

**MURT YAPRAĞI (*Myrtus communis*) ÖZÜTÜ KULLANILARAK
BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN YEŞİL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU: TELON BLUE AGLF BOYAR MADDESİ
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MÜJDE HOCAOĞLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN- 2017**

**MURT YAPRAĞI (*Myrtus communis*) ÖZÜTÜ KULLANILARAK
BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN YEŞİL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU: TELON BLUE AGLF BOYAR MADDESİ
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MÜJDE HOCAOĞLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

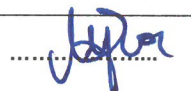
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Ayla ÖZER**

**MERSİN
HAZİRAN - 2017**

ONAY

Müjde HOCAOĞLU tarafından Prof.Dr. Ayla ÖZER danışmanlığında hazırlanan "Murt Yaprağı (*Myrtus communis*) Özütü Kullanılarak Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Yeşil Sentezi ve Karakterizasyonu: Telon Blue AGLF Boyar Maddesi Adsorpsiyonunun Araştırılması" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 22 Haziran 2017 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Ayla ÖZER	
Üye	Prof. Dr. Dursun ÖZER	
Üye	Doç. Dr. Bahadır Kürşad KÖRBAHTİ	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.07.2017 tarih ve 2017.30 / 957 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

22 Haziran 2017

imza

Müjde HOCAOĞLU

ÖZET

MURT YAPRAĞI (*Myrtus communis*) ÖZÜTÜ KULLANILARAK BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN YEŞİL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: TELON BLUE AGLF BOYAR MADDESİ ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Bu çalışmada; indirgeyici ajan olarak Akdeniz Bölgesi'nde yetişen Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü ile bakır oksit nanopartiküllerinin (CuONPs) yeşil sentezi gerçekleştirilmiştir. Biyosentezlenen CuONPs, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu), EDX (Enerji Dağılımlı X Işınımı Kırınımı), FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) ve XRD (X-ışını kırınımı) gibi çeşitli fizikokimyasal karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiş; sonrasında CuONPs'in adsorbent özellikleri kesikli sistemde Telon Blue AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmaları ile belirlenmiştir. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları; başlangıç pH'ı 7.0-8.0, sıcaklık 25°C, başlangıç boyar madde derişimi 2000 mg/L, adsorbent derişimi 1.0 g/L olarak belirlenmiştir.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış; TB AGLF'nin CuONPs'e adsorpsiyonu denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Langmuir izoterm modelinden CuONPs'in maksimum tek tabaka adsorplama kapasitesi 3225.8 mg/g olarak belirlenmiştir. TB AGLF'nin CuONPs'e adsorpsiyonu kinetiği verilerine yalancı birinci ve yalancı ikinci mertbe kinetik modelleri uygulanmış; TB AGLF'nin CuONPs'e adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertbe kinetik modele daha iyi uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, TB AGLF'nin CuONPs ile gideriminde adsorpsiyona iç ve dış kütle aktarımının etkili olduğu belirlenmiştir.

CuONPs'in adsorpsiyon öncesi ve TB AGLF boyar maddesi adsorpsiyonu sonrası EDX elementel analiz sonuçları karşılaştırılmış; adsorpsiyon sonrası TB AGLF boyar maddesi molekül yapısında bulunan bileşenlerin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. EDX analiz sonuçları TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e fiziksel olarak adsorplandığını göstermiştir. XRD analiz sonuçlarına göre; adsorpsiyondan sonra adsorbentin kristal yapısının değişmediği gözlemlenmiştir. SEM analizi görüntülerinden, adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olan nanopartiküllerin, adsorpsiyon sonrası yüzeylerinin TB AGLF boyar maddesi ile dolduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü kullanılarak biyosentezlenen CuONPs'in ortalama partikül boyutu 40-60 nm aralığında olduğu SEM analizinden gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Biyosentez, Murt yaprağı (*Myrtus communis*), TB AGLF, Bakır Oksit Nanopartikül, Karakterizasyon

Danışman: Prof.Dr. Ayla ÖZER, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

GREEN SYNTHESIS OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES (CuONPs) BY USING MYRTUS COMMUNIS LEAVES EXTRACT: INVESTIGATION OF ADSORPTION OF THE TELON BLUE AGLF DYE STUFF

In this study, the green synthesis of copper oxide nanoparticles (CuONPs) was achieved by using *Myrtus communis* leaves extract grown in the Mediterranean Region as reducing agent. The biosynthesized CuONPs were characterized by various physicochemical characterization techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Diffraction (XRD). Thereafter, the adsorbent properties of CuONPs were determined by adsorption study of Telon Blue AGLF (TB AGLF) dyestuff in the batch system. The optimum environmental conditions in TB AGLF adsorption onto CuONPs were determined as 7.0-8.0 initial pH, 25 °C temperature, 2000 mg/L initial dye concentration and 1 g/L adsorbent concentration.

Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to equilibrium data of TB AGLF adsorption onto CuONPs, it was observed that the experimental data of TB AGLF adsorption onto CuONPs well fitted with Langmuir isotherm model. From Langmuir isotherm, maximum monolayer adsorption capacity of CuONPs was determined as 3225.8 mg/g. Pseudo first and Pseudo second order kinetic models were applied to the kinetic data of adsorption of TB AGLF onto CuONPs; it was determined that the processes of TB AGLF adsorption onto CuONPs well fitted to pseudo second order kinetic model. Also, the internal and external diffusions were effective in the adsorption of TB AGLF onto CuONPs.

Characterization of pre-adsorption and post-adsorption of CuONPs used in the adsorption of TB AGLF; according to the results of EDX elemental analysis; It was observed that the components in the molecular structure of TB AGLF were retained in CuONPs after adsorption. According to XRD analysis results; It was observed that the crystal structure of the adsorbent did not change after adsorption. From the SEM analysis images, it was observed that the surfaces of nanoparticles having a porous surface before adsorption were filled with the TB AGLF after adsorption. In addition, the average particle size of CuONPs biosynthesized using *Myrtus communis* leaves extract was observed in the range of 40-60 nm from SEM images.

Keywords: Adsorption, Biosynthesis, *Myrtus Communis*, Telon Blue AGLF, Copper Oxide Nanoparticles, Characterization.

Advisor: Prof. Dr. Ayla ÖZER, Department of Chemical Engineering, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük payı olan ve laboratuvarın bütün imkanlarından faydalanmamı sağlayan, yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımın her aşamasında sahip olduğu bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, maddi ve manevi her konuda desteğini her zaman hissettiğim değerli tez danışmanım Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla ÖZER'e,

Tezimi maddi olarak destekleyen Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Analiz çalışmalarımı yapmama yardımcı olan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına,

Yoğun bir şekilde çalışmalarına rağmen bilgi ve tecrübeleriyle destek ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili Arş. Gör. Deniz UZUNOĞLU ve Arş. Gör. Memduha ERGÜT'e,

Tez çalışmam süresi boyunca her konuda destek ve yardımlarıyla yanımda olan, onları tanıdığım için kendimi şanslı hissettiğim sevgili arkadaşlarım Gizem BİÇER ve Habil UZUN'a,

Hayatım boyunca her zaman yanımda olup bana güç veren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, buralara kadar gelmemi sağlayan ve beni koşulsuz seven hayattaki en değerlilerim sevgili babam A.CELİL HOCAOĞLU ve sevgili annem Gurbet HOCAOĞLU'ya; ve canım kardeşim Berfin HOCAOĞLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. Çevre Kirliliği	4
2.2. Su Kirliliği	4
2.2.1. Evsel Atık Sular	5
2.2.2. Tarımsal Atık Sular	6
2.2.3. Endüstriyel Atık Sular	6
2.3. Boyar Maddeler	7
2.3.1. Boyar Madde ve Genel Özellikleri	7
2.3.2. Boyar maddelerin Sınıflandırılması	7
2.3.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	7
2.3.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler	7
2.3.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	8
2.3.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar maddeler	8
2.3.2.2.1. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler	9
2.3.2.2.2. Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler	9
2.3.2.2.3. Direkt (Substansif) Boyar Maddeler	9
2.3.2.2.4. Mordan Boyar Maddeler	9
2.3.2.2.5. Reaktif Boyar Maddeler	10
2.3.2.2.6. Küpe Boyar Maddeler	10
2.3.2.2.7. İnkişaf Boyar Maddeler	10
2.3.2.2.8. Metal – Kompleks Boyar Maddeler	10
2.3.2.2.9. Dispersiyon Boyar Maddeler	11
2.3.2.2.10. Pigment Boyar Maddeler	11
2.3.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar MADDELER	11
2.3.4. Boyar maddelerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri	12
2.4. Atık Su Arıtım Yöntemleri	12
2.4.1. Biyolojik Yöntemler	12
2.4.1.1. Aerobik Yöntem	13
2.4.1.2. Anaerobik Yöntem	13
2.4.2. Kimyasal Yöntemler	13
2.4.2.1. Oksidasyon	14
2.4.2.2. Koagülasyon-Flokülasyon	14
2.4.3. Fiziksel Yöntemler	14
2.4.3.1. Membran Filtrasyonu	14
2.4.3.2. İyon Değişimi	15
2.4.3.3. Radyasyon	15
2.4.3.4. Adsorpsiyon Yöntemi	16
2.5. Adsorpsiyon	16
2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	17
2.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	17

	Sayfa
2.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	18
2.5.1.3. Değişim(İyonik) Adsorpsiyonu	19
2.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
2.6.1. Adsorbent Özellikleri	20
2.6.2. Adsorblanan Madde (Adsorbat) Özellikleri	21
2.6.3. Ortam Özellikleri	21
2.7. Adsorpsiyon Dengesi Ve İzotermeler	22
2.7.1. Langmuir İzoterm Modeli	24
2.7.2. Freundlich İzoterm Modeli	25
2.8. Adsorpsiyon Mekanizması	26
2.8.1. Kütle Aktarım Modelleri	27
2.8.1.1. Weber – Morris Tanecik İçi Difüzyon Model	27
2.8.1.2. Boyd tanecik dışı difüzyon modeli	27
2.8.2.2. Kinetik Modeller	29
2.8.2.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli	29
2.8.2.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli	29
2.9. Termodinamik Parametreler	30
2.9. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler	31
2.9.1. Aktif Karbon	31
2.9.2. Zeolit	32
2.9.3. Kil	32
2.9.4. Kitosan	32
2.9.5. Nanopartiküller	33
2.10. Nanopartiküllerin Klasik Sentez Yöntemleri	33
2.10.1. Elektrokimyasal Sentez	33
2.10.2. Ters misel/Mikroemülsiyon Metodu	34
2.10.3. Hidrotermal sentez	34
2.10.4. Metal Buhar Sentezi	35
2.10.4.1. Fiziksel buhar depozisyonu (PVD)	36
2.10.4.2. Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)	36
2.10.5. Sonokimyasal depozisyon	37
2.10.6. Kimyasal İndirgenme	38
2.11. Biyosentez	39
2.12. Literatür Çalışmaları	40
3. MATERYAL VE METOD	46
3.1. Murt Yaprığı (<i>Myrtus communis</i>)	46
3.2. Murt Yaprığı(<i>Myrtus communis</i>) Özütünün Hazırlanması	46
3.3. Bakır Oksit Nanopartiküllerin(CuONPs) ve Nanokompozitlerin Biyosentezi	46
3.4. Adsorbent Karakterizasyonu	48
3.5. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	48
3.6. Adsorpsiyon Çalışmaları	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Ortam Koşullarının Adsorpsiyona Etkisi	51
4.1.1. Başlangıç pH'ının Etkisi	51
4.1.2. Sıcaklığın Etkisi	54
4.1.3. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi	56
4.1.4. Adsorbent Derişiminin Etkisi	58
4.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi	60
4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli	60
4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli	62
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	63
4.3.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Model	63
4.3.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	65

	Sayfa
4.3.3. Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi	66
4.3.3.1. Weber – Morris Tanecik İçi Modeli	66
4.3.3.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli	68
4.4. Termodinamik Parametreler	69
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları	70
4.5.1. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Sem Analizleri	70
4.5.2. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası EDX Analizleri	72
4.5.3. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FT – IR Analizleri	78
4.5.4. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası XRD Analizleri	80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	95



TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Çeşitli nanomateryallerin boyutlarına göre sınıflandırılması	2
Tablo 2.2. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyaların % giderim değerleri	15
Tablo 2.3. Tekstil atık sularından boyar madde gideriminde kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	16
Tablo 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	19
Tablo 2.5. Çeşitli bitki özütleri ile sentezlenen bakır oksit nanopartiküller (CuONPs) ve kullanım amacına yönelik çalışmalar	44
Tablo 2.6. Çeşitli bitki özütleri ile sentezlenen metal nanopartiküller ve kullanım amacına yönelik çalışmalar	45
Tablo 4.1. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e ve CuONPs kompozitlerine adsorpsiyonu için optimum koşullarda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı ve % giderim değerleri (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 180 min)	51
Tablo 4.2. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 180 min)	55
Tablo 4.3. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (pH: 7.0-8.0, sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	57
Tablo 4.4. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimi değerlerinde birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	59
Tablo 4.5. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 7.8-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	61
Tablo 4.6. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 7.8 -8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	62
Tablo 4.7. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	64
Tablo 4.8. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri(başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	66
Tablo 4.9. TB AGLF Boyar Maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	68
Tablo 4.10. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Termodinamik parametreler (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	69
Tablo 4.11. CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları	75
Tablo 4.12. Kil-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları	75
Tablo 4.13. HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları	76
Tablo 4.14. Kil-HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi	23
Şekil 2.2. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli grafiği	25
Şekil 2.3. Doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm modeli grafiği	26
Şekil 2.4. Elektrokimyasal sentez oluşumunun şematik gösterimi	34
Şekil 2.5. Metal Buhar sentez oluşumu şematik gösterimi	36
Şekil 2.6. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi	37
Şekil 2.7. Sonokimyasal depozisyonun şematik gösterimi	38
Şekil 2.8. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi	39
Şekil 3.1. CuONPs'in biyosentez yönteminin şematik gösterimi	47
Şekil 3.2. Telon Blue AGLF (TB AGLF) boyar maddesinin molekül yapısı	48
Şekil 4.1. Optimum koşullarda TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e ve CuONPs kompozitlerine adsorpsiyonunun karşılaştırılması (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; temas süresi: 180 min)	50
Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim CuONPs kütlesinde adsorplanan TB AGLF boyar madde miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L;)	52
Şekil 4.3. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs 'e adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	53
Şekil 4.4. CuONPs'in izoelektrik nokta grafiği	53
Şekil 4.5. Farklı sıcaklık değerlerinde birim CuONPs kütlesinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	54
Şekil 4.6. Sıcaklığın TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	55
Şekil 4.7. Farklı boyar madde derişimlerinde birim CuONPs kütlesinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	56
Şekil 4.8. Başlangıç boyar madde derişiminin CuONPs'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	57
Şekil 4.9. Farklı adsorbent derişimlerinde birim CuONPs kütlesinde adsorplanan TB AGLF boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)	58
Şekil 4.10. Adsorbent derişiminin CuONPs'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi:100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	59
Şekil 4.11. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Langmuir izotermi (başlangıç pH: 7.8-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	61
Şekil 4.12. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda elde edilen doğrusal Freundlich izotermi (başlangıç pH: 7.8-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	62
Şekil 4.13. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik model doğruları (başlangıç pH: 7.0 - 8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	64
Şekil 4.14. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik model doğruları (başlangıç pH: 7.0 -8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	65

Şekil 4.15. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25°C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	67
Şekil 4.16. TB AGLF Boyar Maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Boyd modeli grafiğı (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	68
Şekil 4.17. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda 1/T'ye karşı ln(Kc) doğrusu (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)	69
Şekil 4.18. CuONPs'in adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) SEM görüntüleri	70
Şekil 4.19. Kil-CuO nanokompozitlerin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) SEM görüntüleri	71
Şekil 4.20. HA-CuO nanokompozitlerin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) SEM görüntüleri	71
Şekil 4.21. Kil-HA-CuO nanokompozitlerin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) SEM görüntüleri	71
Şekil 4.22. CuONPs'in adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) elementel analiz spektrumu	72
Şekil 4.23. Kil-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) elementel analiz spektrumu	73
Şekil 4.24. HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) elementel analiz spektrumu	74
Şekil 4.25. Kil-HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) elementel analiz spektrumu	75
Şekil 4.26. CuONPs'in adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) FT-IR spektrumları	79
Şekil 4.27. Kil-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) FT-IR spektrumları	79
Şekil 4.28. HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) FT-IR spektrumları	80
Şekil 4.29. Kil-HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) FT-IR spektrumları	80
Şekil 4.30. CuONPs'in adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) XRD analizi	81
Şekil 4.31. Kil-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) XRD analizi	82
Şekil 4.32. Kil-HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) XRD analizi	83
Şekil 4.33. Kil-HA-CuO nanokompozitin adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) XRD analizi	84

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
Q_d	Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
Q_t	t anında adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
C_d	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (mg/L)
b	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)
Q°	Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi) (mg/g)
C_o	Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)
K_f	Adsorbentin adsorplama kapasitesi (mg/g)(L/mg) ^{1/n}
t	Zaman (min)
K_i	Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g.min ^{0.5})
C	Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren sabit
k_1	Yalancı birinci mertebe hız sabiti (min ⁻¹)
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g/mg.min)
B_t	F'nin matematiksel fonksiyonu
R	ideal gaz sabiti (J/mol.K)
T	Sıcaklık (K, °C)
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti
X_o	Adsorbent derişimi (g/L)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X Işınımı Kırınımı
XRD	X - Işını difraktometresi
FT- IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
TB AGLF	Telon Blue AGLF boyar maddesi
CuONPs	Bakır Oksit Nanopartikülleri
HA	Hidroksiapatit
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Tekstil, deri, kağıt, kozmetik ve gıda endüstrilerindeki atık sular fazla miktarda sentetik boya içermektedir. Diğer endüstrilerle kıyaslandığında tekstil endüstrisinde, alıcı ortama verilen sular daha fazla miktardadır [1]. Tekstil atık sularının alıcı ortama doğrudan verilmesi kontrolsüz anaerobik koşullarda toksik ve aynı zamanda karsinogenik olan aromatik aminleri oluşturmakta ve estetik açıdan çevreyi olumsuz biçimde etkilemektedir. Boyar maddelerin sentezinde yapısal olarak farklı kimyasallar kullanılmaktadır. Atık sularla alıcı ortama verilen boyar maddelerin ışık, ısı, su ve yükseltgeyici ajanlara karşı dirençli olması nedeniyle sulardan giderimi oldukça güçtür. Ortamda az miktarda boyar madde bulunduğunda bile suyu renklendirmekte ve ekosistemi olumsuz yönde etkilemektedir [2].

Atık sulardaki zararlı boyar maddelerin giderilmesi amacıyla fiziksel ve kimyasal esaslı pek çok sayıda proses geliştirilmiştir. Bunlar, membran filtrasyonu, fizikokimyasal flokülasyon (yüzdürme), elektroyüzdürme, $Fe^{+2}/Ca[OH]_2$ ile flokülasyon, elektrokinetik koagülasyon, elektrokimyasal yıkım, iyon değişimi, irradiasyon, çöktürme, ozonasyon ve adsorpsiyondur. Boyar maddelerin arıtılabilirlikleri, onların moleküler yapısı ve çevre kirliliği bakımından önemi oldukça fazladır. Organik bileşenler ve boyar madde içeren atık suların arıtımı için bu yöntemlerden bazılarının birlikte uygulanması gerekmektedir. Su ve atık su arıtımı için fizikokimyasal prosesler içerisinde en yaygın kullanılan ve en etkili yöntem adsorpsiyondur [3].

Adsorpsiyon ile renk giderimi için en çok kullanılan adsorbent aktif karbon olmakla beraber, üretimi kolay ve ekonomik olan bentonit, odun külü, zeolit gibi bazı adsorbentler de kullanılmaktadır. Adsorpsiyonda ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, adsorbentin periyodik olarak yenilenmesini gerektirmektedir. İşlem maliyetini azaltmak ve verimli renk giderimi sağlamak amacıyla aktif karbon yerine geçebilecek ve atık sulardan boyar maddelerin gideriminde etkin olarak kullanılacak ucuz adsorbentlerin geliştirilmesi için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan adsorbentlerden bazıları; doğada bol ve ucuz bulunabilen maddeler, atık maddeler, denizlerde üreyen makroalgler, sentetik ve organik maddeler olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca son zamanlarda boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde metal nanopartiküllerin adsorbent olarak kullanılması oldukça önem kazanmıştır.

Son yıllarda atık su arıtımı için çevresel uygulamalarda nanoteknolojinin kullanılması büyük ilgi görmektedir. Nanopartiküllerin boyutları 1 nm ile 100 nm arasında değişmekte ve nano boyutlu olarak ifade edilebilmesi için en az bir boyutunun 100 nm den küçük olması gerekmektedir. Nanopartiküllerin boyutlarının azalması ile yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artmaktadır. Yüksek yüzey alanı/kütle oranı sayesinde özellikle de adsorpsiyon gibi yüzeyle ilgili fiziksel olaylarda kapasitenin artmasına ve işlem sürecinin kısılmasına olanak

sağlamaktadır. 100 nm boyutuna sahip bir nanopartikülde atomların yaklaşık %60'ı partikül yüzeyinde bulunurlar [4]. Her nanopartikül, bulunduğu ortama ve üretim yöntemlerine göre boyut aralıkları ve morfolojik özellikleri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar, nanopartiküllerin uygulama alanlarının farklılaştırılması ve şekillendirilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır. Tablo 2.1'de nanomateriyal çeşitlerinin boyutlarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Çeşitli nanomateriyallerin boyutlarına göre sınıflandırılması [81].

Materiyaller	Boyut	Örnekler
Naopartiküller	~1-100 nm	Seramik oksitler, metaller
Nanoteller	~1-100 nm	Metaller, oksitler, yarıiletkenler, nitritler
Nanokristaller/kuantum noktalar	~1-10 nm	Metaller, manyetik materiyaller, yarıiletkenler
Nanotüpler	~1-100 nm	Karbon
İnce filmler	~1-1000 nm	Yarıiletkenler
Çift boyutlu nanopartiküller	~Birkaç nm ² -µm ²	Manyetik materiyaller, metaller, yarıiletkenler
Nano gözenekli katılar	~0.5-10 nm (gözenek yarıçapı)	Alümina, zeolitler

Nanopartiküller; boyutlarının küçüklüğü, geniş yüzey alanı/hacim oranı, çok sayıda aktif alanların varlığı ve tekrar kullanılabilirliği için yüksek kapasite gibi özelliklere sahiptirler [5, 6]. Özellikle gümüş, nikel, bakır gibi metal nanopartiküller kataliz, fotonik ve elektronikler gibi pek çok alanda uygulama alanı bulmaktadırlar. Mikroorganizmalar, bitki özütü veya bitki biyokütlesi gibi biyolojik organizmalar nanopartikül sentezinde fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre çevre dostu alternatif olabilmektedirler. Özellikle metal oksit nanopartiküllerin optik, elektronik, magnetik ve kimyasal özellikleri sayesinde çok fazla uygulamada sayısız çalışmalar yapılmış ve bu nanopartiküllerin özellikle çevre dostu olan yeşil kimya yöntemi ile sentezlenmesi pek çok araştırmacıların odak noktası haline gelmiştir [7, 8, 9].

Metal nanopartiküller genellikle çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle sentezlenebilmektedirler. Bunların arasında en çok kullanılan yöntem birçok organik ve inorganik indirgeyicinin kullanıldığı kimyasal sentez yöntemidir. Ancak bu yöntem yüksek basınç ve enerji ihtiyacı gereksinimi ihtiyacı, ayrılması zor, pahalı, toksik ve çok tehlikeli olması gibi birçok dezavantaja sahip olması nedeniyle, mevcut araştırmaların rapor edildiği en iyi alternatif olarak metal nanopartiküllerinin sentezi için temiz, toksik olmayan ve çevre dostu

olan yeşil yöntem sentezini ortaya çıkarmıştır [10]. Nanopartiküllerin çok fazla aktif fonksiyonel grupları içermesi ve yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle atık su arıtımında kullanımı ile ilgili çalışmalar son zamanlarda gittikçe artmaktadır [11].

Metal nanopartiküllerin bazı kullanım alanları:

- Bilgisayar teknolojisi, hafıza kartları,
- Optik sistemler,
- Televizyon teknolojisi, elektronik cihazlar, mobil iletişim sistemleri,
- Hidrojen üretimi ve bataryalar,
- Nanotüp içeren bileşikler, akıllı malzemeler, kimyasal kaplamalar, alaşımlar,
- Lazerler, sensörler, dedektörler,
- Ayrıştırma teknolojileri, biyoanaliz sistemleri,
- Boyalar, yapıştırıcılar, filtre sistemleri, parlaticı maddeler,
- Tıpta görüntüleme teknolojileri,
- Tekstil, otomobil endüstrisi, inşaat malzemeleri olarak sıralanabilir.

