun her iki adsorban tarafından adsorpsiyonunun istemli olduğu, diğer tuzların enerjiye ihtiyaç duyduğu gözlenmiştir.

Tablo 1. MWCNT ve MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiklerinin, 25 °C'de Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} iyonlarını adsorpsiyonu için bulunan veya hesaplanan % A.Y., C_0 , C_e , q_e , C_e/q_e , $\ln q_e$, $\ln C_e$ ve ΔG° değerleri.

	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	A.Y. (%)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/L)	$\ln q_e$	$\ln C_e$	ΔG° (kJ/mol)	
Co^{2+}	MWCNT	2.99	2.98	0.38	0.02	129.57	-3.772	1.092	13742.2
		5.98	5.96	0.38	0.05	129.57	-3.079	1.785	
		29.92	29.82	0.32	0.19	156.95	-1.661	3.395	
		59.83	59.66	0.28	0.34	175.47	-1.079	4.089	
	MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)	2.99	2.50	16.33	0.98	2.56	-0.023	0.917	4246.6
		5.98	5.14	14.16	1.69	3.03	0.527	1.636	
		29.92	28.95	3.23	1.93	15.00	0.658	3.366	
		59.83	58.83	1.67	2.00	29.42	0.693	4.075	
Cr^{3+}	MWCNT	2.88	2.38	17.54	1.01	2.35	0.011	0.866	3897.76
		5.77	4.78	17.09	1.97	2.43	0.678	1.564	
		28.83	27.08	6.05	3.49	7.76	1.250	3.299	
		57.65	54.47	5.52	6.36	8.56	1.850	3.998	
	MWCNT-CO-(MA-18-CROWN-6)	2.88	0.97	66.24	3.82	0.25	1.340	-0.027	-839.61
		5.77	3.14	45.60	5.26	0.60	1.660	1.143	
		28.83	25.13	12.82	7.39	3.40	2.000	3.224	
		57.65	53.03	8.01	9.24	5.74	2.224	3.971	
Cu^{2+}	MWCNT	2.928	2.75	5.94	0.35	7.91	-1.056	1.013	6928.96
		5.856	5.54	5.40	0.63	8.77	-0.459	1.712	
		29.28	28.08	4.10	2.40	11.70	0.875	3.335	
		58.56	56.54	3.45	4.04	14.00	1.396	4.035	
	MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)	2.928	1.73	41.09	2.41	0.72	0.878	0.545	1356.21
		5.856	3.99	31.88	3.73	1.07	1.317	1.384	
		29.28	26.87	8.23	4.82	5.57	1.573	3.291	
		58.56	54.42	7.07	8.28	6.57	2.114	3.997	
Fe^{3+}	MWCNT	3.04	1.30	57.10	3.47	0.38	1.244	0.265	-1850.09
		6.08	2.17	64.26	7.81	0.28	2.055	0.775	
		30.38	4.74	84.41	51.28	0.09	3.937	1.555	
		60.75	16.94	72.12	87.62	0.19	4.473	2.830	
	MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)	3.04	0.12	96.15	5.84	0.02	1.765	-2.146	-7133.82
		6.08	0.53	91.28	11.09	0.05	2.406	-0.635	
		30.38	8.12	73.27	44.51	0.18	3.796	2.094	
		60.75	21.65	64.36	78.20	0.28	4.359	3.075	
Mn^{2+}	MWCNT	1.91	1.88	1.54	0.06	31.86	-2.830	0.631	3755.86
		3.82	2.68	29.96	2.29	1.17	0.828	0.984	
		19.10	12.29	35.64	13.61	0.90	2.611	2.509	
		38.19	24.40	36.11	27.58	0.88	3.317	3.195	
	MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)	1.91	1.58	17.05	0.65	2.43	-0.429	0.460	4387.27
		3.82	3.33	12.86	0.98	3.39	-0.018	1.202	
		19.10	12.64	33.80	12.91	0.98	2.558	2.537	
		38.19	23.90	37.42	28.58	0.84	3.353	3.174	

Tablo 1. (Devamı).