Adsorpsiyon, katalizör uygulamaları, kontrollü ilaç salınımı, enzim immobilizasyonu, yüzey modifikasyonu, arıtım teknolojileri gibi yüzey etkileşmesine dayalı olan uygulamalarda nanopartiküllerin kullanılması büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, indirgeyici ajan olarak Akdeniz Bölgesi'nde yetişen Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü kullanılarak bakır oksit nanopartiküllerin (CuONPs) biyosentezi gerçekleştirilmiş; biyosentezlenen nanopartiküller SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDX (Enerji Dağılımlı X Işınımı Kırınımı), FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi) ve XRD (X-Işını Kırınımı) gibi fizokimyasal karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen CuONPs, kesikli sistemde Telon Blue AGLF (TB AGLF) boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmasında adsorbent olarak kullanılmış; başlangıç pH'ı, sıcaklık, adsorbent derişimi ve başlangıç boyar madde derişimi gibi ortam koşullarının etkisi araştırılmış; denge ve kinetik parametreleri belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Çevre Kirliliği

Çevre kirliliği; su, toprak ve hava gibi doğanın fiziksel faktörleri üzerinde olumsuz etkilerin ortaya çıkması ile meydana gelen ve canlıların yaşamsal aktivitelerine olumsuz bir biçimde etki eden, cansız çevre unsurları üzerinde yapısal hasarların oluşmasına ve niteliklerini bozmasına neden olan yabancı maddelerin doğanın fiziksel faktörlerine yoğun bir biçimde karışması olayı olarak ifade edilmektedir [12].

Günümüzde endüstrinin hızlı bir şekilde gelişmesi, çevre kirliliğinin yanı sıra daha pek çok sorunun ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Çevre kirliliği çeşitlerinden biri olan su kirliliği; akarsu ve nehirlerin çeşitli biyolojik, fiziksel ve kimyasal etkilerle, doğal özelliklerinin ve görünümünün büyük oranda bozulması olarak adlandırılmaktadır. Bu kirlenme, bazı endüstriyel işlemler sonucu açığa çıkan atık sular ile evsel atıklar sonucunda meydana gelmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyama, ağartma ve yıkama işlemleri sonucunda da önemli miktarda atık su oluşmaktadır [13].

Nanoteknolojik gelişmeler, hava kirleticilerin giderilmesi ve su arıtma teknolojilerinin etkinliğini artırma konusunda önemli katkılar sağlamaktadır. Bu gelişmeler mevcut çevresel iyileştirme teknolojilerine bağlı olarak ilerlemektedir. Nanoteknolojinin çevresel iyileştirme uygulamalarına katkısı;

- Organik atıkları okside etmek için nano boyutta demir partiküllerinin üretimi,
- Nano poroz malzemeler ile ağır metallerin ayrımı,
- Nano boyutta kolloidler ile yüksek konsantrasyonlu organik bileşiklerin giderilmesi şeklindedir [14].

Ayrıca yakıt verimliliğini arttırmak ve hava kirleticilerini azaltmak için de seramik tabanlı nanomalzemeler ve nano ölçekli metal katalizörler kullanılmaktadır.

2.2. Su Kirliliği

Su kaynağının fiziksel, kimyasal, radyoaktif, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin olumsuz biçimde değişmesi durumunda gözlenen, gerek doğrudan gerekse dolaylı yoldan insan sağlığında, biyolojik kaynaklarda, su ürünlerinde kısaca kullanma amacına yönelik olan su kalitesinde düşme ve suyun başka amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılması olayına “su kirliliği” adı verilmektedir [15]. Doğal sular içinde bulunan bu kirlilikler, suların kaynağına göre farklı fiziksel özellikler kazanmasına sebep olmaktadır. Suların kullanım amaçlarına uygun olmaması halinde arıtılarak tekrardan

özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir [16, 17, 18]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporuna göre, su kaynaklı hastalıklar yılda yaklaşık 12 milyon insanın ölümüne neden olmaktadır. Atık sular; evsel, tarımsal ve endüstriyel kullanımların sonucunda kirlenen, özellikleri kısmen ya da tamamen değişen sular ile cevher hazırlama ve maden ocaklarından kaynaklanan sular, yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir merkezlerinde otopark, sokak ve bunlara benzer alanlarda yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi ile oluşan sular olarak ifade edilmektedir [19].

Üretim ve faaliyetleri sonucunda atık suların oluşumuna yol açan konutlar, endüstri kuruluşları, ticari binalar, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, maden ocakları, tarımsal alanlar, kentsel bölgeler, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler ve benzeri kurum, kuruluş ve işletmeler atık su kaynağı olarak nitelendirilmektedir [19].

Evsel atık sulardaki organik nitelikte olan kirleticiler, alıcı ortamdaki mikroorganizmalar tarafından zararsız inorganik bileşiklere dönüşümü mümkündür. Ancak endüstriyel atık sulardaki kirleticiler, alıcı deşarj ortamındaki canlılar için toksik etki gösterme niteliğindedir ve endüstriyel atık sular, ekolojik dengenin bozulmasına ve geri dönüşü olmayan nitelikte kirlenmelere neden olmaktadır.

Nanoteknolojinin ve nanomalzemelerin su arıtma teknolojilerine getirdiği yenilikler;

- Sudaki kirleticilerin nanosensörler ile daha etkili tespit edilmesi,
- İçme suyundaki ağır metalleri ve kirleticileri azaltarak yok etmesi,
- Membran sistemlerinde seçiciliği arttırma,
- Sürtünmeyi azaltarak reaksiyonlar için yüzey alanının arttırılması, şeklinde ifade edilmektedir [20].

Su kirliliği endüstriyel, evsel ve tarımsal kaynaklı olmak üzere sınıflandırılabilir [21].

2.2.1. Evsel Atık Sular

İçerisinde azot, fosfor, organik madde ve mikroorganizma gibi bileşenler içeren atık sulardır. Aşırı miktarda organik madde içeren atık sularda çözünmüş haldeki oksijen miktarının tükenmesi, ortamda oksijensiz ayrışmanın başlamasına neden olmaktadır [22].

Evsel atık suların arıtımı yapılmadan su ortamına deşarjının olumsuz sonuçlarından biri mikrobiyal kirlenmedir. Hem hayvanlardan hem de insanlardan oldukça fazla hastalık yapıcı mikroorganizma yayıldığından arazilerden sızan sular ile ham atık su bu mikroorganizmaları içermektedir. Bu yüzden içme sularının devamlı olarak hastalık yapıcı mikroorganizmalar

bakımından kontrol edilmesi gerekmektedir. Evsel kirlenme etkenlerinin başında deterjanlar, çöpler ve kanalizasyon suları gelmektedir.

Son zamanlarda geliştirilen bazı araçlar, çöplerin öğütülerek kanalizasyon sularına verilmesini sağlamaktadır. Fazla miktardaki organik atığın su kaynaklarına girmesiyle, bakteri miktarı artar ve organik maddelerin bakteriler tarafından parçalanarak oksijen kullanımının artmasına neden olur. Bunun sonucunda da ortamdaki oksijen miktarının azalması ile birlikte sularda yaşayan canlılar ölür. Evsel kirlenmenin bir diğer nedeni olan deterjanlar ise, içerisinde bol miktarda fosfat ve nitrat bulundurabilir. Deterjanların içerisindeki fosfat ve nitratların artması sularda alglerin artmasına, alglerin çok fazla artması da, sulardaki biyolojik dengenin bozulmasına ve bunun sonucunda da ortamdaki besin miktarının azalmasına ve bununla birlikte üreyen alglerin ölmesine sebep olabilmektedirler [21].

2.2.2. Tarımsal Atık Sular

Tarımda üretimin artırılması amacıyla aşırı derecede kullanılan kimyasal pestisitler ve gübreler, yağmur ve sulama suyu ile taşınarak yer altı suyu ve yüzey sularının kirlenmesine yol açmaktadır. Akıntılarla birlikte akarsulara ulaşan zararlı olan bu kimyasal maddeler akarsulardaki canlı hayatının sona ermesine bile sebep olabilmektedirler. Önemli bir kirleticilerden biri de hayvancılık alanında kullanılan yemlerden kaynaklı klor, fosfor ve azot bulunduran atıkların su kaynaklarına bırakılmasıdır [23]. Canlıların yaşadığı ortamda bulunan kurşun ve cıva gibi ağır metallerin ve çeşitli kimyasalların, zamanla hayvan ve bitki zincirindeki yoğunluğunun ve miktarının artması biyolojik birikim olarak ifade edilmektedir. Bazı cıvalı bileşikler ve radyoaktif maddeler biyolojik birikime örnek verilebilir [24].

2.2.3. Endüstriyel Atık Sular

Genellikle debi ve içerdiği kimyasal bileşimler açısından değişiklik göstermekte ve bir kısmı toksik bileşikler, çözücü ve tuzları içermektedir [25, 21].

Isıtma yakıtları, motorin ve benzin dökülmeleri, septik tanklardaki kaçak sızıntılar, elektrik ve elektronik araç üretiminde kullanılan kimyasallar, savunma sanayisinde kullanılan radyoaktif atıklar, boya atıkları, organik ve inorganik maddeler, formaldehit, asitler, fenoller ve diğer kimyasallar ve temizleyiciler su kirliliğine neden olan endüstriyel kaynaklardır [23].

Endüstriyel faaliyetlerin sonucunda ortaya çıkan kirliliklerin önemli bir kısmı boyar maddeler ve zehirli ağır metallerden oluşmaktadır. Boyar maddelerin kozmetik, tekstil, plastik, deri gibi birçok endüstride kullanım alanlarının artışı, ortaya çıkan atık suların renk yükünün artışına sebep olmaktadır. Arıtılmadan deşarj edilen bu atık sular, alıcı su ortamının

görüntüsünü olumsuz bir şekilde etkilemekte ve buda sudaki yaşamda zararlara yol açmaktadır. Bu atık sular alıcı su ortamları ile insan vücuduna ulaşarak, insanlar üzerinde kanserojen ve toksik etkilerin oluşmasına neden olabilmektedir [26].

2.3. Boyar Maddeler

2.3.1. Boyar Madde ve Genel Özellikleri

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmesi için kullanılan ve uygulandığı malzemeye kalıcı bir şekilde renk veren, yoğun bir renk ve kompleks yapıya sahip organik bileşiklere “boyar madde” denilmektedir. Başka bir deyişle boyar maddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddeler olarak ifade edilmektedir [27].

Boyar maddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesi özelliğinin olması gerekmektedir. Boyar maddelerle yapılan renklendirme ile boyalardaki renklendirme işlemi birbirine benzememektedir. Çoğunlukla süspansiyon ve çözelti şeklinde çeşitli boyama metodlarıyla uygulanmaktadır. Boyar maddelerin tümü organik yapıli bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyar madde tarafından sürekli ve sağlam bir biçimde birleşmekte; bununla birlikte cismin yüzey yapısı değişikliğe uğramaktadır. Boyar maddeler cismin yüzeyi ile kimyasal etkileşmeye girerler ve silme, kazıma veya yıkamayla uzaklaşamamaktadırlar [28].

2.3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılma şekilleri farklılık göstermektedir. Boyar maddeler sınıflandırılırken çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilir [29].

2.3.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

2.3.2.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

İçeriğinde tuz oluşturabilen en az bir grup bulunmaktadır. Bu boyaların sentezi esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü bir grup içermezse, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan ilave etme yöntemiyle çözünürlük sağlanabilmektedir. Sahip oldukları tuz oluşturabilme yapısına göre üçe ayrılmaktadır:

Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik (SO_3) ve kısmen de karboksilik ($-\text{COO}$) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedir ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve COONa). Renk anyonunun mezomerisinden ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırmadaki direkt ve asit boyar maddeler bu gruba girmektedir.

Katyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunmakta ve asit olarakta inorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler: Bu boyaların molekülünde bazik ve asidik grupların ikisinde bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmayı sağlamakta ve boyama esnasında nötral veya bazik ortamda anyonik boyar madde gibi davranış sergilemektedirler.

2.3.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstil başta olmak üzere birçok alanda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılabilir.

Substratta Çözünen Boyar Maddeler: Suyun içinde aşırı ince süspansiyonları halinde dağıtılarak en çok sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu gruba girmektedir.

Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler: Bu sınıfta olan boyar maddeler bütün organik çözücüde çözünürler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri kullanılarak suda çözünebilir duruma getirilmesinden sonra elyafa uygulanabilirler. Sonrasında elyaf içinde olduğu zaman yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadır.

Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler: İki farklı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girmektedir.

Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı ilgisi olmayan ve boyar maddelerden farklı yapıda olan bileşiklerdir.

2.3.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler için önemli olan boyama işleminin hangi yöntemle yapıldığıdır. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler şu şekilde sınıflandırılabilir [29].

2.3.2.2.1. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bazik yapılı oldukları için anyonik grup içeren liflere bağlanan ve yapılarında pozitif yük taşıyıcıya sahip N veya S atomlarını bulundurlar. Katyonik grubu renkli kısımda taşıyan bazik boyar maddeler organik bazların hidrürleri şeklinde olurlar. Elyaf – boyar madde ilişkisi iyonik şeklinde olup boyar madde katyonları, elyafın anyonik grupları ile birlikte tuz meydana getirir [30].

2.3.2.2.2. Asidik (Anyonik) Boyar Maddeler

Sülfonik asitlerin ve nitrofenollerin sodyum tuzlarıdır. Hayvansal liflere, en çokta yün ve ipeğe uygulanmakla birlikte bitkisel liflere uygulanamaz [31]. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin sebebi, uygulamanın asidik banyolarda gerçekleşmesi ve neredeyse hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asit boyar maddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir. Asit boyar maddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyar maddeler grubuna girmektedir.

2.3.2.2.3. Direkt (Substansif) Boyar Maddeler

Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından asit ve direkt boyar maddeler arasında belli bir sınır yoktur. Önceden bir işlem gerektirmeksizin (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde herhangi bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler [30].

2.3.2.2.4. Mordan Boyar Maddeler

Bu boyar maddeler nötraldirler. Genellikle yün boyama alanında kullanılırlar. Ancak hayvansal ve bitkisel lifleri mordansız boyayamazlar. Asidik boyalar için metal hidroksitleri, bazik boyalar için tannik asit mordan olarak kullanılır. Mordanın (veya lak) rengi kullanılan metale bağlıdır ve genellikle Al (III), Cr (III), ve Fe (III) kullanılır. Mordan boyar maddelerin özelliği daha çok hidroksil gruplarından oluşur. Alizarin bu boyar madde sınıfına girmektedir [31].

2.3.2.2.5. Reaktif Boyar Maddeler

Bu boyalar suda çözünabilir, fakat bu boyalar büyük ölçüde suda hidrolize olmaktadır. Bu nedenle boyar maddelerin yaklaşık %10-50 kadarı liflerle etkileşime girmeden atıksulara deşarj olmaktadır. Bozulmaya karşı dayanıklı tasarlandıkları için bu boyalar herhangi bir bozunma durumunda yüksek direnç göstermektedirler. Reaktif boyalar doğada toksik olmamasına rağmen, anaerobik koşullar altında kanserojenik ve toksik aromatik aminlere parçalanabilirler [32]. Reaktif boyalar parlak renkleri ve yıkama işleminin hızlı olması özelliklerinden dolayı tekstil boyama proseslerinde en fazla kullanılan boyalardır.

Bu boyar maddeler kimyasal yapısı nedeni ile biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyar maddeler, atıksularda problem yaratan kirleticiler olarak tanımlanır [33].

2.3.2.2.6. Küpe Boyar Maddeler

Suda çözünmeyen ve karbonil grubu içeren boyar maddelerdir. Bu boyalar indirgeme ile suda çözünür duruma gelir ve bu durumda iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla tekrardan çözünmez hale getirilirler. İndirgeyici ajanlar olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve oksidasyon için havanın oksijeninden faydalanılır. İndirgeme işleminden sonra boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyaf ilgisi yüksektir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi renk değişimi gösterebilir.

2.3.2.2.7. İnkişaf Boyar Maddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son haline dönüştürülebilen tüm boyar maddeler bu gruba girmektedir. Azoik boyar maddeler olarakta bilinen Naftol-As boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu gruptandırlar. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Sonrasında ise ikinci bileşenle tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu işlemle neredeyse bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

2.3.2.2.8. Metal-Kompleks Boyar Maddeler

Belli gruplardaki bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamakta ve metal

katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri genellikle poliamid ve yün, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılırlar.

2.3.2.2.9. Dispersiyon Boyar Maddeler

Suda çok az miktarda çözünebilen bu yüzden sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi biçiminde gerçekleşir. Dispersiyon boyar maddeleri genelde poliester elyafın boyanmasında kullanılırlar. Ek olarak, poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

2.3.2.2.10. Pigment Boyar Maddeler

Organik ve inorganik pigmentlerle de boyanabilen tekstil elyaflarından en çok organik yapıda olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyafa ilgisi yoktur. Bağlayıcı madde olarak adlandırılan sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur ve pigment kumaş yüzeyinde ince bir şekilde dağılarak kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140–170 °C’ de termofiks edilir. Sürtünme haslığının yüksek olmaması, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özelliklere sahiptir.

2.3.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler yapısal olarak sınıflandırıldığında sahip olduğu molekülün temel yapısı temel alınabildiği gibi molekülün renk verici ve kromojen özelliğe sahip kısmı da temel alınabilmektedir. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler yedi grupta incelenmektedir. Bunlar:

- Azo boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler
- Nitro ve nitrozo boyar maddeler
- Arilmetin boyar maddeler
- Karbonil boyar maddeler
- Aza (18) Annulen boyar maddeler’dir.

2.3.4. Boyar Maddelerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

Boyarlar çevre için tehlikeli organik bileşikler olarak kabul edilirler. Yaklaşık 10.000 farklı ticari boyaların ve pigmentlerin var olduğu tahmin edilmekte ve dünyada her yıl 7×10^5 ton üzerinde üretilmektedir [34].

Boyar maddeler gıda, boya, tekstil, kozmetik, kağıt endüstrisi gibi pekçok endüstride ürünü renklendirmek için kullanılırlar [35]. Kullanılan boyar maddelerin bir kısmı atık sulara geçmektedir [36]. Bu atık sular çevre kirliliğine yol açabilir ve insan sağlığı için tehlike oluşturabilirler. Atık sulara geçen boyar maddeler su ortamındaki ışık geçirgenliğini azalttığından fotosentetik aktiviteyi etkileyebilirler ve metallerin, aromatik maddelerin varlığından dolayı bazı su ortamları için toksik olabilirler. Ayrıca boyalar, çeşitli mikrobiyolojik ve balık türleri için kanserojenik, mutajenik veya teratojeniktir. Boyar maddeler insan sağlığı için de olumsuz sonuçlara yol açabilir. Üreme sistemi, karaciğer, böbrek, beyin ve merkezi sinir sisteminde işlevsel bozukluk gibi çok ciddi hasarlar ortaya çıkartabilir [35].

2.4. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Yöntemleri

Atık sulardan boyar maddelerin renk giderilmesinde kullanılan birçok metod vardır ve atık suyun çeşidine göre kullanılacak bu metodlar değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

2.4.1. Biyolojik Yöntemler

Bu yöntem atık su bünyesindeki askıda veya çözünmüş organik maddelerin bakteriler tarafından parçalanması ve çökebilen biyolojik yumaklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak havaya salınan inorganik bileşiklere dönüşmesi yöntemidir. Biyolojik arıtmanın temeli organik kirlleticilerin doğada imha edilmeleri için yer alan biyolojik yumaklaştırma ve mineralleştirme proseslerinin kontrolü ile çevrede ve en uygun koşullarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki reaksiyonlar hızlandırılarak daha kısa bir sürede, güvenli ortamda olması sağlanmaktadır.

Biyolojik arıtma süreçleri farklı biçimlerde sınıflandırılabilirler. Ortamda var olan oksijene göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak iki sınıfa ayrılana bu sistemler kullanılan mikroorganizmaların sistemdeki durumuna göre askıda ve sabit film (biyofilm) prosesleri olarak da sınıflandırılmaktadır [37].

2.4.1.1. Aerobik Yöntem

Mikroorganizmalar yoluyla atık suda çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyar maddeler indirgenemez, fakat fiziksel bir olay ile bakteri yüzeyine boyar maddelerin bir bölümü adsorbe edilip giderilebilmektedir. Aerobik süreçler yalnız başına azo boyar maddelerinin parçalanması için yeterli gelmemektedir. Mikrobiyal parçalanmaya karşı azo boyar maddelerinin dirençli olmasının sebebi, renklerini uzun süre koruyacak şekilde kimyasal ve ışığa dayanıklı olacak şekilde tasarlanmalarıdır. Bu şekilde boyar maddenin kalıcılığı artmış olmaktadır. Boyar maddelerin molekül ağırlığının yüksek olması aerobik arıtım için bir dezavantaj oluşturmaktadır [38].

2.4.1.2. Anaerobik Yöntem

Anerobik yöntemin birinci aşamasında asidik bakteriler, yağlar, karbonhidratlar veya proteinler gibi organik maddeler, molekül ağırlığı düşük olan ara ürün basamaklarına dönüştürülmektedir. Daha sonra bu fermentasyon ürünlerinin asitojenik bakteriler tarafından kullanılmasıyla asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen oluşmaktadır. Son aşamada ise metanojenik bakteriler, asetat ve karbondioksiti metana indirgemektedir. Karbondioksit ve metan içeren biyogaz anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın düzeyini belirlemek için kullanılabilir. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma araştırmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanmayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeleri üzerinde durulmuştur. Anaerobik parçalanmada azo boyar maddelerindeki rengi oluşturan azo bağı kırılıp renk giderimi gerçekleştirilmektedir. Azot bağının kırılmasıyla anaerobik olarak parçalanamayan ve kanserojenik özellik taşıyan aminlerde meydana gelebilmektedir. Bu sebeple anaerobik sistemler, aerobik arıtmadan önce gelen bir ön arıtım yöntemi olarak tavsiye edilmektedir [39].

2.4.2. Kimyasal Yöntemler

Uzun yıllardır en çok dikkat çeken metod olmuştur. Dikkat çekmesindeki en önemli neden, atık su kalitesinde ortaya çıkan farklılıkların kullanılan kimyasal veya uygulanan dozlarda yapılan değişikliklerle birlikte kolayca göz ardı edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında sıklıkla kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemleridir [40].

2.4.2.1. Oksidasyon

Kolay uygulanabilir olmasından kimyasal yöntemler arasında en sık kullanılan yöntemdir. Ozon oksidasyon işleminde kullanılan oksitleyicilerden biridir. Atık sularda arıtım amacıyla 1970'lerin başında kullanılmaya başlanmıştır. Ozon kararsız yapısından dolayı çok güçlü bir oksitleyicidir. Ozonla oksidasyonun başlangıçtaki amacı içme sularının dezenfeksiyonu olmasına rağmen fabrika atık sularından toksik kimyasalların giderilmesi için de kullanılabilir [41].

Ozonla oksidasyon yöntemi fenollerin, pestisitlerin, klorlu hidrokarbonların ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Atık sularda bulunan boyaların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak olarak ozonun gaz fazından atık suya olan kütle transferi olmasıdır. Ozonun gaz durumunda uygulanabilirliği ve böylece bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşturmaması en önemli avantajıdır [28].

Oksidasyon yöntemlerin bir diğeri de klorlu bileşiklerle oksidasyon yöntemidir. Bu yöntemde Cl^- boya molekülünün amino grubuna etki etmesi neticesinde azo bağının kırılmasını sağlar [41].

2.4.2.2. Koagülasyon-Flokülasyon

Yüzey sularının çoğu, evsel ve endüstriyel atık sular kendiliğinden çökelmeyen kolloidal ve askıda katı maddeler içermektedir. Değişik organik ve inorganik kimyasallar eklenerek (koagülant, koagülasyona yol açan maddeler) pıhtılaşma oluşumu, koagülantlar desteğiyle kolloid parçacıkların stabil hallerinin bozulması ve nihayetinde tek başına çökmeyen bu parçacıkların bir araya gelerek kolayca çökebilen kümeler haline dönüşmesi olayının bütünü pıhtılaştırma (koagülasyon) olarak tanımlanmaktadır. Yumaklaştırma (flokülasyon) işlemi ise, pıhtılaşmış taneciklerin yumaklar oluşturarak çökebilir büyüklüğe erişmesidir.

Pıhtılaştırma ve yumaklaştırma, su ve atık su arıtımında organik bileşiklerin, renk, bulanıklık ve askıda katı maddelerin, tat ve koku oluşturan maddelerin, zararlı bakterilerin ve proteinlerin, alg ve planktonların arıtımında kullanılmaktadır [42].

2.4.3. Fiziksel Yöntemler

2.4.3.1. Membran Filtrasyonu

Atık sularda bulunan boyar maddeleri membran filtrasyonu ile uzaklaştırmak mümkündür. Bu yöntemin sıcaklığa ve mikrobiyal faaliyete karşı dirençli olması membran

filtrasyonunun bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ters ozmos membranları yaklaşık %90'nın üzerinde verim gösterirken, yüksek osmotik basınç farklılığı ise ters ozmos uygulamalarını kısıtlamaktadır [43].

Tablo 2.2. Membran filtrasyon yöntemi ile bazı boyaların % giderim değerleri

Boya	Boya Yapısı	Mikrofiltrasyon ile % giderim	Ultrafiltrasyon ile % giderim	Nanofiltrasyon ile % giderim
Reactive Red 184	Azo	6.7	96.2	98.3
Direct Red 89	Azo	1.7	96.0	97.7
Bazik Blue 41.1	Azo	11.0	98.0	99.5
Asit Blue 113	Azo	5.0	98.1	99.1
Vat Blue 4	Antrakünik	80.5	95.6	98.2

Gerçekleştirilen çalışmalarda, membran ayırma prosesleriyle, düşük derişimde boyar madde içeren tekstil endüstrisi bünyesindeki fabrika atık sularının fabrikaya geri kazanımının mümkün olabileceğini göstermektedir. Ancak çözünmüş katı madde miktarını düşürmekte çok elverişli bir yöntem olmadığı ve suyun yeniden kullanımına olanak sağlamamaktadır. Bu yöntemin, ayırmasından geriye kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, membranların tıkanma olasılığı ve yenilenme zorunda kalınması, maliyetinin çok yüksek olması, gibi dezavantajlara sahiptir [44].

2.4.3.2. İyon Değişimi

İyon değiştiriciler geniş yelpazede boyaları kapsamadığından, iyon değişimi yaygın olarak boya gideriminde kullanılan bir yöntem olmamaktadır. Uygun giderim sağlanana kadar boyar madde içeren atık su iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir. Bu yolla hem anyonik hem de katyonik boyaların giderimi sağlanmış olur. Bu yöntemin avantajı rejenerasyonla adsorbent kaybının olmayışı ve tekrar kullanılabilmesidir. Başlıca dezavantajı ise maliyetli oluşudur. Organik çözücüler pahalıdır ve iyon değişimi dispers boyalar için etkili bir yöntem değildir [44].

2.4.3.3. Radyasyon

Radyasyonla etkili bir biçimde giderim sağlanması için uygun miktarda çözünmüş oksijen gereklidir. İşlem gerçekleştirilirken çözünmüş oksijen hızla tüketilir ve ortama yeniden oksijen takviyesi gereklidir. Bazı boya maddelerinin ve fenolik bileşiklerin oksitlenmesini sağlayan radyasyon yöntemi sadece laboratuvar ölçeğinde etkili olabilmektedir [45].

2.4.3.4. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon teknikleri geleneksel arıtım yöntemleri için kararlı halde bulunan kirleticilerin giderimindeki verimin oldukça yüksek olması sebebiyle son yıllarda çok tercih edilen arıtım yöntemleri arasında bulunmaktadır. Proses ekonomik açıdan çok uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün elde edilmesini sağlar. Adsorpsiyon, boya-adsorbent etkileşimi, tanecik büyüklüğü, adsorbentin yüzey alanı, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktöre bağlı olarak gerçekleşen bir yöntemdir [46].

Tablo 2.3. Boyar maddelerin tekstil atık sularından giderilmesi için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları [44].

Fiziksel/Kimyasal Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Flokülasyon ve Koagülasyon	Ucuz Uygulanması kolay	Çok fazla çamur oluşumu, taşınması ve bertaraf edilmesinin sorun olması
Ters osmoz	Saf atık eldesi	Yüksek basınç gereksinimi Membran boyutunun önemi Pahalı olması
İyon Değişimi	Verimli Saf atığın geri dönüşümünün olabilmesi	Taneciklere duyarlı Reçineler pahalı Küçük ölçekli uygulama
Membran Filtrasyon	Bütün boyar madde giderimleri	Konsantre çamur oluşumu
Elektro-Kinetik Koagülasyon	Ucuz	Çok fazla miktarda çamur oluşumu
Ozonlama	Atık hacmin aynı olması	Yarı ömrünün kısa olması(20dk)
Filtrasyon ve Kimyasal Çöktürme	Basit ve Ekonomik	Yüksek derişimlerde ayrılması zor Atık çamur oluşumu
Biyokütle	Düşük işletme maliyeti Mikroorganizmada toksik etki göstermemesi	Yöntem yavaş Performansı dış etkenlere bağlı(pH, tuz)

2.5. Adsorpsiyon

Gazların, buharların, sıvıların ve çözeltide çözünmüş taneciklerin katı yüzeyine tutunması olayına “adsorpsiyon” denir. Adsorpsiyonda yüzeye tutunan maddeye “adsorplanan”, tutan maddeye ise “adsorbent veya adsorban” denilmektedir. Adsorbent ve adsorplananların özellikleri içerdikleri bileşenlere özgüdür.

Adsorpsiyon, bir çözücünde çözünen katı sistemlerindeki katıyı ayırmak amacı ile yapıldığında iki belirli özelliğin sonucunda meydana gelmektedir. Bunlar;

1. Çözünen maddenin çözücü maddeye göre olan hidrofobik özelliği,
2. Çözünen maddenin adsorbente yüksek afinitesi olmasıdır.

Adsorpsiyon olayı baskın olarak bu nedenden birine bağlı olabilir. Çözünürlük derecesi iki sürücü güçten birincisinin etkinliğini saptamada önemli bir etkindir.

Çözünenin adsorbente olan afinitesi ise elektriksel çekilmeden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır [47].

Eğer katı yüzey ve adsorplananın molekülleri arasındaki etkileşim fiziksel karaktere sahip ise bu “fiziksel adsorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda Van der Waals etkileşimleri vardır ve işlem tersinirdir. Diğer yandan eğer adsorbe edilen moleküllerle katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlarla bağlıysa bu tutunma işlemine “kimyasal adsorpsiyon” denir.

Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında;

- 1) Küçük miktarda toksik bileşiklerin sulardan uzaklaştırılmasında,
- 2) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılmasında,
- 3) Deterjan kalıntılarının sulardan uzaklaştırılmasında,
- 4) Deklorinasyon (klor giderme)’da

5) Endüstriyel kaynaklı atık sulardaki kalıcı organik maddelerin ve renklerin giderilmesinde, kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon, yüksek hacimlere sahip atık sulardaki düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkili ve düşük maliyete sahip olmasından oldukça tercih edilen bir yöntemdir [48].

2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Çözünmüş moleküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim (iyonik) adsorpsiyonu olmak üzere üç tip adsorpsiyon olayı ile karşılaşılmaktadır.

2.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorplanacak maddenin molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak adsorplanacak maddenin ve adsorbentin arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı bir adsorpsiyon çeşididir. Katı adsorbent yüzeyinde gevşek bir dizi tabaka oluşturan adsorplanacak madde molekülleri hareketli durumda kaldığından işlem tersinirdir.

Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak adlandırılan bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza doğru hareket edebilmektedirler. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine gerek yoktur. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanacak madde, katı adsorbentin kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorbent kolaylıkla rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmektedir. Ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir prosestir [49].

2.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanacak maddenin molekülleri adsorbent yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda söz konusu olan Van der Waals kuvvetleriyle değil, ondan çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Bu işlem sırasında adsorplanacak maddenin elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde farklılık göstererek adsorbent yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorbent yüzeyi tamamen monomoleküler tabaka ile kaplanırsa adsorbentin adsorplama kapasitesi de dolmuş olacaktır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorbent ve adsorplanacak madde moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir prosestir. Bu nedenle kullanılan adsorbentin ya da adsorplanacak maddenin geri kazanımı ve rejenerasyonu söz konusu değildir. Kimyasal olarak adsorplanan moleküller yüzey üzerinde serbest halde hareket edemezler. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisine göre daha yüksek, hızı ise fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon mekanizması belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve buna bağlı olarakta ancak belirli bir asgari sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon daha çok kimyasal tepkimelerdeki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır [49].

Tablo 2.4. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [132]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesinde (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Çok hızlı gerçekleşir.	Hızı aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Tek ya da çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşebilir.	Tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.
Adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Desorpsiyon kolaylıkla işlem şartları değiştirilerek sağlanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir. Desorpsiyon çok zordur ve çok zorlanırsa beklenmedik reaksiyonların oluşması görülebilir.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir, sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşip sıcaklıkla yükselir.
Tüm katılarda gerçekleşebilir.	Bazı katılarda gerçekleşebilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olayının her ikisinin de gerçekleştiği durumda ilk olarak fiziksel adsorpsiyon meydana gelmektedir. Sonuç olarak, sırasıyla gaz önce fiziksel sonra da katı ile kimyasal tepkimeye girerek kimyasal olarak adsorplanmaktadır [38].

2.5.1.3. Değişim (İyonik) Adsorpsiyonu

İyonik adsorpsiyon olarak adlandırılan değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması olayına dayanmaktadır. Adsorbent ile adsorplanacak maddenin moleküllerinin iyon yükleri ve adsorbent molekülünün gözenek yapısı önemlidir. Adsorbent ile zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanmaktadır. Ortamdaki iyonlar eş yüklü olduğunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilmektedirler [49].

Adsorpsiyonun üç tipi arasında önemli farklılıklar olmasına rağmen bazı durumlar adsorpsiyonun tek bir tipiyle açıklanamamaktadır. Adsorpsiyon bir yüzey fenomeni olduğundan, adsorpsiyon hızı ve derecesi, adsorbentin yüzey alanının fonksiyonudur [50].

2.6. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminde birçok parametre adsorpsiyon mekanizmasına ve adsorbentin etkinliğine farklı biçimlerde etki edebilmektedir. Özellikle adsorbentin seçimi ve seçilen adsorbentin optimum çalışma koşullarının belirlenmesi, gerek laboratuvar çalışmalarında gerek endüstriyel uygulamalarda oldukça önem taşımaktadır. Adsorpsiyona etki eden bu parametreler genel olarak; adsorbent, adsorplanan madde (adsorbat) ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir [51].

2.6.1. Adsorbent Özellikleri

Adsorpsiyon işlemi adsorbentin yüzeyinde gerçekleştiğinden yüzey özellikleri adsorpsiyon işlemini önemli ölçüde etkilemektedir. En basit haliyle iyi bir adsorbentin yüzey alanının geniş olması beklenir. Yüzey alanı ne kadar geniş ise daha fazla molekülün tutunabileceği bölge artacak ve böylece adsorbentin kapasitesi yüksek olacaktır. Yüzey alanının geniş olması ise tanecik boyutu, gözeneklilik ve fonksiyonel gruplar ile yakından ilişkilidir.

Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından kullanılan adsorbentlerin küre, agregat ya da pelet halinde olması yerine toz halinde olması tercih edilmektedir. Bu sayede birim adsorbent miktarının tutabileceği molekül sayısı artmaktadır.

Bazı durumlarda kullanılan adsorbentin büyük tanecikli olmasına rağmen gözenekli olabilir. Bu tür maddeler gözenek büyüklüğü, toplam gözenek hacmi ya da gözeneklerin boyut dağılımına göre incelenmektedir. Gözenekli malzemeler gözenek yarıçapı 25 nm'den büyük ise makro gözenekli, 25- 1 nm arasında ise mezo gözenekli, 1- 0.4 nm arasında ise mikro gözenekli olarak adlandırılmaktadırlar. Ortamdan ayrılmak istenen maddenin özelliğine uygun gözenek yapısında adsorbent seçimi yapılabilmektedir.

Kullanılacak adsorbentin yüzey yükünün bilinmesi de özellikle yüklü taneciklerin tutunması için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle yüzeydeki fonksiyonel grupların türü, kullanılacak ortamın pH'ı ile değişebilen yüzey yükü veya adsorbentin yapısından kaynaklanan asidik ya da bazik özellikler belirlenerek uygun adsorbent maddeye karar verilmelidir.

Yüzey özelliklerinin yanı sıra kullanılacak adsorbentin ucuz olması, kolay elde edilebilmesi, tekrar kullanıma elverişli olması, kimyasal ve termik açıdan inert olması, adsorbente karşı ilgisinin yüksek olması gerekmektedir.

2.6.2. Adsorblanan Madde (Adsorbat) Özellikleri

Adsorpsiyon etkinliğini etkileyen bir diğer faktör adsorplanacak maddenin yani adsorbatın özellikleridir. Yapının molekül özellikleri, hidrofilikliği, derişimi ve iyonlaşma mekanizması adsorpsiyon işlemi ile doğrudan ilişkilidir.

Yüzeyde tutunacak maddenin molekül büyüklüğü seçilmiş olan adsorbent ile uyumlu olmalıdır. Örneğin büyük bir molekülün mikro gözenekli bir adsorbentin gözeneklerine girmesi mümkün olmayacağından adsorpsiyon etkinliği önemli ölçüde düşmesine neden olabilmektedir.

Adsorbat derişimi pek çok çalışmada optimize edilmeye çalışılan ve adsorpsiyon mekanizmasına etki eden bir başka faktördür. Adsorbent yüzeyinde tutunamayacak kadar yüksek bir derişimde çalışılmak istendiğinde hem yüzeye tutunmak için yarışan moleküller hem de adsorbentin aktif bölge sayısının azlığı sebebiyle reaksiyon hızı ve etkinliği düşebilmektedir. Bu gibi durumlarda ya seyreltme işlemi yapılarak işlem gerçekleştirilmeli ya da yüzey alanı daha geniş bir adsorbent seçilmelidir.

Adsorbatın hidrofobik ya da hidrofolik oluşu da adsorpsiyon işlemine etki etmektedir. Sulu çözeltiden ayrılmak istenen madde hidrofilik ise çözelti ortamında kalmaya yatkın olacağından adsorbent yüzeyine ilgisi azalacaktır.

Adsorbatın çözelti ortamındaki iyonlaşması da adsorbat ile ilişkilerini artırıcı ya da azaltıcı etkiye sahip olabilmektedir. Ortam pH'ı ile değişen yüzey yüküne sahip bir maddenin adsorpsiyonu gerçekleştirilecekse maddenin izoelektrik pH'ı belirlenmeli ve ortam pH'ı istenen değerlere getirilerek çalışma yapılmalıdır. Bunun için pH belirlenirken adsorbentin yüklü olup olmadığı da göz önünde bulundurulmalıdır.

2.6.3. Ortam Özellikleri

Adsorpsiyonun gerçekleşeceği ortamın özellikle sıcaklık ve pH'ı ya da ortamdaki iyonların etkisi adsorpsiyon etkinliğini değiştirebilmektedir. Bunun dışında eğer kolon çalışması yapılacaksa kolon yarıçapı, yatak hacmi veya akış hızı da göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir.

Sıcaklık adsorpsiyon işleminin endotermik ya da ekzotermik oluşuna veya gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal oluşuna göre değişebilmektedir. Endotermik işlemlerde sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılı iken ekzotermik işlemlerde ters orantılı olarak değişmektedir.

Ortam pH'ı önceki bölümlerde bahsedildiği gibi hem adsorbent hem de adsorbatın yüzey yükünü değiştirebildiği için oldukça önemli bir parametredir. Yüzey yükünün değişmesi

çözünürlükten adsorbent adsorbat affinitesine pek çok farklı sonuca sebebiyet verebileceğinden ortam pH'ı uygun değerlere ayarlanarak çalışma yapılmalıdır.

2.7. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermeler

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon prosesi, çözeltide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşınca kadar devam eder. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında gözle görülür bir dağılımı söz konusudur. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, doğrusal olmamakla birlikte artan derişim ile artmaktadır. Diğer bir deyişle, sabit sıcaklıkta adsorplanmadan kalan madde derişiminin, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan madde miktarıyla derişimini veren grafiklerdir [13].

IUPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermeleri karakteristik tipine göre altı sınıfta olup; Şekil 2.1.'de verilen bu izotermelerde x eksenini p/p^0 veya c/c^0 ve y eksenini n , g/mol dir. X eksenini gösteren p/p^0 ve c/c^0 sırasıyla bağıl denge basıncını ve bağıl denge derişimini ifade etmekte; p^0 doygun buhar basıncını, c^0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Şekildeki $c/c^0 = 1$ ya da $p/p^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığı için izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamakta ve bu dikey yükselme noktasına gelmesi adsorpsiyonun tamamlanmış olduğunu göstermektedir [52,53].

1. tip izoterm: Monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermi "k" ve "n" eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi "k" eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise "n" eğrisine yakındır. Mikrogözenekler yüksek adsorpsiyon gücü sayesinde yüzeyleri monomoleküler olarak kaplanır ve gözenekler tümüyle dolacağından adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, düşük adsorplama gücüne sahip makrogözeneklerin gözenekleri de monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu sebeple, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermeleri yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzer durumdadır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermeleri "k", "m" ve "n" eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. tip izoterm: Birinci tabakanın yoğunlaşma ısısının adsorpsiyon ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın ise az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca ise çok tabakalı

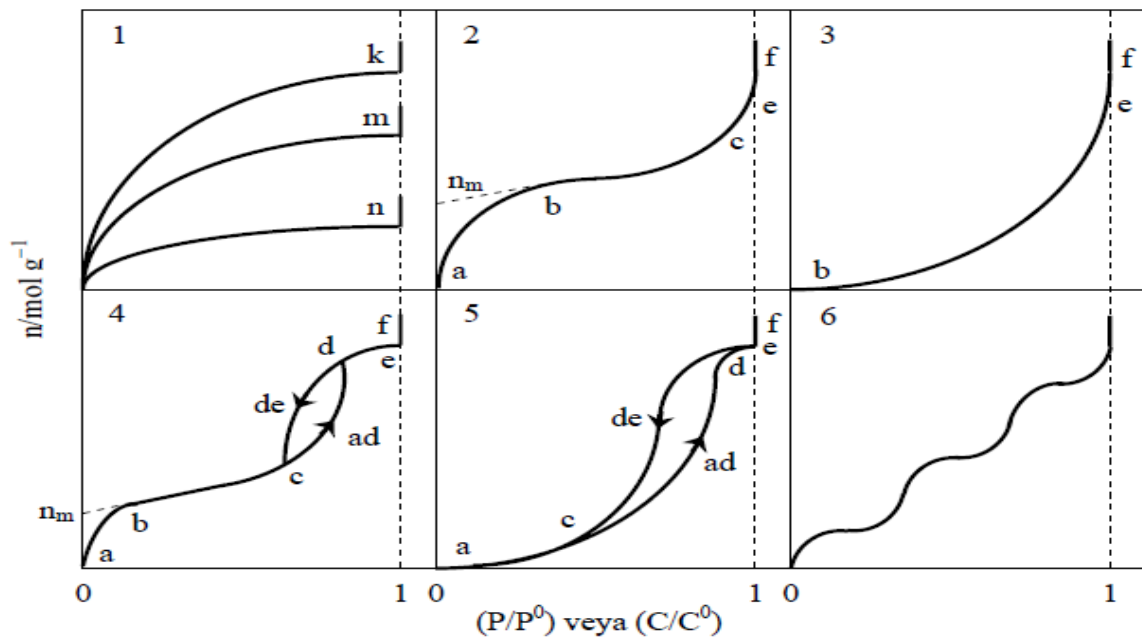
adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmakta ve doygunluk noktasına gelindiğinde “ef” boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılmaktadır.

3. tip izoterm: Birinci tabakanın yoğunlaşma ısısının adsorpsiyon ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Çok düşük adsorplama gücüne sahip olan katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

4. tip izoterm: : Birinci tabakanın yoğunlaşma ısısının adsorpsiyon ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın ise çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. “ab” parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, “bc” parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, “cd” parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözenek ağızlarındaki çukur yüzeyler “de” boyunca dolmakta ve “ef” boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

5. tip izoterm: : Birinci tabakanın yoğunlaşma ısısının adsorpsiyon ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu durumdaki adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm “ac” parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra “cd” boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. tip izoterm: Basamaklı olduğu için bu izoterm tipine çok fazla rastlanılmamaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları bulunduran katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [53].



Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

2.7.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterm modeli, yüzey kimyasına dayalı çalışmaları ile 1932 yılı Nobel Kimya Ödülünün sahibi Amerikalı bir bilim adamı olan Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş bir izoterm denklemdir. Bu model aynı zamanda tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir [54].

Bu izoterm üç varsayıma dayanır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon yönleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir bölgede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır [55].

Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde moleküller arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir izoterm modeli, Eşitlik 2.7.1. ile ifade edilmektedir.

$$q_d = \frac{Q^\circ b C_d}{1 + b C_d} \quad (2.7.1)$$

Burada;

q_d : Dengede adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

Q° : Adsorbent yüzeyinde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı veya adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

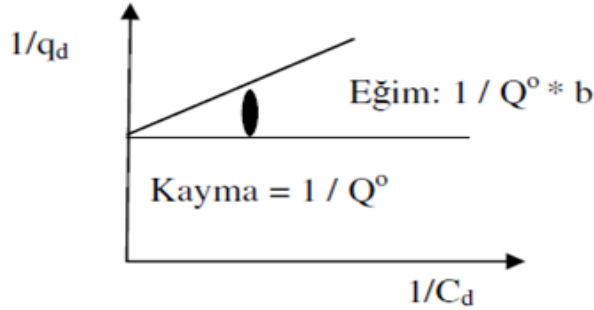
b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorplanan maddenin adsorbent ilgisini ve boyar madde ile aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti) (L/mg)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimidir (mg/L).

Langmuir izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.7.1'in doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.7.2 kullanılmaktadır:

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^\circ b} \frac{1}{C_d} + \frac{1}{Q^\circ} \quad (2.7.2)$$

$1/C_d$ 'e karşı $1/q_d$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasında Q^0 ve b değerleri belirlenir. Q^0 ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorbsiyon kapasitesine işaret eder [56, 57].



Şekil2.2.Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm modeli grafiği

2.7.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich denklemi, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak heterojen katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından türetilmiştir [54].

Freundlich izotermine göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur [39].

Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulü esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için Eşitlik 2.7.4'de verilmektedir [49].

$$q_d = K_f \cdot C_d^{(1/n)} \quad (2.7.4)$$

Burada;

q_d : Dengede adsorbentin birim kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı(mg/g)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

K_f : Adsorbentin adsorplama kapasitesi ((mg/g)(L/mg)^{1/n})

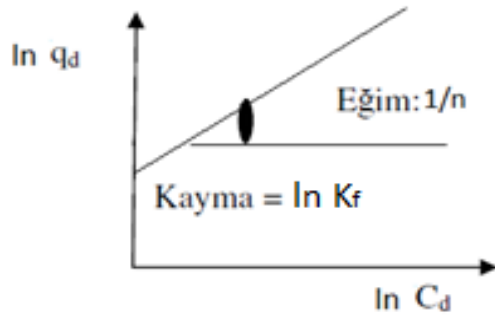
n : Adsorpsiyon yoğunluğu,

$1/n$: Adsorpsiyon kuvveti (heterojenlik faktörü)'dir.

Freundlich izoterm sabitlerini bulabilmek için Eşitlik 2.7.4'ün doğrusallaştırılmış formu olan Eşitlik 2.7.5 kullanılmaktadır.

$$\log(q_d) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_d) \quad (2.7.5)$$

Eşitlik 2.7.5'e göre; $\ln(C_d)$ 'ye karşı $\ln(q_d)$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından K_f ve n sabitleri belirlenir [58].



Şekil 2.3. Doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm modeli grafiği

2.8. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi, adsorpsiyon sistemlerinin modellenmesi ve endüstriyel tasarımı için gerekli bilgiler olan; adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon hız sabiti gibi önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ile bir çözeltide adsorpsiyon süreci 4 ana basamak üzerinden yürümektedir:

1. Adsorplanacak maddenin molekülleri, adsorbenti kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (Yığın çözelti aktarımı).
2. Adsorplanacak madde film tabakasından adsorbentin gözeneklerine difüze olur (Film kütle aktarımı/sınır tabaka difüzyonu).
3. Sonra adsorplanacak madde adsorbentin gözenek boşluklarına doğru hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (Tanecik içi difüzyon).
4. En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir (Adsorpsiyon).

Eğer; adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle akışkanın hareket etmesi ile yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından hızı da artacaktır. Buna bağlı olarakta, hızı belirleyen basamaklar 2. ve 3. basamaklar olarak gerçekleşir. 2. aşama adsorpsiyon olayının ilk birkaç dakikasında, 3. aşama ise adsorpsiyon prosesinin geriye kalan kısmında gerçekleştiğinden adsorpsiyon hızını doğrudan etkilemektedir [59].

Adsorpsiyon sistemi üzerine etkin olan mekanizmayı araştırmak, iç ve dış kütle aktarım etkileri ile kinetik etkileri belirlemek için bazı modeller geliştirilmiştir.

2.8.1. Kütle Aktarım Modelleri

2.8.1.1. Weber – Morris Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen Tanecik içi difüzyon modeli Eşitlik 2.8.1. deki gibi ifade edilmektedir [47, 60].

$$q_t = K_i \cdot t^{0.5} + C \quad (2.8.1)$$

Burada;

t: Zaman (min)

K_i : Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)

C: Dış kütle aktarımının olduğunu gösteren bir sabittir.

q_t : Adsorbentin herhangi bir t anında birim kütlesi başına adsorpladığı boyar madde miktarıdır ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Adsorpsiyon işleminde Weber – Morris tanecik içi difüzyonun etkisinin belirlemek için, $t^{0.5} - q_t$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden tanecik içi difüzyon hız sabiti ve kaymasından ise dış kütle aktarım sabitini simgeleyen C bulunmaktadır. Tanecik içi difüzyon, yatışkın olmayan bir proses olup; K_i değerleri, çözünen moleküllerin tanecik içerisindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerlemesiyle azalmaktadır. Weber-Morris eşitliğine göre ($t^{0.5}$)'e karşı (q_t) miktarları grafiğe geçirildiğinde üç kısımdan oluşan bir eğri elde edilmekte; başlangıçtaki eğilimli kısım dış kütle aktarımını, ilerleyen zamanda oluşan lineer kısım tanecik içi difüzyonunu, adsorbentin doygunluğa ulaştığı sürelerde gözlenen sabit kısımlar ise adsorpsiyonu temsil etmektedir [61].

2.8.1.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

Adsorpsiyon prosesinde dış kütle aktarımının etkisi Boyd tanecik dışı difüzyon modeli ile belirlenmektedir. Eğer zamana karşı Bt değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde ediliyorsa, sistemde sadece tanecik içi difüzyonun var olduğunu; eğer elde edilen grafik doğrusal değilse ya da doğrusal olsa bile orijinden geçmiyorsa sistemde tanecik içi

difüzyonu ile beraber film difüzyonunda var olduğunu göstermektedir. Boyd modeli Eşitlik 2.8.2 ile ifade edilmektedir [62].