		3.07	2.98	2.97	0.18	16.36	-1.704	1.091	
	MWCNT	6.14	6.12	0.26	0.03	191.25	-3.442	1.812	11511.68
		30.68	30.29	1.27	0.78	38.83	-0.248	3.411	
		61.36	58.03	5.43	6.66	8.71	1.896	4.061	
Zn ²⁺	MWCNT-	3.07	2.17	29.40	1.80	1.20	0.590	0.773	
	CO-(MA-	6.14	5.03	17.96	2.20	2.28	0.790	1.616	2845.94
	18-Crown-	30.68	28.36	7.56	4.64	6.11	1.535	3.345	
	6)	61.36	57.02	7.07	8.68	6.57	2.161	4.043	

Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ iyonları için Tablo 1’de yer alan Co, Ce, q_e, C_e/q_e, Ln q_e, Ln C_e değerleri kullanılarak adsorpsiyon türü belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyonların Langmuir izotermine ya da Freundlich izotermine göre gerçekleştiği Eşitlik (5), (6) ve (7) kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sabitlerine göre belirlenmiştir (Tablo 2).

İlk olarak adsorpsiyonun hangi izoterm göre gerçekleştiğinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinin korelasyon sabitleri (R² değerleri) incelenmiştir. Adsorpsiyon, daha yüksek korelasyon sabitine sahip olan izoterm göre gerçekleşmektedir (eğer izotermelerin her ikisi de 0.95 üzeri korelasyon sabitine sahipse adsorpsiyon her iki izoterm göre gerçekleşebilir). MWCNT bileşiğinin R² değerleri incelendiğinde kobalt, krom (III), bakır, demir, mangan (II) ve çinko iyonları için adsorpsiyonunun Freundlich izotermine (Tablo 1) göre gerçekleştiği söylenebilir. Sentezlenen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin seçilen metal iyonlarını adsorpsiyonları incelendiğinde; kobalt, krom (III), demir (III) iyonları için adsorpsiyonunun büyük oranda Langmuir izotermine (Tablo 1); bakır, mangan (II), çinko iyonları için adsorpsiyonunun Freundlich izotermine (Tablo 1) göre gerçekleşmektedir. Bu sonuçlara göre MWCNT bileşiğinin Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ iyonlarını adsorpsiyonu Freundlich izotermine göre, sentezlenen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin uygulanan metal iyonlarını adsorpsiyonu Freundlich ya da Langmuir izotermine göre gerçekleşmektedir.

Langmuir izotermine ait sabitlerden olan q_{max} değerlerinin pozitif olması çizilen Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Adsorbent q_{max} değerinin artması, adsorpsiyonun artması demektir. Ayrıca q_{max} değerlerinin pozitif olması adsorbent-metal iyonu kompleksleri için Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermektedir. Modifiye edilen MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin Fe³⁺ iyonuyla adsorpsiyonuna ait q_{max} değerinin diğer iyonlara göre yaklaşık 8-10 kat büyük olması adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göre gerçekleştiğini (86.89) ve Fe³⁺ iyonunun adsorpsiyonu için oldukça iyi bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Ayrıca Langmuir izotermine göre adsorpsiyonu gerçekleştiren iyonların elverişliliğinin belirlenmesi amacıyla boyutsuz dağılma sabiti (R_L) hesaplanmıştır. MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin Co²⁺, Cr³⁺ ve Fe³⁺ iyonlarıyla, Langmuir izotermine göre gerçekleşen adsorpsiyonu için boyutsuz dağılma sabiti değerleri incelendiğinde R_L değerinin 0 < R_L < 1 olması (sırasıyla 0.0004, 0.0006, 0.0008) adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

Buna bağlı olarak, Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanan K_L sabitinin büyüklüğü, adsorbent ne kadar iyi bir adsorbent olduğunun da göstergesidir. MWCNT-CO-(MA-18-

Crown-6) bileşiğinin, Langmuir izotermine elverişli olan Co^{2+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarıyla adsorpsiyonu için Tablo 2’de verilen K_L değerleri incelendiğinde iyi bir adsorban olduğu söylenebilir.

Bununla beraber Freundlich izoterminin elverişli olduğu izotermlerden elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu değerinin (n), -bu değer adsorban yüzeylerindeki bağlanmaların gerçekleşebileceği aktif yerlerin bir ölçüsüdür-, birden büyük ise ($n > 1$) adsorpsiyonun elverişli olduğunu ve fiziksel adsorpsiyon olduğunu, birden küçük ise ($n < 1$) adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir [46]. Tablo 2 incelendiğinde MWCNT bileşiğinin demir (III), mangan (II), çinko iyonlarına ve MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin mangan (II) iyonuna karşı Freundlich izotermine göre iyi birer adsorban oldukları gözlenmektedir. Adsorpsiyonları ise Freundlich izotermine göre fizikseldir. Ayrıca Freundlich izotermi kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (K_F) sabitinin büyük olması istenilen bir durumdur. Korelasyon sabitine (R^2) göre MWCNT bileşiğinin tüm adsorpsiyonları Freundlich izotermine göre gerçekleşmekte olduğu belirlenmişti. Aynı zamanda K_F değerlerinin de oldukça büyük olması bu durumu desteklemektedir. MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin Langmuir izotermine göre gerçekleşen Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarını adsorpsiyonu için bu değer oldukça düşüktür.

Tablo 2. MWCNT ve MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiklerinin 25 °C’de Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} iyonlarını adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermleri sabitleri.

	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi			İzoterm Türü	
	q_{\max}	K_L	R^2	R_L	n	K_F	R^2		
MWCNT	Co^{2+}	1.1823	0.0067	0.9786	0.0292	0.8955	194.6517	0.9993	Freundlich
	Cr^{3+}	7.7995	0.0527	0.8604	0.0038	0.5497	2.0321	0.9583	Freundlich
	Cu^{2+}	9.0603	0.0137	0.9745	0.0143	0.8141	9.9012	0.9996	Freundlich
	Fe^{3+}	-143.2848	-0.0250	0.1757	-0.0081	1.4523	0.5169	0.8879	Freundlich
	Mn^{2+}	-1.2600	-0.0470	0.2922	-0.0043	2.5202	4.2256	0.7973	Freundlich
	Zn^{2+}	-0.5912	-0.0161	0.2530	-0.0126	1.9599	20.9408	0.7022	Freundlich
MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6)	Co^{2+}	2.0684	0.4988	0.9993	0.0004	0.2662	2.1322	0.7219	Langmuir
	Cr^{3+}	9.4532	0.3285	0.9877	0.0006	0.2115	0.0016	0.9875	Langmuir
	Cu^{2+}	8.6223	0.1208	0.8885	0.0017	0.3367	0.1268	0.9060	Freundlich
	Fe^{3+}	86.8907	0.2600	0.9320	0.0008	0.4992	0.0038	0.9979	Langmuir
	Mn^{2+}	-9.9516	-0.0341	0.7099	-0.0059	1.5359	2.5976	0.9734	Freundlich
	Zn^{2+}	10.3426	0.0536	0.8318	0.0037	0.4869	0.8502	0.9590	Freundlich

Sonuç olarak bu çalışmada Steglich esterleşmesi / amit sentezi hacimli ve sterik açıdan pek mümkün olmayan amitlerin sentezinde başarıyla uygulanmıştır. MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği; MWCNT bileşiğinin karboksilasyonu ve karboksillenmiş MWCNT-COOH bileşiğinin 1-aza-18-crown-6 bileşiğiyle Steglich amit sentezi reaksiyonu üzerinden başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Yapısal karakterizasyonları, FTIR, NMR, TGA ve TEM teknikleri kullanılarak başarılı bir şekilde yapılmıştır. Modifiye edilmiş MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiğinin adsorpsiyon çalışmaları sonucunda ilginç bulgular elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde, uygulanan tüm iyonların MWCNT-CO-(MA-18-Crown-6) bileşiği tarafından MWCNT bileşiğine göre daha fazla adsorbe edildiği tespit edilmiştir. Bu durum yüzey modifikasyonu ile moleküle kovalent olarak bağlanan 1-aza-18-crown-6 grubunun metal iyonlarına olan ilgisiyle açıklanabilir. Crown eter modifiye MWCNT bileşiğinin yüksek seviyede adsorpsiyon göstermesinin sebebi crown eterle metal iyonları arasındaki kuvvetli iyon-dipol etkileşmesine dayanan kompleksleşme sonucunda olduğu gözlenmektedir. Elde edilen crown eter modifiye MWCNT bileşiği Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ,