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \cdot e^{(-B_t)} \quad (2.8.2)$$

$$F = \frac{q_t}{q_d} \quad (2.8.3)$$

q_d : Adsorbentin denge anındaki birim kütlesi başına adsorpladığı boyar madde miktarı (mg/g)

q_t : Adsorbentin herhangi bir t anında birim kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

F : Farklı t anlarında adsorbe edilmiş çözünen maddenin fraksiyonu

B_t : F'nin matematiksel bir fonksiyonu

olarak tanımlanmaktadır.

Eşitlik 2.8.3'deki F değeri Eşitlik 2.8.2'da yerine yazıldıktan sonra her iki tarafının logaritması alınarak düzenlendiğinde Eşitlik 2.8.7 ele edilir.

$$1-F = \left(6/\pi^2\right) \cdot e^{(-B_t)} \quad (2.8.4)$$

$$\left(\pi^2/6\right) \cdot (1-F) = e^{(-B_t)} \quad (2.8.5)$$

$$\ln(\pi^2/6) + \ln((1-F)) = -B_t \quad (2.8.6)$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1-F) \quad (2.8.7)$$

Eşitlik 2.8.7'e göre; zamana karşı B_t değerleri grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen doğrular elde ediliyorsa, sistemde tanecik içi difüzyonu mevcut olduğu; eğer elde edilen grafikler doğrusal değilse ya da doğrusal olmasına rağmen orijinden geçmiyorsa sistemde tanecik içi difüzyonun yanı sıra film difüzyonu da var olduğunu ifade edilebilir [63].

2.8.2. Kinetik Modeller

2.8.2.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

Lagergren (1898) tarafından geliştirilen yalancı birinci mertebe kinetik model, katı kapasitesine dayalı olan katı/sıvı sisteminin adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için kullanılan bir eşitliktir. Eşitlik 2.8.8 ile verilen Lagergren eşitliği, sıvı faz adsorpsiyonu kinetiğinde yaygın olarak kullanılan hız eşitliğidir [61].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (2.8.8)$$

Eşitlik 2.8.8'in her iki tarafının integrali alınıp, $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q_t$ sınır koşulları uygulandığında Eşitlik 2.8.9 elde edilir.

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - k_1 t / 2.303 \quad (2.8.9)$$

Burada,

q_d : Adsorbentin denge anındaki birim kütlesi başına adsorpladığı boyar madde miktarı (mg/g),

q_t : Adsorbentin herhangi bir t anında birim kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g),

k_1 : Hız sabiti (min^{-1}),

t : Temas süresi (min)'dir.

$\log(q_d - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden k_1 , grafiğin kesim noktasından teorik q_d değeri hesaplanır.

2.8.2.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modeli

1995 yılında Ho tarafından geliştirilen yalancı ikinci mertebeden hız denklemi hızın adsorbent derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zaman bağılı olduğu temeline dayanır [64]. Eşitlik 2.8.10'da Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli gösterilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_d - q_t)^2 \quad (2.8.10)$$

Eşitlik 2.8.10'un integrali alınıp doğrusallaştırılması ile 2.8.11 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_d^2} + \frac{t}{q_d} \quad (2.8.11)$$

Burada,

k_2 : Hız sabiti (g/mg.min),

t : Temas süresi (min)'dir.

t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından hız sabiti k_2 ve eğiminden ise teorik q_d değerleri hesaplanır [65].

2.9. Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon sırasında oluşan Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimleri gibi termodinamik parametreler sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak belirlenmektedir.

Entalpi değişimi (ΔH), prosesin ekzotermik veya endotermik oluşu hakkında bilgi vermektedir. Entalpi değişiminin pozitif olması durumunda adsorpsiyon prosesi ısı alan (endotermik), entalpi değişiminin negatif olması durumunda ise adsorpsiyon prosesi ısı veren (ekzotermik) bir proses olarak ifade edilmektedir [133].

Entropi değişimi (ΔS) ise, adsorplanacak maddenin adsorbente olan ilgisi hakkında bilgi vermektedir. Pozitif entropi (ΔS) katı/sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizliği, negatif entropi (ΔS) ise adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın durağan olduğunu göstermektedir.

Gibbs serbest enerjisi (ΔG), asorpsiyonun kendiliğinden oluşup oluşmayacağı hakkında bilgi vermektedir. Serbest enerji değişiminin negatif işaretli olduğu durumlarda prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Sabit koşullar altında, bir adsorpsiyon prosesinde molar Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) Eşitlik 2.9.1 ve 2.9.2 ile adsorpsiyon denge sabiti (K_c) Eşitlik 2.9.3 ile ifade edilmektedir.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K_c) \quad (2.9.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.9.2)$$

$$K_c = \frac{q_d}{C_d} \quad (2.9.3)$$

Yukarıdaki Eşitlikler kullanılarak, ΔH ve ΔS değerleri Eşitlik 2.9.4 'de gösterilen Van't Hoff eşitliği ile elde edilmiştir.

$$\ln(K_c) = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.9.4)$$

Eşitliklerde;

R : İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

q_d : Denge anında birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.9.4'e göre, 1/T değerlerine karşı ln(K_c) değerleri grafiğe geçirilirdiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden ΔH ; kaymasından ise ΔS değerleri hesaplanmaktadır.

2.10. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler

2.10.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, kabuklu yemişler, ağaç, petrol ve hayvan (hayvan kemiği) temelli karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtılmasında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında oldukça kolay bir şekilde kullanılabilir. Aktif karbon, içeriğinde yüzey hidroksi gruplarını (C-O-) ve Levis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH'ına bağlı olarak hareket etmektedirler. Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır [66].

2.10.2. Zeolit

"Zeolit" kelime olarak "kaynayan taş" anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması sebebiyle bu isim verilmiştir. Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubunda bulunmaktadır. Mikroporlu yapıdaki

alüminasilikatlar olan zeollitler, doğal olarak bulunabilir veya sentetik olarak hazırlanabilmektedir. Yapılarındaki kristal suyunun buharlaştırma ile uzaklaştırılması sırasında yapıda boşluklar oluşmaktadır.

Zeolitleri, iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, hafiflik, gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda tercih edilmelerine sebep olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel ham madde kaynağı haline gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları; kirlilik kontrolü, enerji, maden metalürji gibi alanlardır [67].

2.10.3. Kil

Killer, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, ince taneli, belirli miktarda su ile birleştiği zaman plastikliği artan malzemelerdir. Kil minerallerinin içeriği alüminyum hidrosilikatlardır. Alüminyumun yerine tamamen veya kısmen Fe veya Mg yer alabilmektedir. Kil minerallerinin temel bileşimi, alkali mineraller veya alkali metaller olarak bilinmektedirler. Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm dir. Killerin yüksek yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi, kolay modifiye edilebilme özellikleri mevcuttur. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, kolloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre değiştirilebilen özellikleridir [68].

2.10.4. Kitosan

Kitosan, 1859 yılında Rouget tarafından kitinin konsantre potasyum hidroksit ile kaynatılması sırasında bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Her yıl 20 milyon ton ıstakoz, karides ve yengeç kabukları bir atık olarak ortaya çıkmakta, bu atıkların sentetik olarak hidrolizi sonucunda elde edilen kitosanın farklı alanlarda kullanılabilir oluşu atık yönetiminde önemli bir çıkış açmıştır [69].

Kitosan, düşük maliyetli, çevre dostu, canlı yapısına uyum sağlayabilen bir maddedir. Kitosan ve buna bağlı türetilmiş ürünlerin, yüksek miktarda içerdiği amino ve hidroksil grupları sayesinde ağır metal, florit ve organik boyaların adsorpsiyon yoluyla giderilmesinde önemli ölçüde başarı sağlandığı kaynaklarda görülmüştür. Bunun dışında çok farklı alanlarda örneğin akıllı gıda ambalajı endüstrisinde polipropilen film ile modifiye edilerek bozunma indikatörü olarak, protein adsorpsiyonunda [70], serum yapımında membran ve adsorban olarak, enzim bağlayıcı olarak kullanımları da bulunmaktadır [71].

2.10.5. Nanopartiküller

Nanoteknoloji sayesinde, son zamanlarda nano boyutta malzemelerin sentezi ve kullanılması araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Nanoboyuttaki malzemeler; nanopartiküller, manyetik nanopartiküller, nanotüpler, nanokristaller, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler şeklinde sınıflandırılabilir.

Nanopartiküller, atom, iyon veya molekül kümelerinin oluşturduğu 1- 100 nm boyut aralığındaki çok küçük parçacıklar olarak tanımlanmaktadır [72]. Boyut, şekil, yüzey özellikleri ve atomik dizilimleri hacimsel malzemelerden farklı olan nanopartiküller beklenmeyen fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Yüksek yüzey/hacim oranı bu yapılara üstün mekanik, optik, manyetik, elektriksel ve termal özellikler kazandırmaktadır. Manyetik malzemeler, katalizörler, süper iletkenler, ilaç taşıyıcılar, sensörler ve pigment gibi pekçok uygulamada nanopartiküllere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Her nanopartikül, bulunduğu ortamın koşullarına ve üretim yöntemlerine göre bulundukları boyut aralıkları ve morfolojileri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar, nanopartiküllerin uygulama alanlarının farklılaştırılması ve şekillendirilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır.

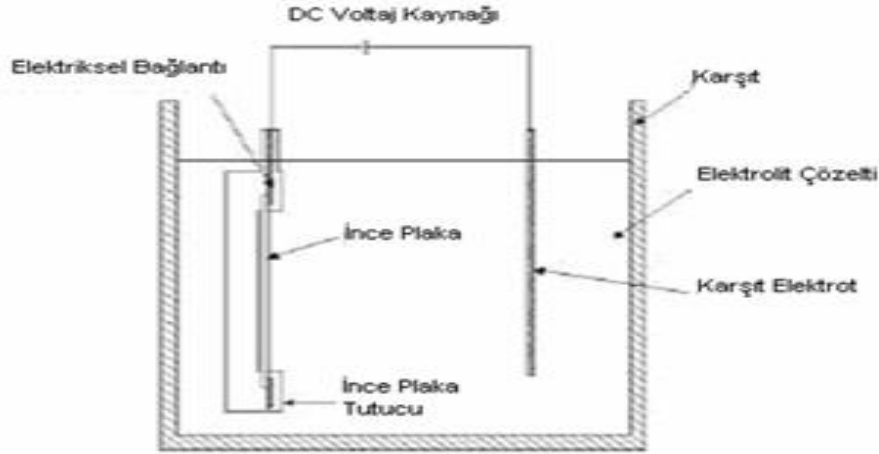
Fe_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CuO ve ZnO gibi metal oksit nanopartiküller; yüksek adsorpsiyon kapasitesine, fotokatalik yeteneğe ve elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerdir. Adsorpsiyonda kullanılan fonksiyonel gruplara sahip nano yapıların en büyük avantajı, bünyesindeki pek çok atomun, başka atomlar ile kolay bir şekilde etkileşime girebilmesi ve böylelikle yüksek adsorpsiyon verimine ulaşmalarıdır. Adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında özellikle nanopartikül yüzeyinin uygun fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi önemli rol oynamaktadır [73].

2.11. Nanopartiküllerin Klasik Sentez Yöntemleri

2.11.1. Elektrokimyasal Sentez Yöntemi

Katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturmak için kullanılan bir yöntem olan elektrokimyasal sentez yöntemi, son on yıldır daha çok periyodik cetvelin III-V ve II-VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşiklerin yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır [74]. Bu sentez yöntemi toz halde bulunan metalik nanopartiküllerin sentezinde de kullanılmaktadır. Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntem, elementel halindeki metalin oksitlenmesini ve çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini sağlamaktadır.

Reetz'in ilk denemesinde 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde 4:1 oranında asetonitril-THF karışımında 0,1 mA/cm² akım ve 1,0 V'ta Pd nano metali elde edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra monodispers 4–8 nm boyutunda partiküller toplanmış ve kurutulmuştur. Bu metod temelde bir kaplama örneği olup, dekoratif uygulama, korozyona dayanıklılık ve fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi için uygulanmaktadır [75]. Bir malzemenin elektrot olarak bağlanıp elektrik akımı oluşturmaları Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal sentez oluşumunun şematik gösterimi

Bu yöntem temelde bir kaplama işlemidir. Korozyona dayanıklılık, dekoratif uygulama ve fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi amacı ile uygulanmaktadır. Oldukça düşük olan kaplama hızları ve kalınlıkları kontrol altında tutulabilmektedir. Kompleks yapıdaki kimyasallar ile kaplama yapılabilir. En fazla kullanıldığı alan yarıiletken üretimidir.

Elektrokimyasal sentezin birçok avantajı vardır:

- a) Sentez maliyeti düşüktür.
- b) Operasyon düşük sıcaklıkta ve açık hava basıncında yapılabilir.
- c) Değişken uygulamalara yöneliktir. Örneğin, porozitesi düşük malzeme ve kaplamalar üretilir.
- d) Üretim hızı istenildiği ölçüde ayarlanabilmektedir.

2.11.2. Ters misel/Mikroemülsiyon Metodu

Bu metod ile proste hem tek reaksiyon hem de birden fazla reaksiyon, kolay bir şekilde ve özel ekipmanlara, yüksek sıcaklığa ve basınca gerek duyulmadan gerçekleştirilebilir. Ayrıca sentezlenen partiküllerin büyüklüğü, şekli ve kristal yapısı deneysel değişkenlerle rahatlıkla kontrol altında tutulabilmektedir [76].

Mikro emülsiyon sistemlerde; organik faz ortamındadır ve organik faz / su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşan nano boyutta su küreleri vardır. Söz

konusu küreler (yüzey aktif maddesi) / (su) oranına göre farklılaşmakta ve bu oran 15'in altında olduğu durumlarda ters misel, üstünde olduğu durumlarda da mikro emülsiyon sistem olarak adlandırılan sistemler oluşur. Nano boyuttaki su küreleri, moleküler anlamda heterojen olmalarına karşın termodinamik bakımdan kararlı yapıdadırlar. Su küreleri nano boyutta partiküllerin üretilmesinde ihtiyaç duyulan mikro reaktörlerdir. Su kürelerinin büyük oluşu, sentezlenecek partiküllerin boyutunu etkileyen önemli faktörlerdendir [77, 78, 79].

Mikro emülsiyon metodu ile sentezlenen nano boyuttaki bir ürünün morfolojik özellikleri;

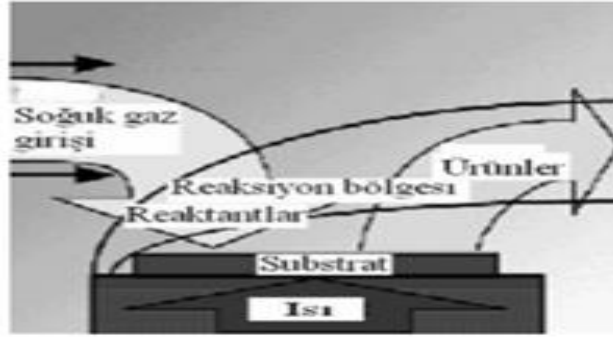
- a) Malzemenin derişimine ve yapısına (saf, kristal veya kompozit olması),
- b) Yüzey aktif maddesinin çeşidine (Sodyum diisostilsülfaksinat (AOT), Polietilen glikol, Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), vb.),
- c) Su / Organik faz molar oranına (w),
- d) Organik fazın türüne (n-hekzan, i-oktan, vb.),
- e) İkinci organik fazın türüne (bütanol, NaBH₄, Hidrojen peroksit, vb.)
- f) Reaksiyon süresine bağlıdır.

2.11.3. Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentezde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonucunda dar boyutta bir dağılım, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojide sahip tozlar elde edilir. Örneğin; 250°C'de MgSO₄ ya da (NH₄)₂SO₄'ın varlığında hidrotermal muamele maruz bırakılmış Zr(SO₄)₂'dan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0.3 ve 1.3 mikron arası uzunluğa ve 0.1–0.2 mikron arası genişliğe sahip olduğu belirlenmiştir [80].

2.11.4. Metal Buhar Sentezi

Bir kaynaktan aktarılan malzemenin, kimyasal kompozisyonunun kontrol edilerek bir substrat üzerinde biriktirilmesi işlemidir.



Şekil 2.5. Metal buhar sentez oluşumu şematik gösterimi

Metal Buhar Biriktirme Özellikleri;

- Temelde buhar biriktirme bir kaplama prosesidir.
- Kaplama hızı değiştirilebilir ve ayarlanabilir.
- Herhangi bir yüzeyin kimyasal yapısını değiştirmek amacıyla kullanılabilir.
- Her çeşitte malzeme kaplanabilir.
- Yaygın bir şekilde yarıiletken üretiminde kullanılabilir.

Metal Buhar Depozisyonu, Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD) ve Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD) olmak üzere ikiye ayrılır [81].

2.11.4.1. Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD)

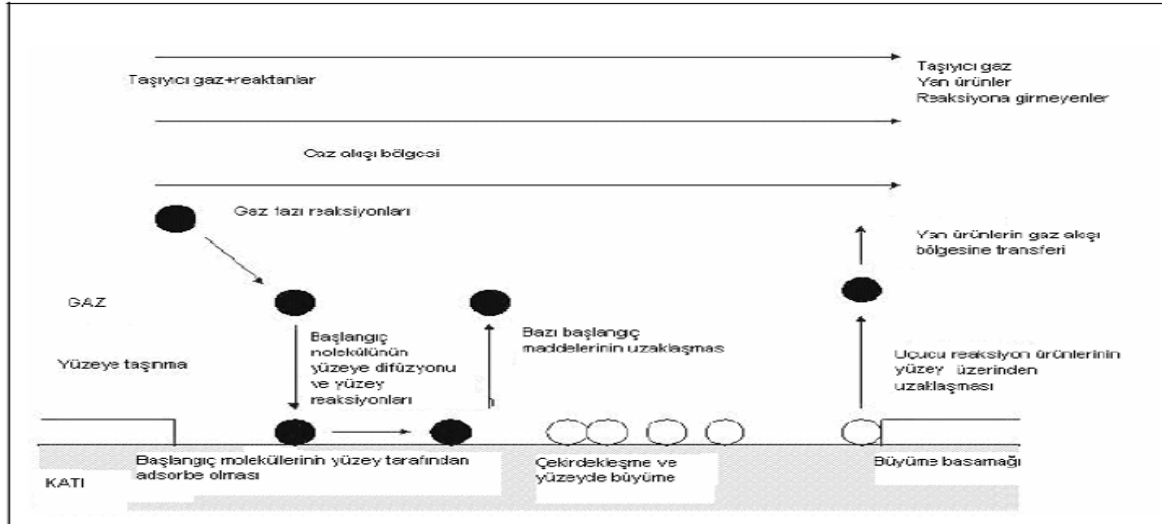
PVD; çekirdeklenme, çökelme ve biriktirme olarak üç bölümde incelenir. Çekirdeklenme bölümünde nano ölçekte metal partiküller substrat üzerine yerleşir (substrat ve kaynak materyal tüp içine yerleştirilen kuartz veya alümina tüp içindedir), ardından tüp fırın merkezinden elde edilen kaynak materyal buharı taşıyıcı gaz aracılığı ile tüp fırın içinde merkeze göre daha düşük sıcaklıktaki bölgeye yerleştirilmiş olan substrat üzerine biriktirilerek metalce yoğun bir ortam oluşturulmuş olur. Bu ötektik alaşım doyumuna ulaştığında çökelme aşaması başlar ve kaynak materyal, sıvı-katı ara yüzeyine doğru çöker. Yapışma katsayısı sıvı yüzeyde metal için yüksek olduğundan birikme bu sıvı yüzey üstünden sağlanmış olur.

2.11.4.2. Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)

CVD nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. CVD kimyasal reaksiyon prosesi olmakla birlikte bir veya birden fazla gazın sıcak bir altlık üzerinde ayrıştırılmasıyla kararlı bir katı ürün oluşturulma yöntemidir. Kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde açıklamak mümkündür:

- Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine taşınması

- b) Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı
- c) Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi
- d) Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı
- e) Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi

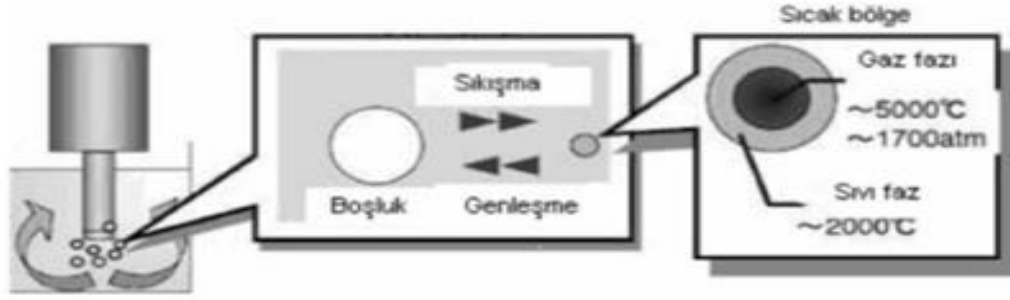


Şekil 2.6. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi

CVD daha saf, yoğun ve ince taneli kaplamaların oldukça hızlı biriktirme hızlarında yapılmasını sağlarken, ince film oluşturma açısından PVD'ye göre daha çok karmaşıktır. Plazma desteği ile karmaşık biçiminde olan partiküllerin kaplanması ve üretilmesine olanak sağlar. CVD seramik, yarıiletken ve metalik kaplamaların üretiminde yaygın bir şekilde yapılan bir yöntemdir [81].

2.11.5. Sonokimyasal Depozisyon

Yüksek enerjiye sahip olan sonokimyasal tepkimelerde; moleküler birleşme gerçekleşmeksizin bir sıvı içerisinde bulunan kimyasalların ultrasonik etki ile topaklar halinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nano yapılar oluşmaktadır. Sıvı faz içerisinde oluşan 1700 atm'lık basınç ve 5000°C sıcaklığa sahip akustik bir boşluk 109 K/sn soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğumaya başlarken boşluğun etrafını saran düşük basınçta olan sıvı filmi yaklaşık olarak 2000°C sıcaklığa sahiptir. Bu sıcaklıkta sıvı filmi içerisindeki kimyasalların nano yapıların birikimi oluşur.



Şekil 2.7. Sonokimyasal depozisyonun şematik gösterimi

Numune sıcak bölgede gaz fazına geçtiğinde genleşir ve ardından sonikasyon bölümüne gönderilir; genleşen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekillenir. Buhar basıncı düşük olan çözücülerde verimi optimize etmek için genellikle uçucu kaynaklar (başlangıç kimyasalı) kullanılır. Katalitik uygulamalar için sonokimyasal olarak nano yapıları parçacıklar, uçucu organometalik başlangıç maddeleri kullanarak sentezlenir. Sonokimyasal depozisyon değişik sıcaklıklarda inert gaz atmosferinde 3 saatlik bir zamanda gerçekleştirilir.

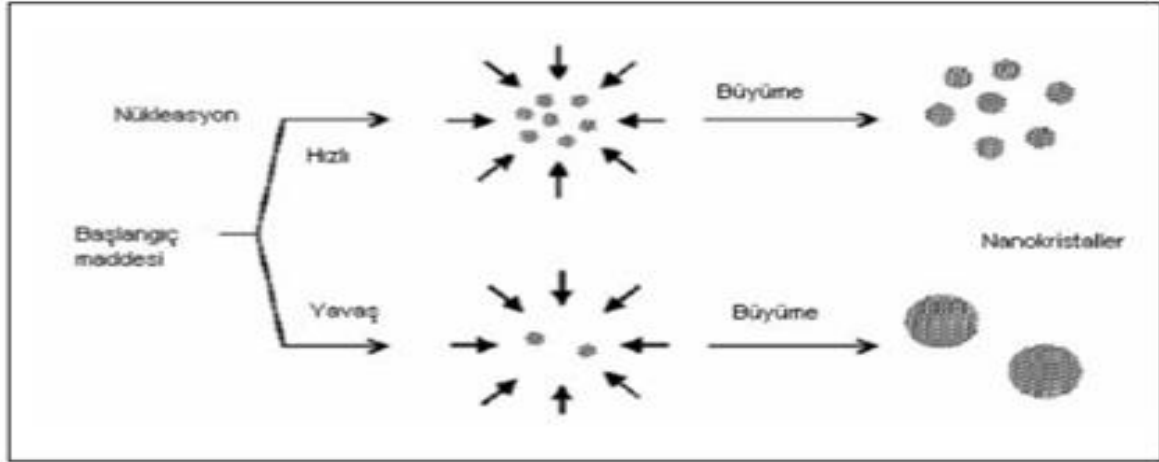
2.11.6. Kimyasal İndirgenme

Kimyasal indirgenme; kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (NH_3 , NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi) metal iyonlarının metalik partiküllere indirgenmesi olayına dayanır. İndirgenme sulu ve organik çözücü ortamlarında yapılır. İndirgenmeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye ilave edilmesi ile reaksiyon gerçekleşir ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile birlikte aşırı doymuş çözelti meydana gelir. Aşırı doymuşluk, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır ve eşitlik halinde sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla oluşur, reaksiyon ürünü partikülleri oluşur.

Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesiyle kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanarak da yapılabilmektedir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Önemli olan son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamaktır. Çünkü çok bileşenli yapılarda değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökler.

Çekirdeklenmenin homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olmaktadır. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşıma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler

parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin derişimi, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir.