Mn²⁺, Zn²⁺ iyonlarının sulu ortamlardan adsorpsiyonu için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi BAP birimi tarafından BAP:2019/066 ve BAP:2020/053 numaralı projelerle desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Hong, C. Y., You, Y. Z. ve Pan, C. Y., Synthesis of water-soluble multiwalled carbon nanotubes with grafted temperature-responsive shells by surface RAFT polymerization, **Chemistry of Materials**, 17, 9, 2247–2254, (2005).
- [2] Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H. ve Li, Q., Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multiwalled carbon nanotube with both amino and thiolated groups, **Chemical Engineering Journal**, 237, 217–228, (2014).
- [3] Mormann, W., Lu, Y., Zou, X. ve Berger, R., Modification and grafting of multiwalled carbon nanotubes with bisphenol-A- polycarbonate, **Macromolecular Chemistry and Physics**, 209, 2113–2121, (2008).
- [4] Li, Z., *et al.*, Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, **Analytica Chimica Acta**, 632, 2, 272–277, (2009).
- [5] Wang, Y., Iqbal, Z. ve Malhotra, S. V., Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes, **Chemical Physics Letters**, 402, 96–101, (2005).
- [6] Jiang, G., Wang, L., Chen, C., Dong, X., Chen, T. ve Yu, H., Study on attachment of highly branched molecules onto multiwalled carbon nanotubes, **Materials Letters**, 59, 2085–2089, (2005).
- [7] Wu, T. ve Yuan, Y. J., Alkynylation of carbon nanotube by a peptide bond, **Materials Letters**, 133, 64–66, (2014).
- [8] Profumo, A., *et al.*, Multiwalled carbon nanotube chemically modified gold electrode for inorganic as speciation and Bi(III) determination, **Analytical Chemistry**, 78, 12, 4194–4199, (2006).
- [9] Lim, J. K., *et al.*, Selective thiolation of single-walled carbon nanotubes, **Synthetic Metals**, 139, 2, 521–527, (2003).
- [10] Lin, Y., Zhou, B., Fernando, K. A. S., Liu, P., Allard, L. F. ve Sun, Y. P., Polymeric carbon nanocomposites from carbon nanotubes functionalized with matrix polymer, **Macromolecules**, 36, 19, 7199–7204, (2003).
- [11] Karousis, N., Tagmatarchis, N. ve Tasis, D., Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes, **Chemical Reviews**, 110, 9, 5366–5397, (2010).
- [12] Kim, S. W., *et al.*, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, **Carbon N. Y.**, 501, 3–33, (2012).
- [13] Xing, L. ve Imae, T., Size-controlled in situ synthesis of metal nanoparticles on dendrimer-modified carbon nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry C**, 111, 6, 2416–2420, (2007).
- [14] Zeynalov, E., *et al.*, The peculiar behavior of functionalized carbon nanotubes in hydrocarbons and polymeric oxidation environments, **Journal of Adhesion Science and Technology**, 31, 9, 988–1006, (2017).
- [15] Çalışır, Ü., Çiçek, B., Synthesis of thiol-glycol-functionalized carbon nanotubes and characterization with FTIR, TEM, TGA, and NMR technics, **Chemical**

- Papers**, 74, 10, 3293-3302, (2020).
- [16] Çalışır, Ü., Çiçek, B., Doğan, M., Microwave-assisted cross-coupling synthesis of aryl functionalized MWCNTs and investigation of hydrogen storage properties, **Chemical Papers**, 1-8, (2021).
- [17] Xue, W. and Li, P., **dielectrophoretic deposition and alignment of carbon nanotubes** in Yellampalli, D. S., *Carbon nanotubes - synthesis, characterization, applications*, Intech, 171–190, London, (2011).
- [18] Li, R., *et al.*, Multiwalled carbon nanotubes modified with 2-aminobenzothiazole modified for uniquely selective solid-phase extraction and determination of Pb(II) ion in water samples, **Microchimica Acta**, 172, 3–4, 269–276, (2011).
- [19] Zang, Z., Hu, Z., Li, Z., He, Q. and Chang, X., Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, **Journal of Hazardous Materials**, 172, 2–3, 958–963, (2009).
- [20] Santhosh, P., Manesh, K. M., Gopalan, A. ve Lee, K. P., Novel amperometric carbon monoxide sensor based on multi-wall carbon nanotubes grafted with polydiphenylamine-Fabrication and performance, **Sensors & Actuators, B: Chemical**, 125, 1, 92–99, (2007).
- [21] Kumar, S., Upadhyay, S. N. ve Upadhya, Y. D., Removal of copper by adsorption on fly ash, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 37, 4, 281–290, (1987).
- [22] Dai, B., *et al.*, Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS, **Journal of Hazardous Materials**, 219–220, 103–110, (2012).
- [23] Erk, Ç., Çakır, U., Cicek, B., Estimation of Li⁺, K⁺ and Ca²⁺ complexation with 12 crown-4, 15 crown-5 and 18 crown-6 using a Na⁺ISE in dioxane-water, part IV - Cation equilibrium constants of macrocyclic ethers with ion selective electrodes, **Mikrochimica Acta**, 132, 79–82, (1999).
- [24] Çalışır, Ü., Çiçek, B., Taç eterlerin metal iyonları ile kompleksleşmesinin kondüktometriye Job's Plot yönteminin uygulanması ile belirlenmesi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 21, 2, 840-854, (2019).
- [25] Çiçek, B., Çakır, Ü., Azizoglu, A., The associations of macrocyclic ethers with cations in 1,4-dioxane/ water mixtures; Potentiometric Na⁺ and K⁺ binding measurements and computational study, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 72,121–125, (2012).
- [26] Calisir, U., Çiçek, B., Comparison of classic and microwave-assisted synthesis of benzo-thio crown ethers, and investigation of their ion pair extractions, **Journal of Molecular Structure**, 1148, 505–511, (2017).
- [27] Çiçek, B., Çakır, Ü., Erk, Ç., The determination of crown–cation complexation behavior in dioxane/water mixtures by conductometric studies, **Polymers for Advanced Technologies**, 836, 831–836, (1998).
- [28] Çiçek, B. ve Çalışır, Ü., Bazı karbazol schiff bazlarının katyon bağlama özelliklerinin kondüktometrik incelenmesi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 19, 2, 246–256, (2017).
- [29] Czikkely, M., Neubauer, E., Fekete, I., Ymeri, P. ve Fogarassy, C., Review of heavy metal adsorption processes by several organic matters from wastewaters, **Water (Switzerland)**, 10, 10, 1–15, (2018).
- [30] Ali, J., *et al.*, Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water, **International Journal of Chemical Engineering**, 332, September 2017, 387–397, (2018).