Şekil 2.8. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi

Kısaca özetlemek gerekirse, reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Parçacığın kristallenmesi ise reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık morfolojisini; aşırı doymuşluk, kolloidal kararlılık, geri kristallenmesi ve işlenme süresi, çekirdeklenme ve büyüme hızı gibi parametreler etkiler [74].

2.12. Biyosentez

Biyolojide canlı organizmalardaki kimyasal süreçleri ifade eden biyosentez; enerji kullanılarak gerçekleştirilen bu süreçleri basit yapıdaki maddelerden daha karmaşık ürünler elde edilmesini sağlamaktadır. Nanoteknolojide ise bitki ekstraktı mantar, maya, bakteri, bitki özütleri, deniz algleri gibi canlı organizma ya da kimyasalları kullanılarak nanopartikül sentezleme olayı olarak ifade edilmektedir. Metal nanopartiküllerin klasik sentez yöntemlerinin karmaşık ve çok pahalı olması, toksik madde kullanımı gerektirmesi, biyomedikal ve farmakolojik uygulamalara elverişli olmaması gibi birçok dezavantaja sahiptir. Ancak klasik sentez yöntemlerinin aksine biyosentezin basit ve ekonomik olması, toksik madde kullanımı gerektirmemesi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalara elverişli, ticari üretime elverişli olması gibi avantajlara sahip olması günümüzde oldukça çok kullanılan bir sentez yöntemi haline gelmiştir.

Bir materyalin ya da bir tepkimenin yeşil olabilmesi için;

- a) Güvenli olması
- b) Çevresel olarak kabul edilebilir olması

- c) Tek bir tepkime basamağı içermesi
- d) Atık üretmemesi
- e) Yenilenebilir hammaddelerin kullanılması
- f) Ürünün basit şekilde (tepkime ortamından) ayrıştırılabilmesi
- g) % 100 verim vermesi

gibi koşulları sağlaması gerekmektedir. Ancak birçok tepkimede bu koşulların tamamını yerine getirmek oldukça zordur. Yeşil kimya olarakta adlandırılan bu sentez yöntemi metalik nanopartiküllerin sentezlenmesinde kullanılmakta ve bu metallerin biyosentezinde mantar, maya, bakteri, bitki özütleri gibi maddeler indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır [76].

2.13. Literatür Çalışmaları

Prasad ve ark. (2017), *Pisum Sativum* tohumları özütü kullanarak Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri (Fe_3O_4 MNPs) sentezlemiş ve Metil oranj boyar maddesinin gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonu için Fourier Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X -ışını difraksiyonu (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) gibi teknikler kullanılmıştır. pH, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimi gibi farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Metil oranj boyar maddesinin Fe_3O_4 MNPs'e adsorpsiyonu sonucunda; optimum adsorpsiyon koşulları başlangıç pH'ı 5.5, adsorbent derişimi 0.3 g/L ve başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L olarak belirlenmiştir. Karakterizasyon sonucunda sentezlenen nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu ve boyutları 20-30 nm arasında değiştiği görülmüştür. BET yüzey analiz yöntemi ile nanopartiküllerin spesifik yüzey alanının $17.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olduğu ve mükemmel bir manyetik özelliğe sahip olduğu saptanmıştır [82].

Pandian ve ark. (2015), çevre dostu *Ocimum sanctum* yaprak özütü kullanarak nikel nanopartikülleri sentezlemiştir. Yeşil sentezlenen nanopartiküllerin (NiNPs) fizikokimyasal özelliklerini belirlemede UV-Visible spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Fourier Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını difraksiyonu (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Nikel nanopartiküller sulu çözeltiden Kristal violet (CV), Eosin Y (EY), Oranj II (OR) gibi boyalar ve Nitrat (NO_3^-), Sülfat (SO_4^{2-}) gibi anyonik kirleticilerin giderilmesinde adsorbent olarak kullanılmıştır. NiNPs'in adsorpsiyon kapasitesi kesikli olarak farklı pH, temas süresi, adsorbent derişimi, başlangıç boyar madde derişimi ve kirletici derişimi gibi farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Boyar madde ve

kirleticilerin maksimum yüzde giderim değerlerinin görüldüğü başlangıç derişimleri CV, EY, OR, NO_3^- ve SO_4^{2-} için sırasıyla 40, 20, 30, 10 ve 10 mg.L^{-1} 'dir. Langmuir izoterm inde maksimum adsorpsiyon kapasitesi CV, EY, OR, NO_3^- ve SO_4^{2-} kimyasalları için sırayla 0.454, 0.615, 0.273, 0.795 ve 0.645 mg.g^{-1} , pH değerleri 8.0, 3.0, 3.0, 7.0 ve 7.0 dir. Dubinin–Radushkevich izoterm hesaplarına göre fiziksel adsorpsiyon olduğu gözlenmiş; CV, EY, OR, NO_3^- ve SO_4^{2-} değişkenlerine göre ortalama enerjileri sırasıyla 2.23, 3.53, 2.50, 5.00 ve 3.16 kJ.mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin tüm boyar maddeler ve anyonik kirleticiler için yalancı ikinci derece kinetiğine uyduğu görülmüştür. Karakterizasyon sonucu elde edilen adsorbentin küresel ve düzlemsel şekillerde olduğu ve boyutlarının 15 – 36 nm arasında değiştiği gözlenmiştir [83].

Luo ve ark. (2015), üzüm yaprakları özütü kullanarak yeşil sentez ile demir nanopartiküller (FeNPs) sentezlemişlerdir. FeNPs, Oranj II boyar madde gideriminde adsorbent olarak kullanmışlardır. Sentezlenen FeNPs'in X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile karakterizasyonu yapılmıştır. Oranj II boyar madde gideriminde hem adsorpsiyon hemde indirgeme prosesine dayalı bir çalışma yapmışlardır. Kesikli deneyler sonucunda Oranj II boyar maddesi gideriminin %92 'den fazla olduğu kinetik çalışmalar sonucunda doğrulanmıştır. Oranj II boyar maddesinin FeNPs'e adsorpsiyonunda optimum pH, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimi parametreler, incelenmiştir. Oranj II boyar maddesinin FeNPs'e adsorpsiyonunda optimum koşulların belirlenmesi için, pH 3.0-9.0, sıcaklık 295-305 K, adsorbent derişimi 1-10 mg ve başlangıç boyar madde derişimi 5 -20 mg/L aralığında çalışılmıştır. Oranj II boyar maddesinin FeNPs'e adsorpsiyonunda elde edilen optimum adsorpsiyon koşulları başlangıç pH'sı 3.0, sıcaklık 305 K, adsorbent derişimi 10 mg, başlangıç boyar madde derişimi 5 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça Oranj II boyar madde gideriminin arttığı görülmüş ve %90.99 renk gideriminin olduğu gözlenmiştir. Oranj II boyar maddesinin FeNPs'e adsorpsiyonu kinetiğinin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır [84].

Wang ve ark. (2014), *Eucalyptus tereticomis* yaprağı özütü kullanarak yeşil sentezle elde edilen demir/fenol kompleks nanopartikülüne (Fe-PNPs) Acid Black 194 boyar maddesinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Acid Black 194 boyar maddesinin (Fe-PNPs)'e adsorpsiyonunda pH, sıcaklık, adsorbent derişimi ve başlangıç boyar madde derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Acid Black 194 boyar maddesinin (Fe-PNPs)'e adsorpsiyonunda en yüksek giderimin pH 5'te % 88.4 olduğu saptanmıştır. Denge, kinetik ve termodinamik parametreler incelenmiş; adsorpsiyon denge verilerinin en iyi Langmuir izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değeri 278, 298 K ve 310 K'de sırasıyla -24.1 kJmol^{-1} , -25.5

kJmol^{-1} ve -26.5 kJmol^{-1} , entalpi değeri -17.9 kJmol^{-1} ve entropisi $-157.4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sistemin ekzotermik ve kendiliğinden olduğu belirlenmiştir [85].

Ganhi ve ark. (2014), *Mentha Spicata L* yaprağı özütü kullanarak demir nanopartikülleri (FeNPs) sentezlemişlerdir. Sentezlenen FeNPs, sulu çözeltilerden As(III) ile As(V) giderimi için adsorbent olarak kullanmışlardır. FeNPs'in karakterizasyonu için Fourier kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Enerji dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDX), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri yapılmıştır. As(III) ve As(V) FeNPs'e adsorpsiyonunda, maksimum adsorpsiyon kapasitesi optimum deney koşullarında sırasıyla 86.53 mg/g ve 94.67 mg/g olduğu belirlenmiştir. Denge izoterm verilerinin Langmuir izoterm modeline ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetik modele daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. As(III) ve As(V)' in FeNPs'e adsorpsiyonunda entalpi değerleri sırasıyla $-25.11 \text{ kJmol}^{-1}$ ve $-27.42 \text{ kJmol}^{-1}$, entropi değerleri sırasıyla $-18.16 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $29.51 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Prosesin ekzotermik olduğu görülmüştür. Ayrıca negatif entropi değerleri; adsorpsiyon boyunca katı/sıvı ara yüzeyinde rastgele oluşan bir azalma olduğunu saptamışlardır [86].

Shakoor ve Nasar (2016), Metilen blue (MB) boyar maddesinin düşük maliyetli bir adsorbent olan *Citrus limetta* kabuğuna (CLP) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kesikli sistemde yürütülen adsorpsiyon deneylerinde pH, sıcaklık, adsorbent derişimi, başlangıç boyar madde derişimi ve temas süresi gibi parametreler incelenmiştir. MB'nin CLP'ye adsorpsiyonunda elde edilen optimum koşullar; temas süresi 3 h, adsorbent derişimi 2.0 g/L ve pH 4.0 olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile analiz edilmiş; denge verilerinin en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu ve maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin 227.3 mg/g olduğu belirlenmiştir. MB'nin CLP'ye adsorpsiyonunda kinetik çalışmalar sonucunda prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon prosesinin artan bir entropi ile birlikte endotermik ve kendiliğinden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca CLP'nin geri kazanımı amacıyla desorpsiyon çalışması yapılmış ve MB yüklenmiş CLP'den, CLP'nin geri kazanımı için 0.1 M HCL 'de maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. Böylece CLP'nin, sulu çözeltilerden MB'nin giderimi için etkili bir adsorbent olduğu sonucuna varmışlardır [87].

Mushtaq ve ark. (2016), *Eriobotrya japonica* tohumları ile bentonit biyokompoziti hazırlamış ve bakır II (Cu II) metalinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlardır. Maksimum Cu(II) adsorpsiyonu için optimum pH, sıcaklık, Cu(II) metali derişimi, adsorbent derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon, pH 5.0, adsorbent derişimi

0.1 g, temas süresi 45 min, başlangıç Cu(II) derişimi 75 mg/L ve sıcaklık 45 °C'de elde edilmiştir. Langmuir izotermi ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin adsorpsiyon verilerine daha iyi uyduğu saptanmıştır. Termodinamik parametreler ise adsorpsiyon prosesinin endotermik ve kendiliğinden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları yapılarak sentezlenen biyokompozitin yeniden kullanabilir olduğu sonucuna varılmıştır [88].

Setiabudi ve ark. (2016), sulu çözeltilerden Metilen blue (MB) boyar maddesini gidermek için *Elaeis guineensis* yapraklarının (OPL) potansiyelini araştırmışlardır. MB boyar maddesinin OPL'ye adsorpsiyonunda optimum sentez koşullarını belirlemek amacıyla cevap yüzey yönteminden yararlanılmış; başlangıç pH'ı 2.0–8.0, sıcaklık 30–70 °C, adsorbent derişimi 0.25 –2.5 g/L, başlangıç boyar madde derişimi 50–400 mg/L aralıklarında çalışılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde elde edilen optimum koşullar; adsorbent derişimi 2.22 g/L, başlangıç pH'sı 6.0, başlangıç boyar madde derişimi 259 mg/L ve sıcaklık 53 °C olduğu; MB boyar maddesinin giderimi % 88.72 olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerin en iyi Freundlich izoterm modeline uyduğu ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelini izlediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca termodinamik parametreler incelenmiş ve elde edilen entalpi ve entropi değerleri sırasıyla 21.519 kJ/mol ve 75.660 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Sonuçlar prosesin endotermik, katı-sıvı ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığı ve daha yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden olma derecesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Karakterizasyon sonucunda OPL'nin fonksiyonel gruplarının MB'nin OPL'ye adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı ve adsorbentin gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir [89].

Dubey ve ark. (2010) solucan otu bitkisi özütü ile gümüş ve altın nanopartikülleri sentezlemiş; elde edilen gümüş ve altın nanopartikülleri XRD, TEM, FTIR, UV-VIS ve EDX ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Gümüş nanopartikülleri (AgNPs) AgNO₃'ın bitki özütü ile altın nanopartikülleri (HANPs) ise HAuCl₄ bitki özütü ile etkileştirilmesi ile elde edilmiştir. Bitki özütü miktarı, pH, sıcaklık, adsorbent derişimi ve tepkime süresinin sentezlenen nanopartiküllerin ortalama büyüklüğü, morfoloji ve kristal yapılarına etkisini araştırmışlardır. Karakterizasyon sonucu AgNPs'nin ortalama tanecik büyüklüğü yaklaşık 16 nm, HANPs'nin ise 11 nm olarak bulunmuştur [90].

Kushwaha ve ark. (2011) sulu çözeltilerden Methylene blue (MB) ve Malachite green (MG) boyar maddelerinin havuç kökü tozu (CSP) ve havuç yaprağı tozu (CLP)'na adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yüzey morfolojisi ve fonksiyonel grupların varlığı sırasıyla SEM ve FT-IR analizi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde pH, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi, adsorbent derişimi, temas süresi ve iyonik güç parametreleri

incelenmiştir. MB ve MG boyar maddelerinin CSP ve CLP'ye adsorpsiyonunda optimum başlangıç pH'ı 7.0, sıcaklık 303 K, adsorbent derişimi 2 g/L ve başlangıç boyar madde derişimi 10 mg/L olarak bulunmuştur. MB ve MG boyar maddelerinin CSP ve CLP'ye adsorpsiyonunda denge modellemesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanması sonucu adsorpsiyon denge verilerinin her iki izoterm de uyduğu gözlenmiştir. Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri CSP-MB, CLP-MB, CSP-MG ve CLP-MG için sırasıyla 55.5 mg/g, 66.6 mg/g, 43.4 mg/g ve 52.6 mg/g olarak belirlenmiştir. CLP'nin tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin CSP'den daha yüksek ve daha iyi bir adsorbent olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon prosesini en iyi yalancı ikinci derece kinetik modeli takip ettiği gözlenmiştir [91].

Abbassi ve ark. (2013), yeşil çay kullanarak kil destekli nano demir partikülleri (CnIPs) sentezlemiş; Malachite Green (MG) boyar maddesi adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlardır. MG boyar maddesinin CnIPs'e adsorpsiyonunda optimum koşulların belirlenmesi için sıcaklık, pH, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde elde edilen optimum ortam koşulları; adsorbent derişimi 362.30 mg/100 mL, başlangıç pH'sı 3.03, başlangıç MG derişimi 162.62 mg/L ve MG giderimi % 95.16 olarak belirlenmiştir [92].

Literatürde, çeşitli bitki özütlerinden bakır oksit nanopartikülleri ve farklı metal nanopartiküllerin biyosentezlenmesi ve kullanım amacına yönelik yapılan çalışmalar sırasıyla Tablo 2.5 Tablo 2.6'da sunulmuştur.

Tablo 2.5. Çeşitli bitki özütleri ile sentezlenen bakır oksit nanopartiküller (CuONPs) ve kullanım amacına yönelik çalışmalar

Bitki	Metal Nanopartikül	Çalışmanın Amacı	Kaynak
<i>Tabernaemontana divaricate</i> yaprağı özütü	CuONPs	Antibakteriyel aktivite	[93].
<i>Carica papaya</i> yaprağı özütü	CuONPs	Fotokatalitik boya degradasyonu	[94].
<i>Acalypha indica</i> yaprağı özütü	CuONPs	Antimikrobiyal ve antikanser aktivite	[95].
<i>Ficus religiosa</i> yaprağı özütü	CuONPs	Antikanser aktivite	[96].
<i>Calotropis gigantea</i> yaprağı özütü	CuONPs	Elektrokatalitik aktivite	[97].
<i>Gundelia tournefortii</i> yaprağı özütü	CuONPs	Katalitik aktivite	[98].
<i>Tamarindus indica</i> meyvesi özütü	CuONPs	As(III) adsorpsiyonu	[99].

Tablo 2.6. Çeşitli bitki özütleri ile sentezlenen metal nanopartiküller ve kullanım amacına yönelik çalışmalar

Bitki	Metal Nanopartikül	Çalışmanın Amacı	Kaynak
<i>Syzygium cumini</i> (L.) özütü	AgNPs	İn vitro antioksidan aktivite	[100].
<i>Dioscorea Batatas</i> sapı özütü	AgNPs	Antimikrobiyal aktivite	[101].
<i>Calotropis gigantea</i> yaprağı özütü	AgNPs	Antibakteriyel aktivite	[102].
<i>Salvadora persica</i> yaprağı özütü	AgNPs	Fotokatalitik aktivite	[103].
<i>Verbascum thapsus</i> özütü	AgNPs	Fotokatalitik aktivite	[104].
<i>Achillea millefolium</i> L. özütü	AgNPs	Katalitik aktivite	[105].
<i>Moringa oleifera</i> yaprağı özütü	Ni/Fe ₃ O ₄ MNPs	Adsorpsiyon	[106].
<i>Camellia japonica</i> yaprağı özütü	CuONPs ve ZnONPs	Optik sensör uygulamasında	[107].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Murt Yapağı (*Myrtus communis*)

Mersingiller familyasından olan ve Akdeniz Bölgesi'nde yetişen Murt yaprağı, maki grubundan çalı formunda bir bitkidir. Boyları 2-3 metreye kadar yükselebilen ve kışın yapraklarını dökmeyen bir bitkidir. İçerisinde uçucu yağ, şeker ve sitrik asit bulundurur. Murt yaprağı; astım, bronşit, öksürük gibi solunum yolu hastalıklarında, şeker hastalığında, akciğer iltihaplanması ve daha pek çok hastalıklarda antiseptik etkilere sahiptir. Ayrıca iştah açıcı, mikrop öldürücü, kanamayı durdurucu ve yaraların iyileşmesini hızlandırıcı etkilere de sahiptir.

Bu tez çalışmasında, Murt Yapağı (*Myrtus communis*), CuONPs'in biyosentezlenmesi için indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır.

3.2. Murt Yapağı (*Myrtus communis*) Özütünün Hazırlanması

Murt yaprağı(*Myrtus communis*) Mersin Üniversitesi Çiftlikköy Kampüsünden toplanmıştır. Toplanan yapraklar dallarından kopartılarak ilk önce çeşme suyu ve daha sonra saf su ile iyice yıkanarak kurutmaya bırakılmıştır. CuO nanopartiküllerin biyosentezinde kullanılmak üzere kurutulmuş Murt yapraklarından 100 g alınarak 500 mL saf su ile 100°C'de 1 h boyunca kaynatılmıştır. Elde edilen yaprak özütü soğutulmaya bırakılarak, sonrasında süzülme işlemine tabi tutularak safsızlıklardan uzaklaştırılmıştır. Yaprak özütü daha sonra kullanılmak üzere +4°C'de buzdolabında saklanmıştır.

3.3. Bakır Oksit Nanopartiküllerin(CuONPS), Kil-Bakır Oksit Nanokompoziti, Hidroksiapatit(HA)-Bakır Oksit Nanokompoziti ve Kil-Hidroksiapatit Nanokompozitlerin Biyosentezi

CuONPs'nin sentez yöntemi; 0.1 M derişiminde 100 ml CuSO₄ çözeltisine, 50 ml Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü damla damla eklenerek, manyetik karıştırıcıda 130 °C'de 7 h boyunca sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Özütün eklenmesinden 15 min sonra CuONPs'lerin oluşması, çözelti renginin yeşil renkten koyu kahverengiye dönüşmesinin gözlenmesi ile izlenmiştir. Oluşan katı-sıvı karışım, oda sıcaklığına soğutulmuş; filtrasyonla süspansiyondan ayrılan nanopartiküller iki kez saf su ile yıkanmış ve 130°C'de 6 h etüvde kurutulmuştur [108].



Şekil 3.1. CuONPs'in biyosentez yönteminin şematik gösterimi

Kil katkılı CuO (Kil-CuO) nanokompozitin sentez yöntemi; 0.1 M derişiminde 100 ml CuSO₄ çözeltisine 0.5 g kil eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra 50 ml Murt yaprağı(*Myrtus communis*) özütü damla damla eklenerek, manyetik karıştırıcıda 130 °C'de 7 h boyunca sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Özütün eklenmesinden 15 min sonra CuONPs'lerin oluşması, çözelti renginin yeşil renkten koyu kahverengiye dönüşmesinin gözlenmesi ile izlenmiştir. Oluşan katı-sıvı karışım, oda sıcaklığına soğutulmuş; filtrasyonla süspansiyondan ayrılan nanopartiküller iki kez saf su ile yıkanmış ve 130°C'de 6 h etüvde kurutulmuştur.

Hidroksiapatit katkılı CuO (HA-CuO) nanokompozitin sentez yöntemi; 0.1 M derişiminde 100 ml CuSO₄ çözeltisine 0.5 g hidroksiapatit eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra 50 ml Murt yaprağı(*Myrtus communis*) özütü damla damla eklenerek, manyetik karıştırıcıda 130 °C'de 7 h boyunca sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Özütün eklenmesinden 15 min sonra CuONPs'lerin oluşması, çözelti renginin yeşil renkten koyu kahverengiye dönüşmesinin gözlenmesi ile izlenmiştir. Oluşan katı-sıvı karışım, oda sıcaklığına soğutulmuş; filtrasyonla süspansiyondan ayrılan nanopartiküller iki kez saf su ile yıkanmış ve 130°C'de 6 h etüvde kurutulmuştur.

Kil ve hidroksiapatit katkılı CuO (Kil-HA-CuO) nanokompozitin sentez yöntemi; 0.1 M derişiminde 100 ml CuSO₄ çözeltisine toplamda 0.5 g olacak şekilde 0.25 g hidroksiapatit ve 0.25 g kil eklenerek karıştırılmıştır. Daha sonra 50 ml Murt yaprağı(*Myrtus communis*) özütü damla damla eklenerek, manyetik karıştırıcıda 130 °C'de 7 h boyunca sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Özütün eklenmesinden 15 min sonra CuONPs'lerin oluşması, çözelti renginin yeşil renkten koyu kahverengiye dönüşmesinin gözlenmesi ile izlenmiştir. Oluşan katı-sıvı karışım, oda sıcaklığına soğutulmuş; filtrasyonla süspansiyondan ayrılan nanopartiküller iki kez saf su ile yıkanmış ve 130°C'de 6 h etüvde kurutulmuştur.

3.4. Adsorbent Karakterizasyonu

Telon Blue AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan adsorbentin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında karakterizasyon işlemleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'da gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında Bakır Oksit nanopartiküller'e ait fonksiyonel gruplar Perkin Elmer marka Fourier Transformed Infrared Spectrometer (FT-IR) cihazında, 450 – 4000 cm^{-1} frekans aralığı kullanılarak belirlenmiştir.

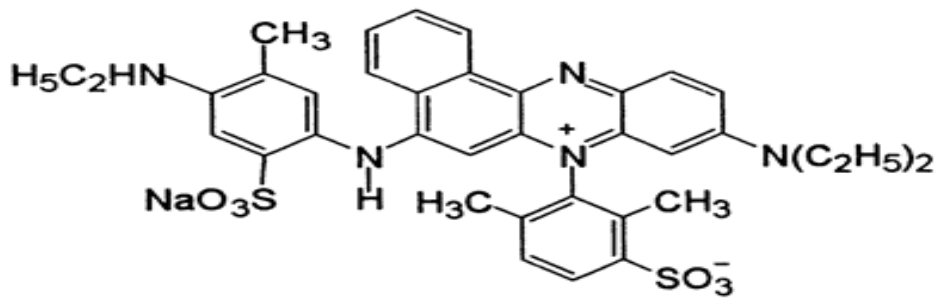
Morfolojik özellikler SEM Zeiss/Supra 55 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile dalga boyu 7.3 mm, voltaj değeri 10-15 kw çalışma koşullarında belirlenmiştir.

Adsorbentin elementel bileşimi; Zeiss/Supra 55 marka Energy Dispersive X-Ray Analyzer cihazında, dalga boyu 11.1 mm, voltaj değeri 10 kw çalışma koşulları kullanılarak belirlenmiştir.

Fazlar ve kristal yapılar, Philips XPert marka X-Ray Diffraction (XRD) ile 10-70° aralığında, 40kV ve 30mA çalışma koşullarında belirlenmiştir.

3.5. Stok Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Telon Blue AGLF boyar maddesi (Molekül kütlesi [MW]: 735.85; Molekül formülü [MF]: $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{NaO}_6\text{S}_2$ λ_{max} : 610 nm), ticari saflıktadır ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan doğrudan adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Stok boyar madde çözeltisi (1 g/L), 1 g Telon Blue AGLF tartılıp 1 L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. İstenilen derişimdeki deneysel boyar madde çözeltileri, hazırlanan stok çözeltisinden gereken miktarlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Her bir boyar madde çözeltisinin başlangıç pH değeri derişik ya da seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Mettler Toledo marka dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Telon Blue AGLF moleküler yapısı Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Telon Blue AGLF (TB AGLF) boyar maddesinin moleköl yapısı

3.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde, sabit sıcaklıkta ve çalkalama hızında çalışabilen çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Adsorbent sentezinden sonra adsorpsiyon işleminde tepkime kabı olarak 250 ml'lik erlenler kullanılmış olup çalışma hacmi olarak da 100 ml seçilmiştir. Öncelikle sentezlenmiş olan adsorbent istenilen miktarda tartılarak hazırlanmıştır. Her bir deney için istenilen derişimde çözeltiler hazırlanarak pH'sı derişik ve seyreltik HCl ve NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden stok numune alındıktan sonra adsorbentler ilave edilerek sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen bir çalkalayıcıya yerleştirilmiştir. Önceden belirlenen zaman aralıklarında (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 dak) örnekler alınarak adsorplanmadan kalan madde miktarları spektrofotometre ile 610nm dalga boyunda okunarak absorbans değerleri belirlenmiştir. Deneyler, farklı başlangıç pH değeri, sıcaklık, başlangıç boyar madde derişimi ve adsorbent derişimlerinin adsorpsiyona etkisini incelemek için yapılmıştır.

$$C_{ad} = C_o - C_t \quad (3.6.1)$$

$$\%Ads. Verimi = \frac{C_o - C_t}{C_o} * 100 \quad (3.6.2)$$

$$q_t = \frac{C_o - C_t}{X_o} = \frac{C_{ad}}{X_o} \quad (3.6.3)$$

Burada;

C_o : Başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)

C_t : Herhangi bir anda çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimi (mg/L)

X_o : Adsorbent derişimi (g/L)

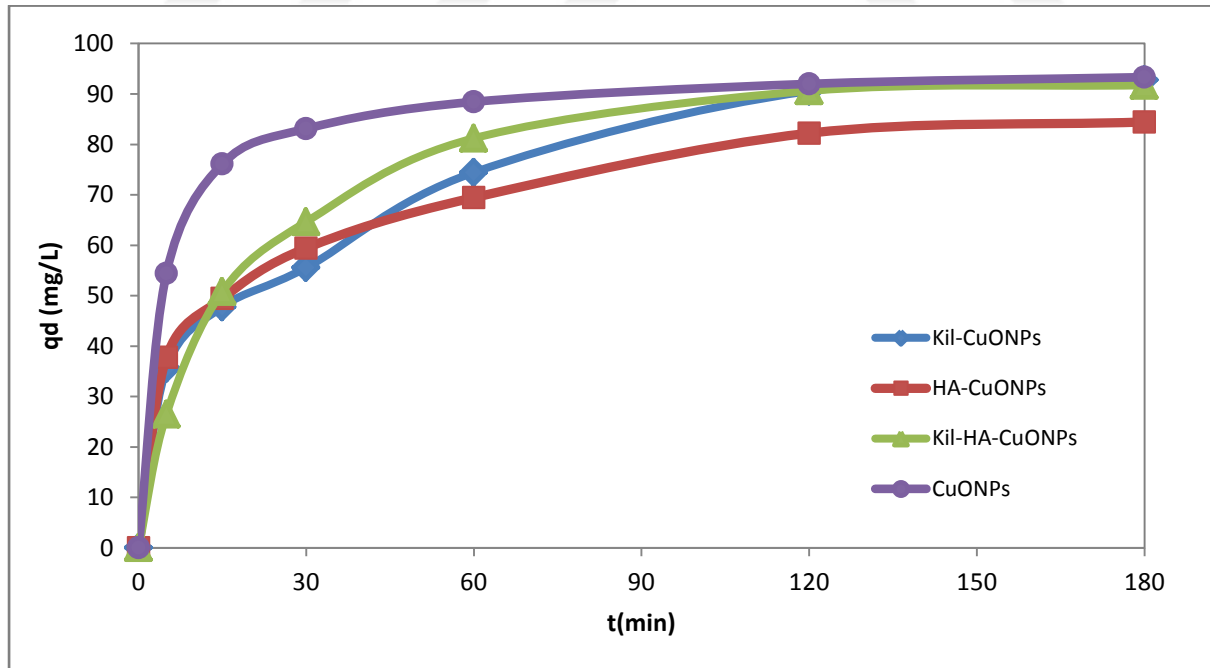
q_t : Herhangi bir anda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, Akdeniz Bölgesi'nde yetişen Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü ile bakır oksit nanopartikülleri (CuONPs), Kil-CuO nanokompozitleri, Hidroksiapatit (HA) -CuO nanokompozitleri, Kil-Hidroksiapatit(HA)-CuO nanokompozitlerinin yeşil sentezi gerçekleştirilmiş; en yüksek boyar madde adsorplama kapasitesine sahip olan nanopartikülün TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorbent özellikleri araştırılmıştır.

CuONPs, Kil-CuO, HA-CuO ve Kil-HA-CuO nanokompozitlerin, TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda pH 7.0-8.0, sıcaklık 25 °C, başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L, adsorbent derişimi 1.0 g/L deney koşullarında adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmış; adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış ve en yüksek adsorplama kapasitesine CuONPs nanopartiküllerinin sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışmasına en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip CuONPs nanopartikülleri ile TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmaları ile devam edilmiş; CuONPs' in adsorbent özellikleri araştırılmıştır.

Şekil 4.1' de TB AGLF'nin CuONPs, Kil-CuO, HA-CuO ve Kil- HA-CuO nanokompozitlerine adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorplanan boyar madde miktarı değerlerinin zamana karşı değişimi incelendiğinde; CuONPs'in Kil-CuO, HA-CuO ve Kil- HA-CuO nanokompozitlerine göre daha kısa sürede dengeye ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.1. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e ve CuO nanokompozitlerine adsorpsiyonunun karşılaştırılması (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; sıcaklık: 25 °C, başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L, temas süresi: 180 min)

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs, Kil-CuO, HA-CuO ve Kil-HA-CuO nanokompozitlerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında; birim adsorbent kütleinde adsorplanan en yüksek boyar madde miktarı ve % giderim değerlerinin CuONPs’inde elde edildiği Tablo 4.1’den görülmektedir.

Tablo 4.1. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e ve CuO nanokompozitlerine adsorpsiyonu için optimum koşullarda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarı ve % giderim değerleri (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1 g/L; sıcaklık: 25 °C temas süresi: 180 min)

Adsorbent	C ₀ (mg/L)	q _t (mg/g)	% Giderim
CuONPs	101.66	93.33	92.81
Kil-CuO nanokompozit	100.55	92.77	92.26
HA-CuO nanokompozit	98.88	84.44	83.97
Kil-HA-CuO nanokompozit	99.44	92.22	91.71

Sentezlenen CuONPs’in, TB AGLF boyar maddesine adsorpsiyonu çalışmasında, başlangıç pH’ı, sıcaklık, adsorbent derişimi ve başlangıç boyar madde derişimi gibi ortam koşullarının etkisi araştırılmış; adsorpsiyon mekanizmasının açıklayabilmek için her bir çalışmaya ait denge ve kinetik parametreleri araştırılmış, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

4.1. Ortam Koşullarının Adsorpsiyona Etkisi

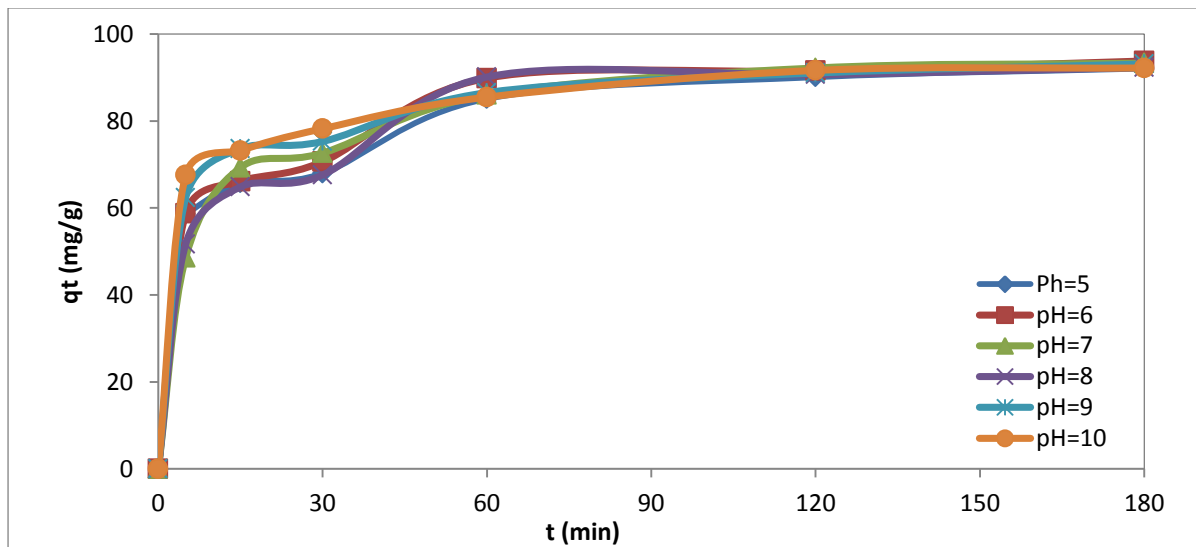
4.1.1. Başlangıç pH’ının Etkisi

Başlangıç pH değeri atık sulardan boyar madde gideriminde en önemli etkenlerden biridir. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonuna başlangıç pH etkisi, başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1.0 g/L) ve temas süresi (180 dakika) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 değerleri için araştırılmıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.2’de, birim adsorbent kütleinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının başlangıç pH değerleri ile değişimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Ayrıca TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonunda, başlangıç boyar madde derişimi 1000 mg/L olarak değiştirilip; sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1.0 g/L) ve temas süresi (180 dakika) sabit tutulup; başlangıç pH değerleri 5.0, 7.0 ve 10.0 değerleri için de pH etkisi araştırılmış; TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının başlangıç pH değerleri ile değişimi Şekil 4.3’de verilmiştir.

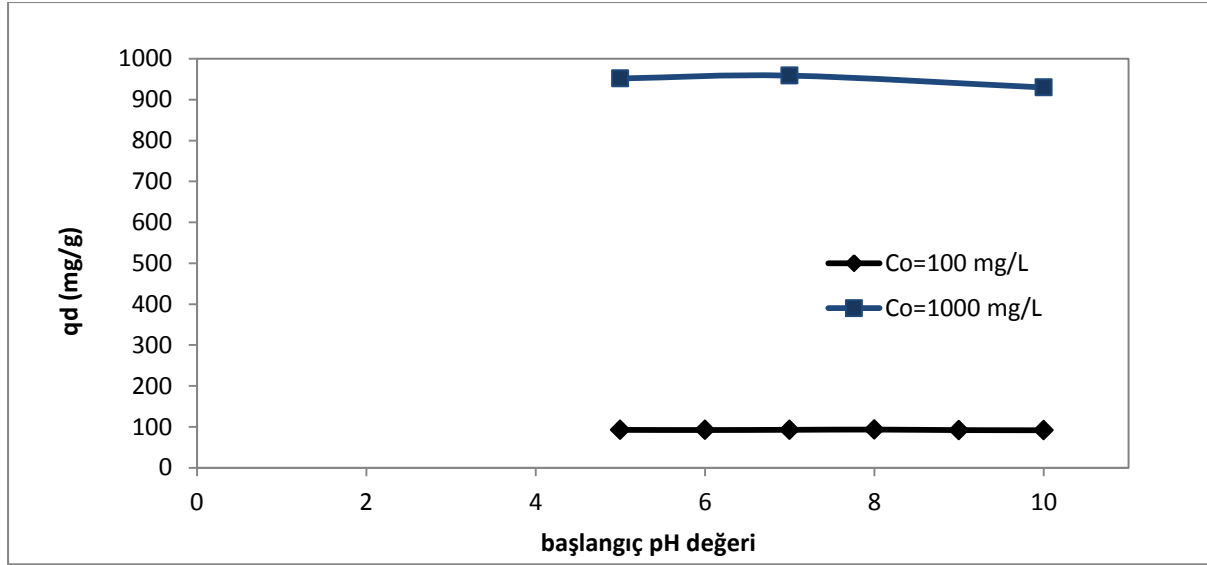
Şekil 4.2’ de; çalışılan pH aralığında çok fazla değişmemekle beraber maksimum adsorpsiyonun, çözeltinin doğal pH’ını da kapsayan pH 7.0-8.0 aralığında elde edildiği; başlangıç

boyar madde derişiminin 1000 mg/L olarak değıştirildiğinde de aynı şekilde en yüksek giderimin pH 7.0 de elde edildiğı görülmektedir. Bu durum yüksek boyar madde derişimlerinde çalışıldığında da prosesin pH'dan etkilenmediğini; çalışılan tüm pH değerlerinde giderim miktarlarının çok fazla değışmediğini göstermektedir. CuONPs'nin yüzey yükü farklı pH (4.0 – 11.0) değerlerinde izoelektrik noktası ile belirlenmiş; TB AGLF boyar maddesinde kullanılan CuONPs'in izoelektrik noktasının pH ile değışimi Şekil 4.4'de sunulmuştur. CuONPs'in yüzey elektriksel yükünün pozitif değerden negatif değere dönüştüğü izoelektrik nokta pH 5.5 olarak bulunmuştur. CuONPs yüzeyi, çözelti pH'ı 5.5'in altında olduğı durumlarda pozitif yüklü iken, çözelti pH'ı 5.5 üstünde olduğı durumlarda negatif yüklüdür. Buna göre; bu değerinde altında yani asidik ortamda adsorbentın yüzeyinin pozitif yüklenmesi, ortamda bulunan anyonik yapılı TB AGLF boyar maddesi arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle artması, izoelektrik noktanın üstünde yani bazik ortamda ise anyonik yapıdaki boyar maddenin negatif yüklenmiş adsorbent yüzeyi tarafından itilmesi ve adsorpsiyonun azalması beklenirken, aksine pH 7.0-8.0 civarında büyük bir fark olmamakla birlikte daha yüksek bir giderimin olduğı gözlenmiştir. Ancak, adsorbent yüzeyi negatif yüklü iken anyonik yapıdaki TB AGLF boyar maddesi için, alkali pH değerlerinde yüksek giderimler elde edilmesi elektrostatik çekme/itme kavramı ile açıklanamamaktadır. Bu durum; adsorbent yüzeyinde ilave aktif bağlanma merkezlerinin oluşması ile açıklanabilir. Bunun nedeni oluşan yeni aktif merkezlerin Van Der Waals bağları ile elektrostatik olmayan kuvvetlerle boyaların adsorpsiyonu veya elektrostatik kuvvetlerle H-bağları oluşacak olmasından dolayıdır [32].

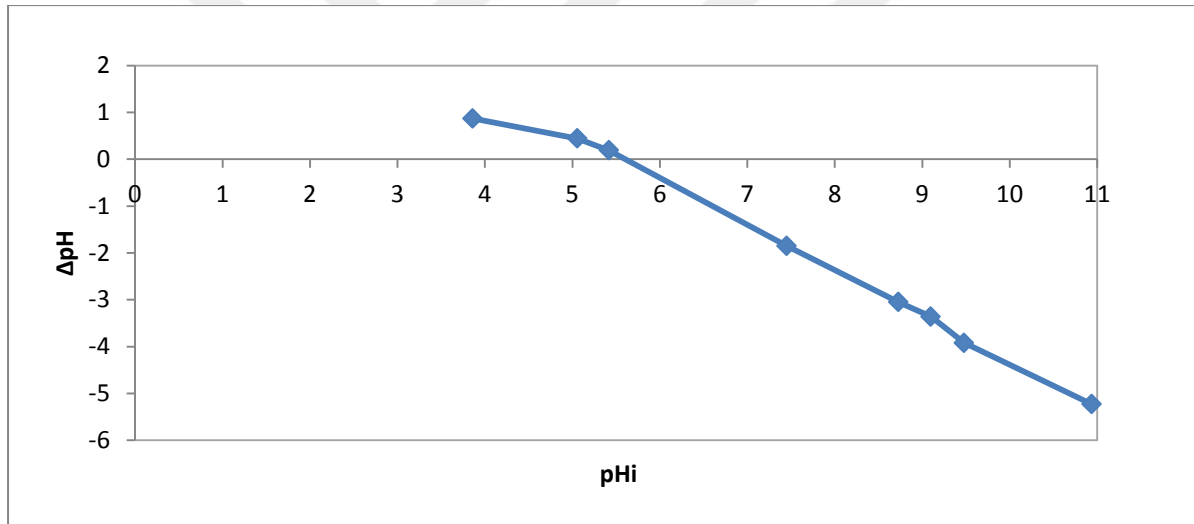
Bu proste TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda başlangıç pH'ı olarak en yüksek giderimin elde edildiğı boya çözeltisinin doğal pH'ı olan 7.0 ile 8.0 arasında çalışılmıştır.



Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde birim CuONPs kütlesinde adsorplanan TB AGLF boyar madde miktarlarının zamanla değışimleri (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L;)



Şekil 4.3. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L ve 1000 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)



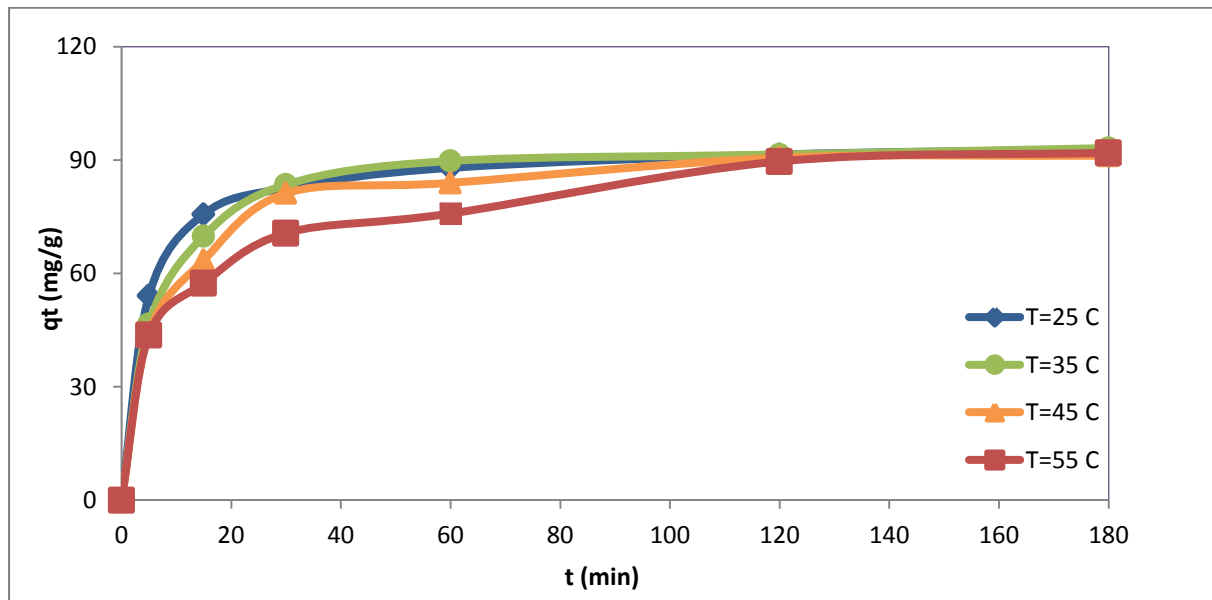
Şekil 4.4. CuONPS'in izoelektrik nokta tayini

Agarwal ve ark (2016) *Rosa canina* L. yapraklarından kül yüklü demir nanopartikülleri (nFe-A) sentezlemişler; sulu çözeltilerden Malachite Green (MG) boyar maddesi giderimi için adsorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında; 25 °C sıcaklık, 30 dakika temas süresi, 50 mg L⁻¹ başlangıç boyar madde derişimi, 0.001–0.1 g aralığında adsorbent derişimi ve 3.0 - 8.0. aralığında pH değerlerinde çalışılmış ve en yüksek giderimin pH 8.0'da elde edildiği gözlenmiştir. Düşük pH' da ortamda fazlaca bulunan H⁺ iyonlarının katyonik karakterli MG boyar maddesi ile nFe-A'in aktif bölgelerine adsorplanması için yarışmalı bir halde olduğuna işaret etmektedir. pH arttığında ise negatif yüklü adsorbent yüzeyi daha fazla negatif yüklerle yüklenmesi sonucu boyar madde ve adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşiminin artmasıyla adsorpsiyonun artmasına neden olduğu söylenebilir [109].

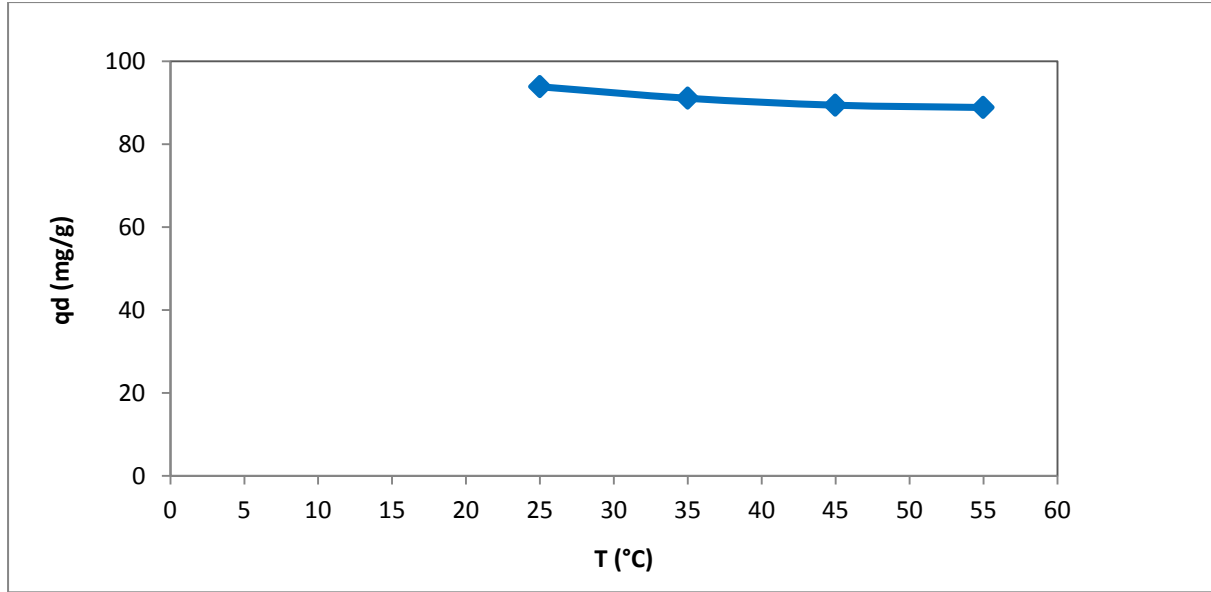
Singh ve ark. (2017), As(III)'in demirhindi (*Tamarindus indica*) bitkisi özütü kullanılarak sentezlenen bakır oksit nanopartiküllerine (CuONPs) adsorpsiyonunda; 25°C sıcaklık, 270 dakika temas süresi, 0.1 g/L adsorbent derişimi ve 1500 mg/L başlangıç As(III) derişimi parametreleri sabit tutularak, pH'ı 2.0 ile 12.0 arasında incelemişlerdir. As(III)'in CuONPs'e adsorpsiyonunda en yüksek giderimin 994.5 mg/g olarak pH 7.0'de olduğu belirtilmiştir. CuONPs'in izoelektrik noktasını $pH_{pzc} \approx 6.4$ olarak belirlemişler; adsorbentin izoelektrik noktasından yüksek pH değerlerinde adsorbent yüzeyi negatif yüklendiğinden, pozitif yüklü As(III), adsorbent yüzeyine kolayca adsorplanmış, daha düşük pH değerlerinde ise giderim miktarı azaldığını gözlemişlerdir [99].

4.1.2. Sıcaklığın Etkisi

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi, başlangıç pH değeri (7.0 - 8.0), başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), adsorbent derişimi (1.0 g/L) ve temas süresi (180 dakika) sabit tutulup; sıcaklık değerleri 25, 35, 45 ve 55 °C'de incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleğinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.5'de, adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleğinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının sıcaklık değerleri ile değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir. Farklı sıcaklık değerleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan TB AGLF miktarları Tablo 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklık değerlerinde birim CuONPs kütleğinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının zamanla değişimleri (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)



Şekil 4.6. Sıcaklığın TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Şekil 4.6 ve Tablo 4.2'den, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda sıcaklık artışı ile dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının azaldığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azalması, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik doğası sonucudur. TB AGLF boyar maddesinin CuONPS'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarının en yüksek 25 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Sıcaklık arttıkça dengede birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarlarının azalması; sıcaklığın artması ile adsorbent yüzeyinin aktifliğini kaybetmesine ve yüzeydeki bazı aktif bölgelerin sıcaklıkla bozunması yani adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerin değişimi ile açıklanabilir.