- [31] Sun, D. T., *et al.*, Rapid, selective heavy metal removal from water by a metal-organic framework/polydopamine composite, **ACS Central Science**, 4, 3, 349–356, (2018).
- [32] Tizaoui, K., Benguella, B., ve Makhoukhi, B., “Selective adsorption of heavy metals (Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺) from aqueous solutions onto natural marne clay, **Desalination and Water Treatment**, 142, 252–259, (2019).
- [33] Kayacan, S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, (2007).
- [34] Balcı, A., Astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, (2018).
- [35] Orbak, İ., Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, (2009).
- [36] Swenson, H. ve Stadie, N. P., Langmuir’s theory of adsorption: A centennial review, **Langmuir**, 35, 16, 5409–5426, (2019).
- [37] Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids., **Journal of the American Chemical Society**, 38, 11, 2221–2295, (1916).
- [38] Tümsük, F. ve Karabacakoğlu, B., Nikel (II) iyonlarının sulu çözeltilerden granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 14, 2, 1–6, (2012).
- [39] Alkan, M. ve Dogan, M., Adsorption of copper (II) onto perlite, **Journal of Colloid and Interface Science**, 243, pp. 280–291, (2001).
- [40] Wang, J., Ma, X., Fang, G., Pan, M., Ye, X. ve Wang, S., Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions, **Journal of Hazardous Materials**, 186, 2–3, 1985–1992, (2011).
- [41] Duran, A., Tuzen, M. ve Soylak, M., Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent, **Journal of Hazardous Materials**, 169, 1–3, 466–471, (2009).
- [42] Li, L., Huang, Y., Wang, Y. ve Wang, W., Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples, **Analytica Chimica Acta**, 631, 2, 182–188, (2015).
- [43] Tuzen, M., Saygi, K. O. ve Soylak, M., Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes, **Journal of Hazardous Materials**, 152, 2, 632–639, (2008).
- [44] Vellaichamy, S. ve Palanivelu, K., Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture, **Journal of Hazardous Materials**, 185, 2–3, 1131–1139, (2011).
- [45] Zhao, X., Song, N. ve Jia, Q., Determination of Cu, Zn, Mn, and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry, **Microchimica Acta**, 166, 329–335, (2009).
- [46] Çalışır, Ü., Organo-modifiye karbon nanotüplerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı uygulama alanları, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, (2020).
- [47] Çakır, Ü., Çiçek, B., Yıldız, Y.K., Alkan, M., Solvent effect upon ion-pair extraction of different sodium dyes using some crown ethers, **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 34, 153–165, (1999).
- [48] Çakır, Ü., Çiçek, B., Extraction-ability and -selectivity of tetra-aza-crown ethers

- for transition metal cations, **Transition Metal Chemistry**, 29, 263–268, (2004).
- [49] Çiçek, B., Yıldız, A., Synthesis, Metal ion complexation and computational studies of thio oxocrown ethers, **Molecules**, 16, 8670–8683, (2011).
- [50] Çiçek, B., Onbaşıoğlu, Z., Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithio crown ethers, **Heterocyclic Communication**, 22, 329–332, (2016).
- [51] Çiçek, B., Çalışır, Ü., The investigation of complexation properties and hard-soft acid-base relationship between thiocrown ethers and metal ions, **Letters in Organic Chemistry**, 13, 572–577, (2016).