Tablo 4.2. TB AGLF boyar maddesinin CuONPS'e adsorpsiyonu için farklı sıcaklık değerlerinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç boyar madde derişimi: 100 mg/L; adsorbent derişimi: 1g/L; temas süresi: 180 min)

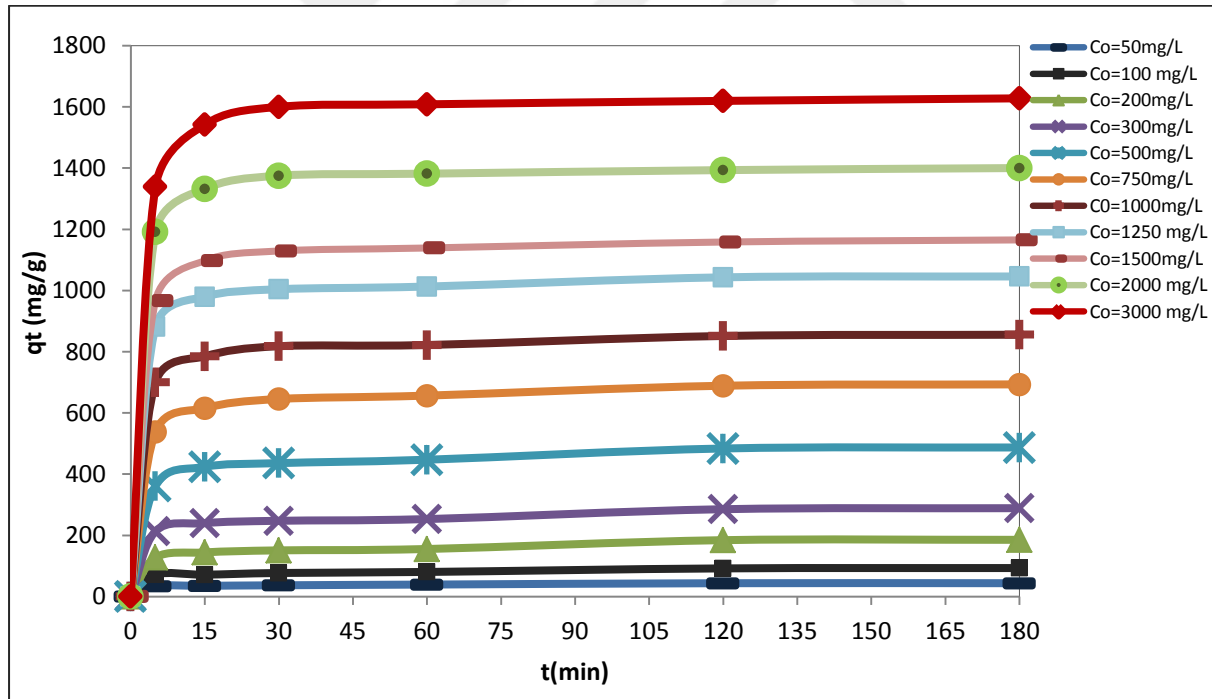
Sıcaklık (°C)	q _d (mg/g)	% Giderim
25	93,33	92,81
35	90.56	91.06
45	86.11	90.64
55	87.22	90.22

Zhang ve ark (2016), ZnO nanopartikülleri ile sulu çözeltilerden hem katyonik (Malachite Green, MG) hem de anyonik (Acid Fuchsin (AF) ve Congo Red (CR)) boyaların giderimi araştırmışlar; çalışılan boyalar için ZnO nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışı ile azaldığını gözlemlemişlerdir [110].

4.1.3. Başlangıç Boyar Madde Derişiminin Etkisi

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (7.0-8.0), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1.0 g/L) ve temas süresi (180 dakika) sabit tutulup; başlangıç boyar madde derişimlerinin 50 – 3000 mg/L aralığında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı başlangıç boyar madde derişimleri için TB AGLF boyar maddesinin CuONP'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.7'de, birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının başlangıç boyar madde derişimleri ile değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir.

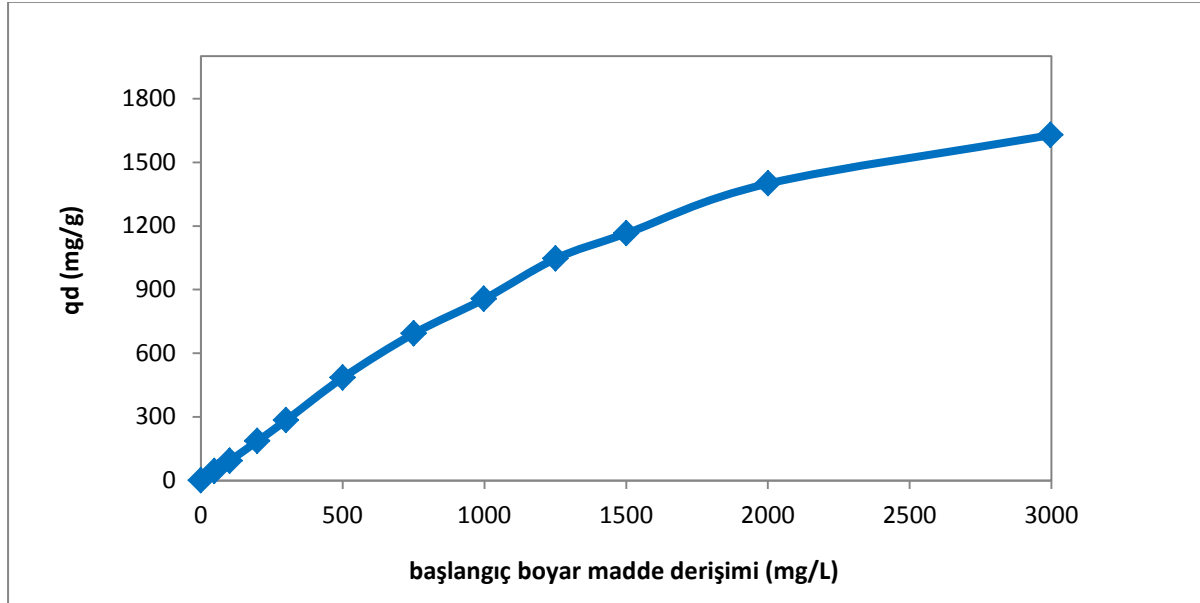
Şekil 4.7'den; başlangıç TB AGLF derişiminin artırılması ile zamanla adsorplanan boyar madde miktarların arttığı, düşük derişimlerde (50, 100, 200 ve 300 mg/L) 10 dakikalık temas süresinde adsorpsiyon dengesinin oluştuğu, artan boyar madde derişimlerinde (750, 1000, 1250, 1500, 2000 ve 3000 mg/L) ise adsorpsiyon sisteminin 30 dakikalık temas sürelerinde dengeye ulaştığı görülmektedir. TB AGLF'nin CuONPs üzerine adsorpsiyonunun oldukça kısa sürede gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Farklı boyar madde derişimlerinde birim CuONPs kütlesinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)

Şekil 4.8 ve Tablo 4.3'den, başlangıç boyar madde derişiminin 2000 mg/L'ye kadar artması ile dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarlarının arttığı daha sonra yaklaşık dengeye geldiği görülmektedir. Başlangıç boyar madde derişimi 50

mg/L'den 3000 mg/L'e artırıldığında, dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarının 43.83 mg/g'dan 1627.77 mg/g'a artmıştır. TB AGLF boyar maddesinin CuONP'e adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarlarının 2000 mg/L başlangıç boyar madde derişimine kadar hızlı bir şekilde artması ve bu değerden sonra yaklaşık dengeye gelmesi şu şekilde açıklanabilir: düşük boyar madde derişimlerinde adsorbent yüzeyinde boş aktif bölgeler bulunmaktadır; ancak başlangıç boyar madde derişimi arttıkça sürücü güç (ΔC) artacağından bu aktif bölgeler boyar madde anyonlarınca doymun hale gelmeye başlamıştır.



Şekil 4.8. Başlangıç boyar madde derişiminin CuONPs'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

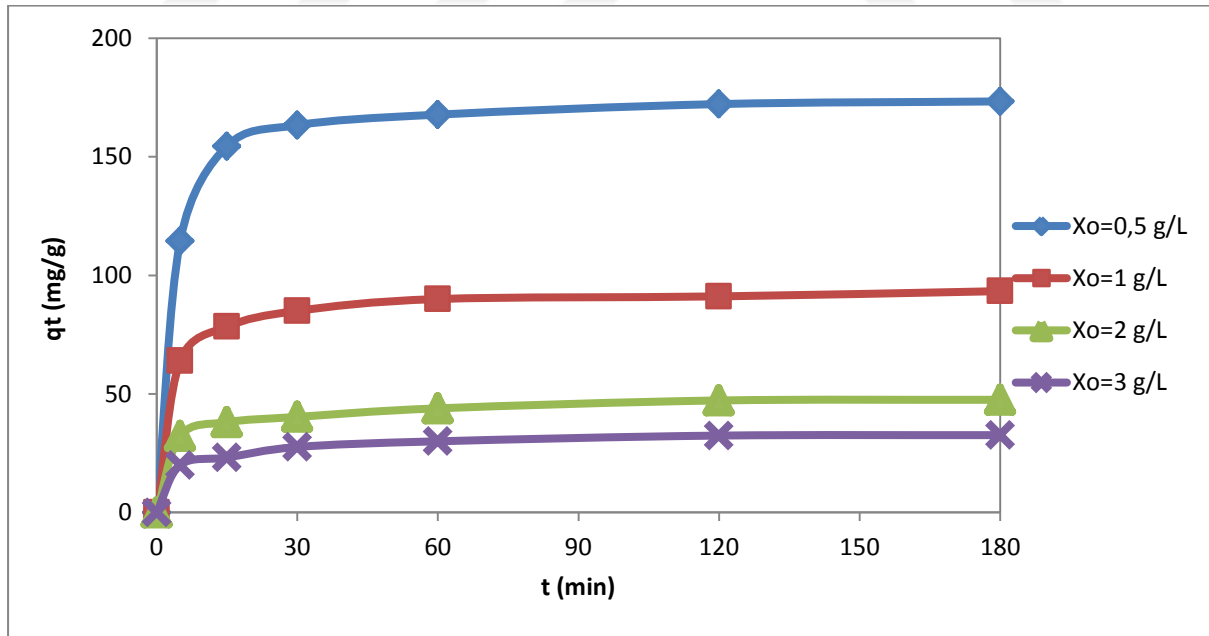
Tablo 4.3. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde derişimlerinde birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (pH: 7.0-8.0, sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Deneysel başlangıç boyar madde derişimi (mg/L)	qd (mg/g)	%Giderim
47.55	43.83	92.17
101.66	93,33	92,81
198.88	185.55	93.29
301.11	284.44	94.46
500.55	485.00	96.89
751.38	693.33	92.03
998.61	855.55	85.67
1251.38	1045.83	83.57
1501.38	1165.27	77.61
2001.66	1400.00	69.94
2995.22	1627.77	54.30

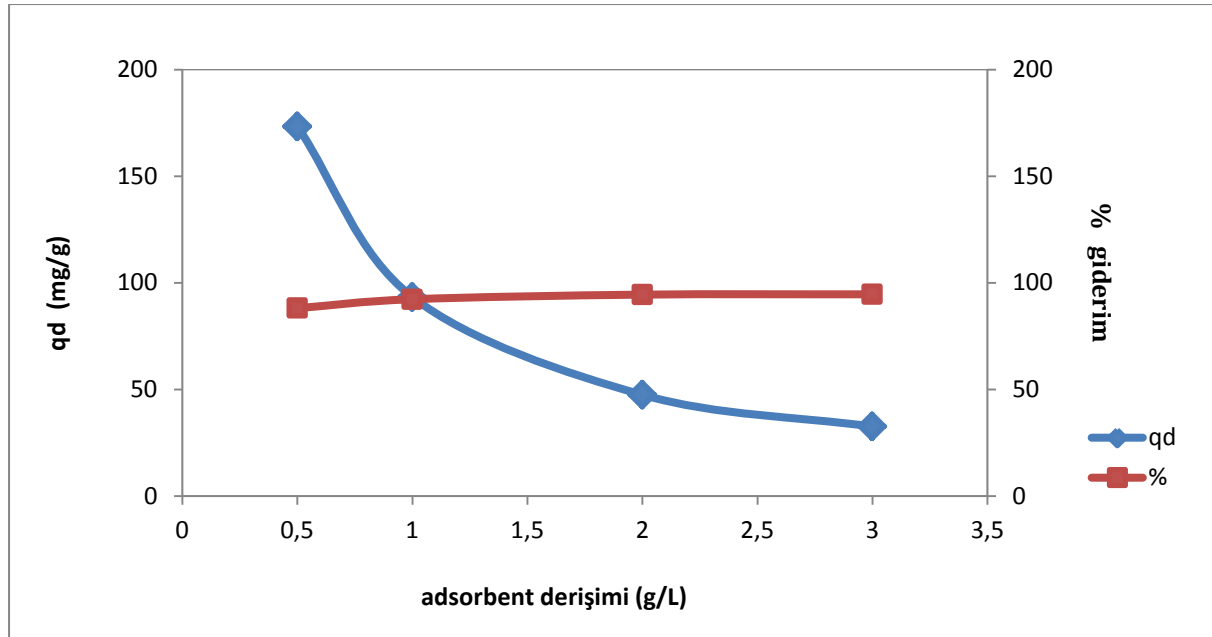
Prasad ve ark (2017), indirgeyici ajan olarak *Pisum sativum* kabuğu özütü kullanarak sentezledikleri Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri (MNPs), Metil Oranj (MO) boyar maddesi adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlar; boyar madde derişimi arttıkça Fe_3O_4 MNPs ile giderilen MO boyar maddesi giderim yüzdesinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedeninin yüzey aktif bölgelerin azlığı nedeniyle boya derişimi arttığında boyar maddenin giderim etkinliğinin azalmasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir [82].

4.1.4. Adsorbent Derişimin Etkisi

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisi, başlangıç pH değeri (7.0-8.0), başlangıç boyar madde derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C) ve temas süresi (180 min) sabit tutulup; adsorbent derişiminin 0.5 – 3.0 g/L arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Farklı adsorbent derişimi değerlerinde TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarlarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da, birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarlarının adsorbent derişimleri ile değişimi Şekil 4.10'da sunulmuştur. Farklı adsorbent derişimleri için belirlenen % giderim ve dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan TB AGLF miktarları ise Tablo 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı adsorbent derişimlerinde birim CuONPs kütleğinde adsorplanan TB AGLF boyar madde miktarlarının zamanla değişimi (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L)



Şekil 4.10. Adsorbent derişiminin CuONPs'e adsorpsiyonuna etkisi (başlangıç TB AGLF derişimi:100 mg/L; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Tablo 4.4'de, adsorbent derişimleri 0.5 g/L'den 3.0 g/L'ye arttırıldıkça, dengede birim adsorbent kütleğinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının 174.44 mg/g'dan 32.03 mg/g'a azaldığı, % giderim miktarlarının ise % 88.70'den 94.62'e arttığı; en yüksek adsorpsiyon veriminin (%94.62) 3.0 g/L adsorbent derişiminde olduğu görülmektedir. 1.0 g/L adsorbent derişiminde %92.81 gibi yüksek bir verim elde edilmiş ve ondan sonraki adsorbent derişiminin arttırılması işlemlerinde % giderimin arttığı görülmüştür. Ancak buna karşılık çözeltide adsorplanan boyar madde miktarlarının ise 1.0 g/L'den sonra azaldığı için TB AGLF'nin CuONPs'e adsorpsiyonunda yüzde giderimle beraber çözeltide adsorplanan boyar madde miktarının da yüksek olduğu $X_o=1.0$ g/L optimum adsorbent derişimi olarak belirlenmiştir.

Adsorbent derişimi düşük olduğunda, ortamda yeterince adsorbent bulunamayacağından, birim adsorbent kütleğinde adsorplanan boyar madde miktarları fazla olsa bile, adsorpsiyonun verimi ve adsorplanan boyar madde derişimi oldukça düşük olur. Yüksek adsorbent derişimlerinde adsorplanan madde miktarının azalmasının nedeni de, adsorbent derişiminin artmasıyla topaklaşma gibi tanecik etkileşimlerinin meydana geldiği ve bu durum adsorbentin yüzey alanının azalmasına, difüzyon yolu uzunluğunun artmasına ve bunun da adsorpsiyon veriminin azalması yönünde olumsuz etkilere sebep olduğu bilinmektedir [111].

Tablo 4.4. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı adsorbent derişimlerinde birim adsorbent kütleinde adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri (başlangıç TB AGLF derişimi: 100 mg/L; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 180 min)

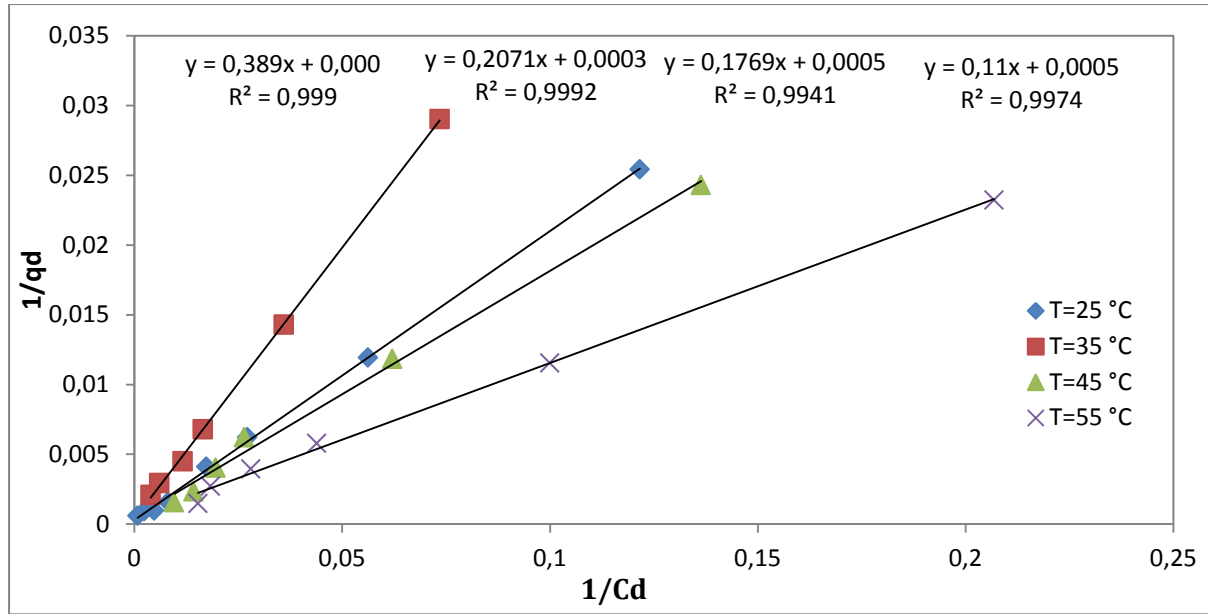
Adsorbent derişimi X_0 (g/L)	q_d (mg/g)	% Giderim
0.5	174.44	88.70
1.0	93,33	92,81
2.0	47.50	94.47
3.0	32.03	94.62

4.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon proseslerinin tasarımında adsorpsiyon denge verilerinin analizi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada TB AGLF boyar maddesinin, CuONPs ile sulu ortamdan uzaklaştırılması Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak prosese ait sabitler belirlenmiştir. Bu çalışmada, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verilerini en iyi temsil eden korelasyonu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir.

4.2.1. Langmuir İzotermi Modeli

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyonuna uygunluğunun belirlenmesi amacıyla çözeltinin doğal pH'ında ve farklı sıcaklıklar değerlerinde elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.8.2'de verilen Langmuir izoterminin doğrusal formu kullanılarak belirlenmiş; elde edilen doğrusal Langmuir izotermeleri Şekil 4.11'de sunulmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusal Langmuir izotermelerinin eğim ve kaymalarından hesaplanan Langmuir izoterm model sabitleri (Q_0 ve b) ve regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.11. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir izotermi (pH: 7.8-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Tablo 4.5'de, sıcaklık değerin 25 °C'den 55 °C'ye artırılması ile CuONPs'in TB AGLF boyar maddesinin tek tabaka adsorplama kapasitesinin azaldığı ve en yüksek tek tabaka adsorplama kapasitesinin 25 °C sıcaklıkta 3225.8 mg/g olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması ile Q^0 değerin azalması TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Regresyon katsayıları 0.99'dan büyük çıkan Langmuir izoterm modelinin, TB AGLF'nin CuONPs'e adsorpsiyonunun tek tabaka adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürüdüğünü göstermektedir.

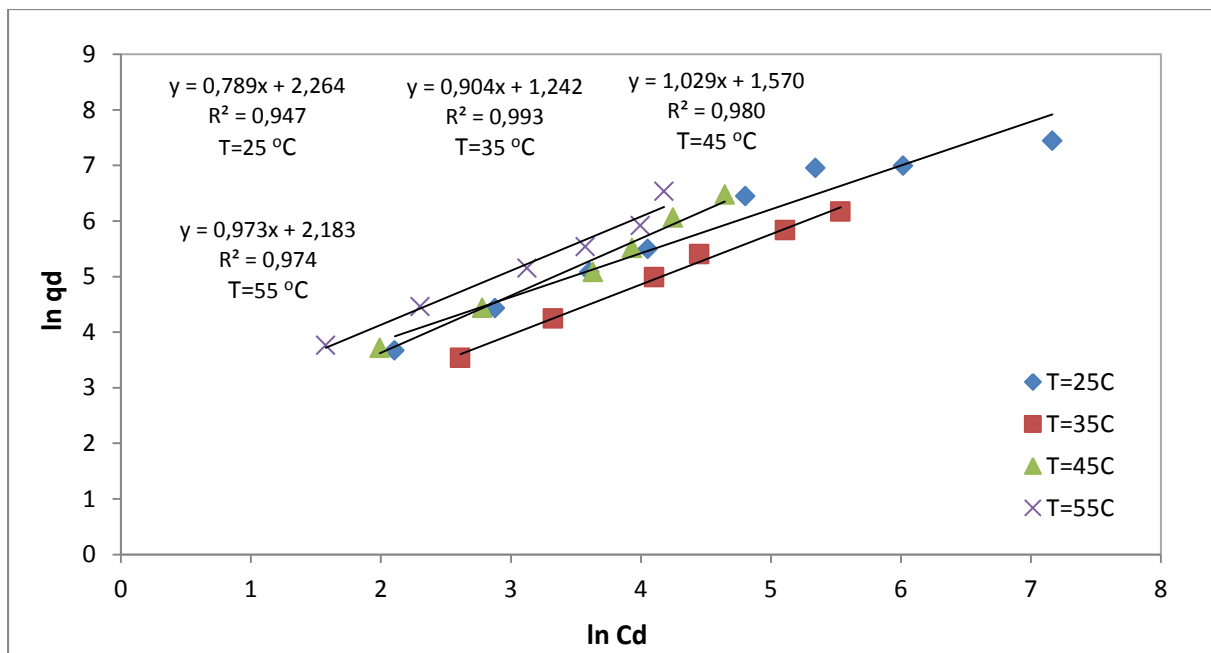
Tablo 4.5. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeli sabitleri (pH: 7.8-8.0; adsorbent derişimi:1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

T (°C)	Q^0 (mg/L)	b (L/mg)	R^2
25	3225.8	0.0015	0.999
35	2777.7	0.00092	0.999
45	2145.9	0.00263	0.994
55	1848.8	0.00491	0.997

Zhang ve ark (2016) ZnO nanopartikülleri ile sulu çözeltilerden hem katyonik (Malachite green, MG) hem de anyonik (Acid fuchsin (AF) ve Congo red (CR)) boyaların gideriminde, prosesi en iyi temsil eden izoterm modelini belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulamışlar; denge verilerinin en iyi Langmuir modeline uyduğu gözlemişlerdir. Tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MG, AF ve CR için sırasıyla 2963, 3307 ve 1554 mg/g olarak belirlenmiştir [110].

4.2.2. Freundlich İzotermi Modeli

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu proseslerinde denge verilerinin çok tabakalı adsorpsiyon sistemine uygunluğunun belirlenmesi amacıyla çözeltinin doğal pH 'sında ve farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel denge verileri Eşitlik 2.8.5'de verilen Freundlich izotermi doğrusal formu kullanılarak belirlenmiş; elde edilen doğrusal Freundlich izotermi Şekil 4.12'de sunulmuştur. Freundlich izoterm model sabitleri (n ve K_f), farklı sıcaklıklarda elde edilen doğrusal Freundlich izotermi eğim ve kaymasından belirlenmiş; n ve K_f sabitleri ve regresyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.12. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izotermi (pH: 7.8-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Tablo 4.6' dan, farklı sıcaklıklarda elde edilen K_f değerlerinin en yüksek 25 °C'de ve adsorpsiyon şiddetini gösteren $1/n$ değerlerinin çalışılan sıcaklıklarda 1'den küçük olduğu ($0 < 1/n < 1$) görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonda kullanılan adsorbentin prosese uygun bir adsorbent olduğunu ve adsorpsiyon karakteristiğinin Freundlich izoterm modeli ile temsil edilebileceği sonucuna varılmıştır.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandığında; uygunluğu gösteren R^2 değerleri karşılaştırıldığında elde edilen verilerin daha çok Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Bu durum, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda çok tabakalı adsorpsiyon prensibine uygun olmadığını göstermektedir.

Tablo 4.6. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeli sabitleri (başlangıç pH: 7.8 -8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

T(°C)	Kf[(mg/L)/(L/mg) ^(1/n)]	n	R ²
25	9.63	1.28386	0.947
35	3.46	1.10619	0.993
45	4.81	1.01522	0.980
55	8.88	1.02774	0.974

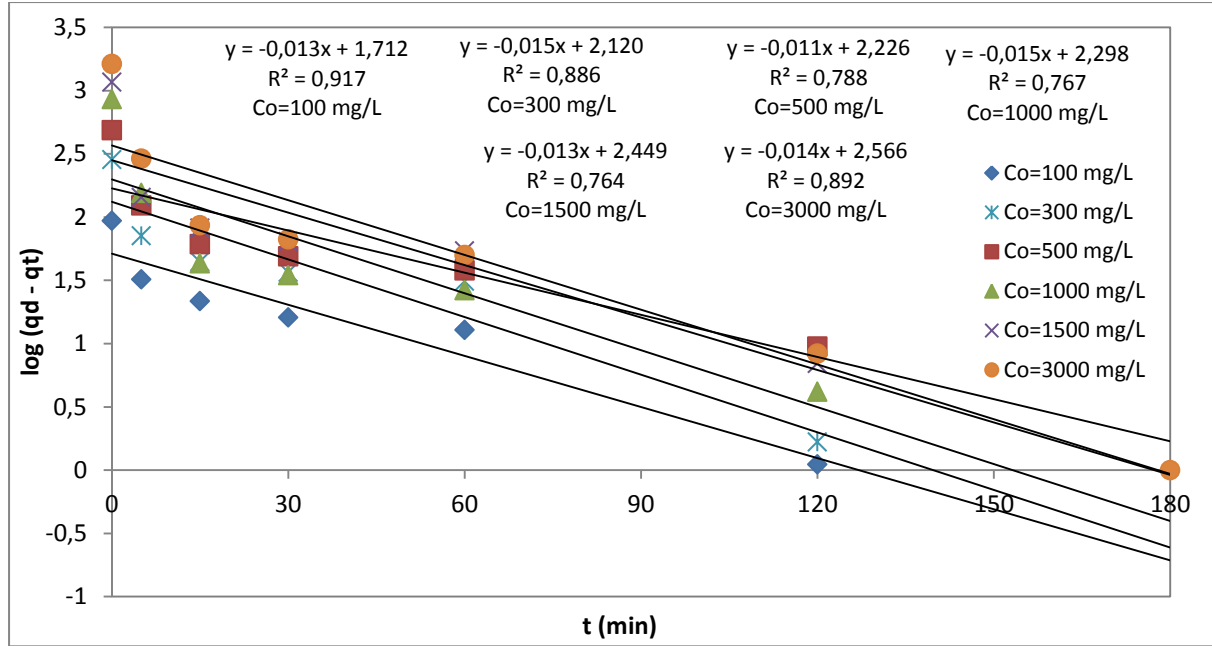
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, prosesin verimliliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler verir [112]. Bu çalışmada, TB AGLF'nin CuONPs'e adsorpsiyonda, adsorpsiyon kinetiğini açıklayabilmek için farklı başlangıç boyar madde derişimleri sonucunda elde edilen deneysel verilere yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmış; sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı birinci derece kinetik modeline (pseudo-first order) uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı birinci derece kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.9 kullanılmıştır. Farklı TB AGLF derişimleri için zamanın $\log(q_d - q_t)$ 'ye karşı çizilen grafiği Şekil 4.13'de sunulmuştur. Elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktalarından sırasıyla k_1 ve q_d hesaplanmış; sonuçlar Tablo 4.7de sunulmuştur.

Tablo 4.7'den, hem yalancı birinci derece kinetik modelin regresyon katsayısının düşük çıkması hem de teorik ve deneysel q_d değerlerinin birbirlerinden farklı olması, adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci derece kinetik modeli temsil etmediği görülmektedir.



Şekil 4.13. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik model doğruları (başlangıç pH: 7.0 - 8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

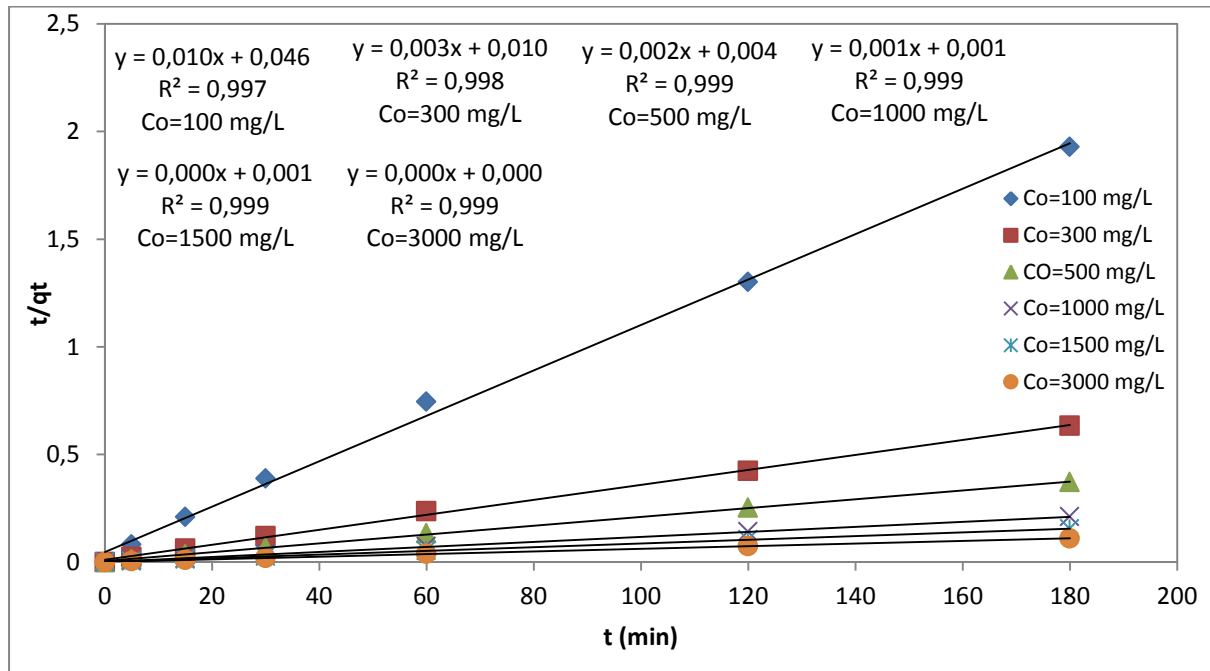
Tablo 4.7. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

$C_o(\text{mg/L})$	$q_{d,\text{deneysel}}(\text{mg/g})$	$q_{d,\text{hesaplanan}}(\text{mg/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2
50	43.83	22.33	0.03684	0.898
100	93.33	51.52	0.02993	0.917
200	185.55	110.91	0.03454	0.897
300	284.44	131.82	0.03454	0.886
500	485.00	168.42	0.02556	0.788
750	693.33	256.44	0.02993	0.842
1000	855.55	534.56	0.03454	0.767
1250	1045.83	272.89	0.03454	0.815
1500	1165.27	281.19	0.02993	0.764
2000	1400.00	302.69	0.03224	0.749
3000	1627.77	368.12	0.03224	0.892

Yavari ve ark (2015) CoFe_2O_4 nanopartikülleri ile sulu çözeltilerden Direct Red 80 (DR 80), Direct Green 6 (DG 6) ve Acid Blue 92 (AB 92) boyar madde adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri incelenmiş; hem kinetik modelin regresyon katsayısının düşük çıkması hem de teorik ve deneysel q_d değerlerinin düşük olması nedeniyle adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci derece kinetik modele uymadığı sonucuna varılmıştır [113].

4.3.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline (pseudo-second order) uygunluğunun araştırılması amacıyla, yalancı ikinci mertebe kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 2.8.11 kullanılarak, farklı TB AGLF derişimleri için zamanın t/q_t 'ye karşı çizilen grafiği Şekil 4.14'de sunulmuştur. Elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktalarından k_2 ve q_d hesaplanarak sonuçlar Tablo 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.14. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik model doğruları (başlangıç pH: 7.0 -8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Tablo 4.8'den, yalancı ikinci derece kinetik modeline ait regresyon katsayıları yalancı birinci derece kinetik modeline ait regresyon katsayılarına nazaran oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, yalancı ikinci derece kinetik model ile hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarı ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının birbirini ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Yüksek regresyon katsayılarının yanı sıra hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının da bu adsorpsiyon prosesini desteklemesi, adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden olduğunu ve yalancı ikinci derece kinetik modelin verilere uygulanabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.8. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri(başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

C₀(mg/L)	q_{d,deneysel}(mg/g)	q_{d,hesaplanan}(mg/g)	k₂(g/mg.min)	R²
50	43.83	44.40	0.00702	0.999
100	93.33	94.75	0.00238	0.999
200	185.55	188.57	0.00113	0.998
300	284.44	287.43	0.00113	0.999
500	485.00	487.32	0.00086	0.999
750	693.33	698.32	0.00061	0.998
1000	855.55	858.36	0.00115	0.999
1250	1045.83	1050.42	0.00081	0.999
1500	1165.27	1169.59	0.00069	0.999
2000	1400.00	1404.49	0.00074	0.999
3000	1627.77	1633.98	0.00060	0.999

Kataria ve ark (2016), ZnO nanopartiküllerine (ZON) Victoria Blue B (VB B) boyar maddesi adsorpsiyonunda, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerini uygulamışlar; ikinci derece korelasyon katsayılarının birinci dereceden daha yüksek olduğu ve prosesi en iyi temsil eden modelin yalancı ikinci derece kinetik model olduğu sonucuna varmışlardır [114].

4.3.3.Adsorpsiyona Kütle Transferinin Etkisi

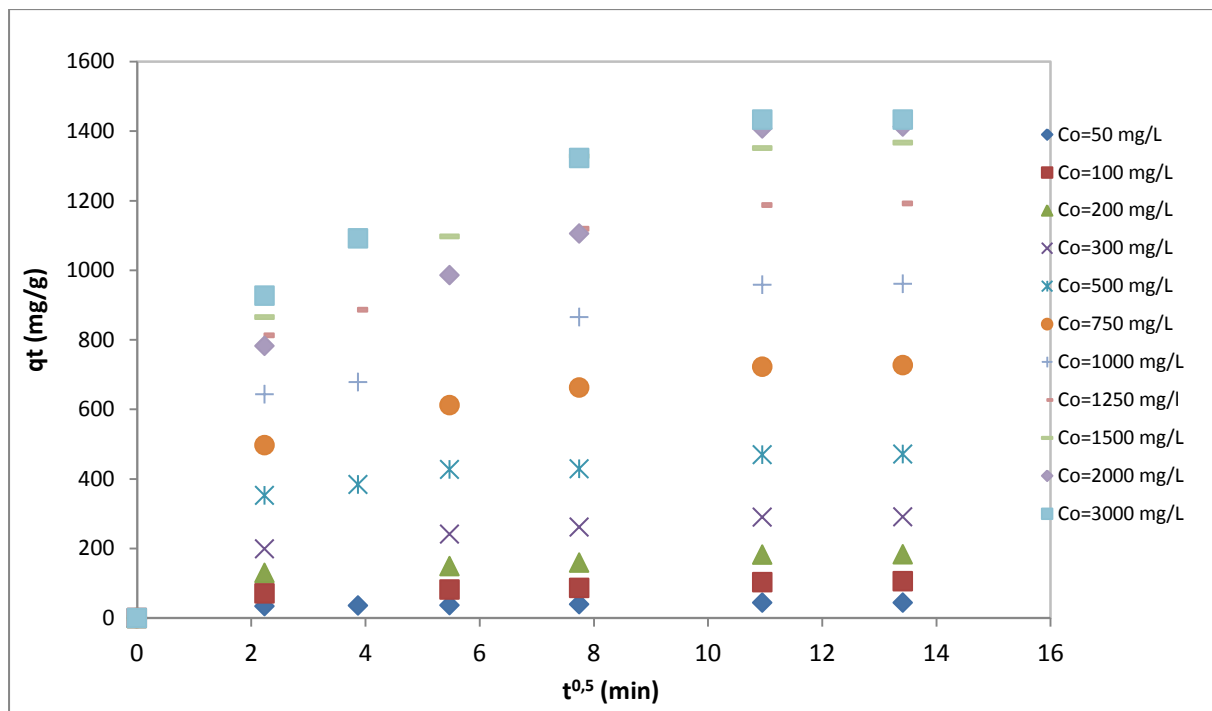
TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'ne adsorpsiyonu prosesine kütle aktarımının etkisinin belirlenebilmesi amacıyla deneysel verilere Weber – Morris (tanecik içi) modeli ile Boyd (tanecik dışı) modeli uygulanmış; elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.3.3.1. Weber – Morris Tanecik İçi Modeli

Weber–Morris modeli, adsorpsiyon prosesine tanecik içi difüzyon etkisinin değerlendirilmesi amacıyla deneysel verilere uygulanmaktadır. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonun tanecik içi difüzyon etkisini belirlemek amacı ile farklı başlangıç derişimlerinde Eşitlik 2.8.1'e göre $t^{1/2}$ değerlerine karşı birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF boyar madde miktarları (q_t) grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.15'de sunulmuştur. Şekil 4.15'de verilen ve Weber – Morris modelinin uygulanması ile elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından tanecik içi difüzyon hız sabiti ve dış difüzyon etkisini belirleyen kayma değerleri ile regresyon katsayıları Tablo 4.9 da sunulmuştur.

Weber - Morris tanecik içi difüzyon modeline göre; $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer orjinden geçen bir doğru ve sonrasında denge anını temsil eden

doğrusal bir kısım elde ediliyorsa bu durum dış kütle aktarımı(film difüzyonu) etkisinin olmadığını ve sadece tanecik içi difüzyonunun etkin olduğunu gösterir. Ancak, orijinden geçen yüksek eğime sahip bir doğrunun yanı sıra kayma değeri ve daha düşük bir eğime sahip başka bir doğru da var ise; hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu görülür ve bu kayma değeri de film difüzyonu etkisini gösterir. Şekil 4.15’de, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonunda orjinden geçen bir doğru ve denge anını gösteren kısmın dışında bir de kayması olan bir doğrunun elde edildiği görülmektedir. Bu durum, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonunda hem tanecik içi difüzyonun hem de dış difüzyonunun etkin olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.15. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonuna ait Weber – Morris tanecik içi difüzyon modeli doğruları (başlangıç pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

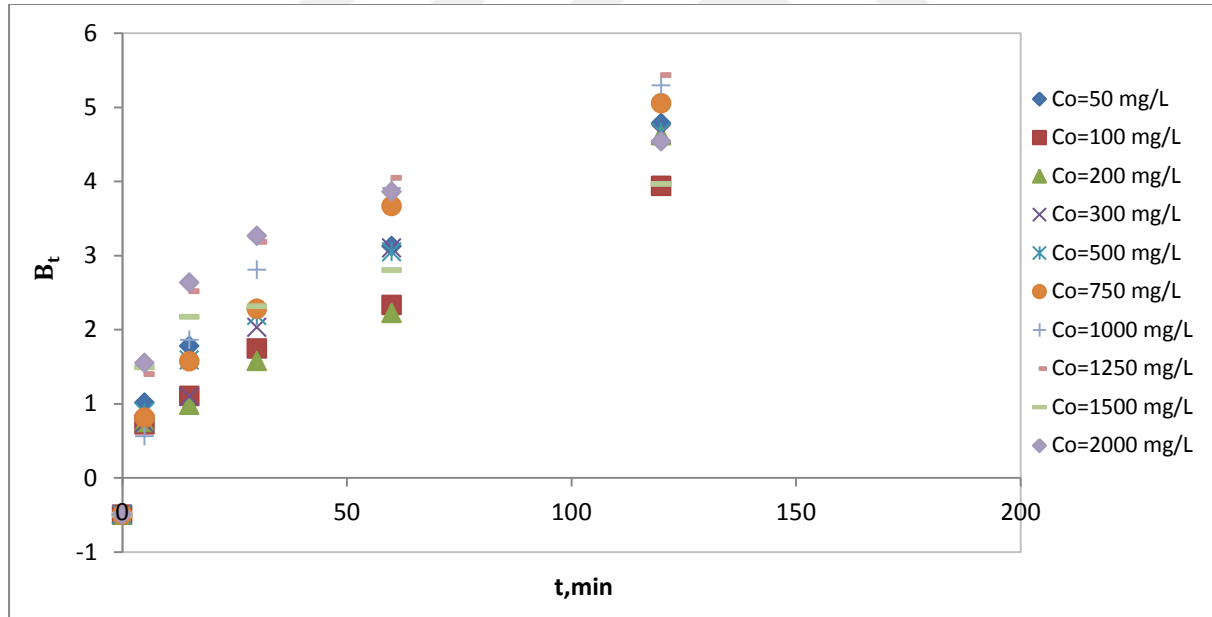
Tablo 4.9’dan, sürücü güç arttıkça (ΔC) dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarları (q_d), tanecik içi difüzyonu hız sabitleri ve kayma değerleri arttığı görülmektedir. Sürücü güç arttıkça kayma değerlerinin ve q_d miktarlarının artması dış kütle aktarım dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını; sürücü güç arttıkça hız sabiti değerlerinin ve q_d miktarlarının artması ise iç kütle aktarımı dirençlerinin sürücü güç artışı ile azaldığını göstermektedir. Buna göre; TB AGLF boyar maddesinin CuONPs’e adsorpsiyonunda iç kütle aktarımının yanı sıra dış kütle aktarımının da etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.9. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Weber-Morris tanecik içi difüzyon modeeli hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri (pH:7.0-8.0; sıcaklık:25°C; adsorbent derimi:1.0 g/L; temas süresi:180 min)

C_0 (mg/L)	K_i (mg/g.min ^{0.5})	Kayma	R^2
50	0.956	31.83	0.98
100	2.864	64.68	0.99
200	5.283	118.7	0.99
300	11.4	174.7	0.99
500	22.78	299.6	0.98
750	30.43	433.5	0.98
1000	41.78	535.7	0.97
1250	53.66	654.6	0.99
1500	56.52	668.5	0.99
2000	58.17	678.3	0.99
3000	69.60	791.8	0.98

4.3.3.2. Boyd Tanecik Dışı Difüzyon Modeli

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon ile dış difüzyon etkilerini belirlenmesi amacıyla Eşitlik 2.8.7 kullanılarak zamana karşı çizilen B_t değerlerine ait Boyd modeli grafiği Şekil 4.16'dan görülmektedir.

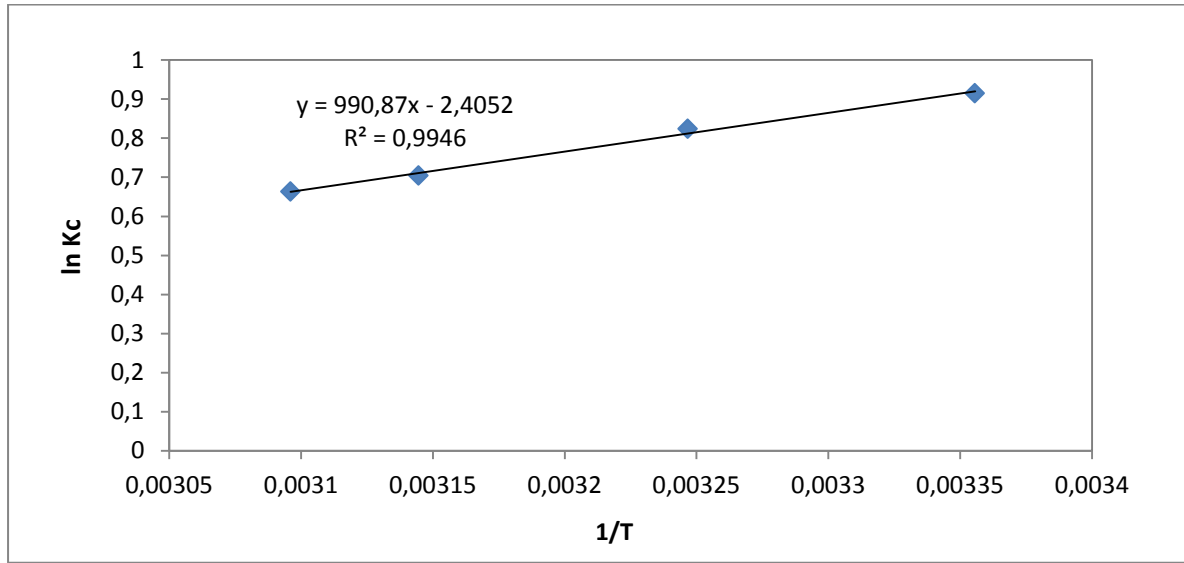


Şekil 4.16. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Boyd tanecik dışı difüzyon modeli grafiği (pH: 7.0-8.0; sıcaklık: 25 °C; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Şekil 4.16'da; farklı TB AGLF boyar madde derişimleri için elde edilen grafiklerin doğrusal olmadığı ve orijinden de geçmediği görülmektedir. Dolayısıyla TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda dış difüzyonunun da etkili olduğu söylenebilir.

4.4. Termodinamik Parametreler

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu prosesinde sıcaklığın etkisini ayrıntılı bir şekilde değerlendirebilmek amacıyla, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametreler araştırılmıştır. Bu amaçla, Eşitlik 2.9.4'e göre, $1/T$ değerlerine karşı $\ln(K_c)$ değerleri grafiğe geçirilmiş; elde edilen doğrular Şekil 4.17'de sunulmuştur. Şekil 4.17'deki doğruların eğimi ($\Delta H/R$) ve kaymasından ($\Delta S/R$) sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri; Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri ise Eşitlik 2.9.3'den hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.17. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln(K_c)$ doğrusu (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

Tablo 4.10'dan, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda entalpi değişimi değerleri (ΔH), serbest enerji değişimi değerleri (ΔG) ve entropi değişimi değerleri (ΔS) negatif işaretli olduğu görülmektedir. Bu durum, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu prosesin ekzotermik ($\Delta H < 0$), istemli ($\Delta G < 0$) ve katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın yürüyen stabil ($\Delta S < 0$) bir sistem olduğunu göstermektedir [134].

Tablo 4.10. TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonuna ait Termodinamik parametreler (başlangıç pH: 7.0-8.0; adsorbent derişimi: 1.0 g/L; temas süresi: 180 min)

T (°C)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
25	-2265.06	-8237.51	-19.99
35	-2109.11		
45	-1861.95		
55	-1779.90		

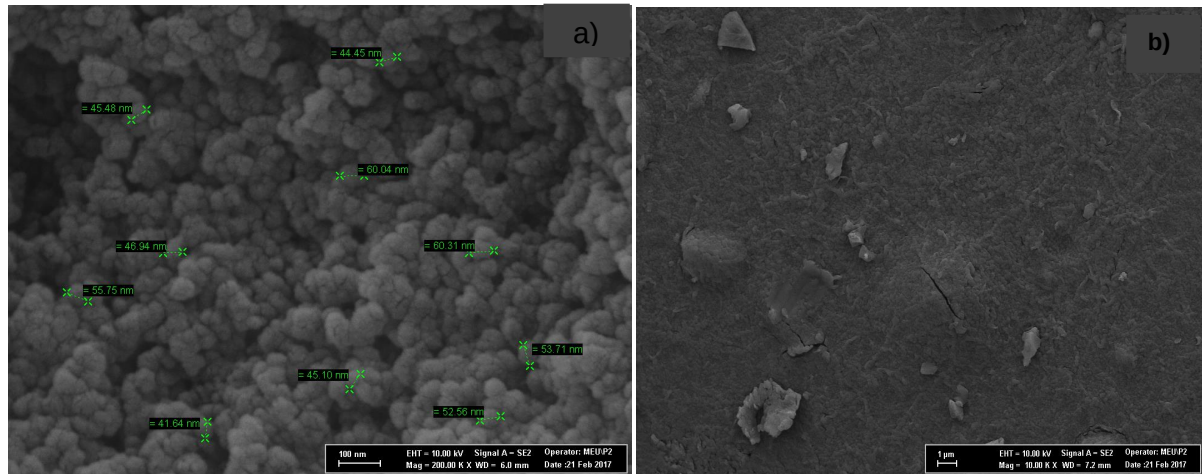
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası SEM Analizleri

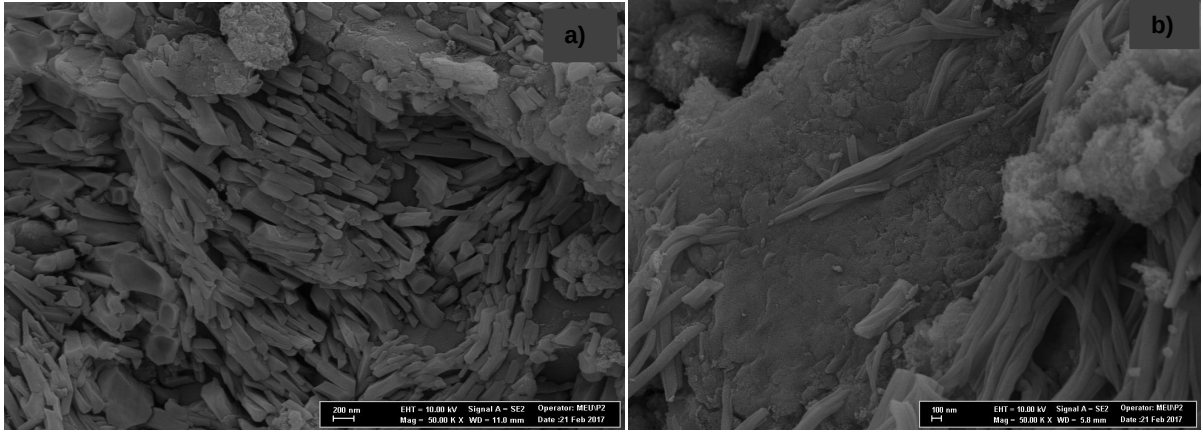
TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılan CuONPs, Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozit adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası CuONPs, Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozitine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de sunulmuştur.

SEM görüntülerinden adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olan CuONPs, Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozit adsorbentlerin adsorpsiyon sonrası yüzeylerinin boyar madde ile dolduğu görülmektedir. Ayrıca Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü kullanılarak biyosentezlenen CuONPs ‘in ortalama partikül boyutu 40-60 nm aralığında olduğu Şekil 4.18.a’ dan görülmektedir.

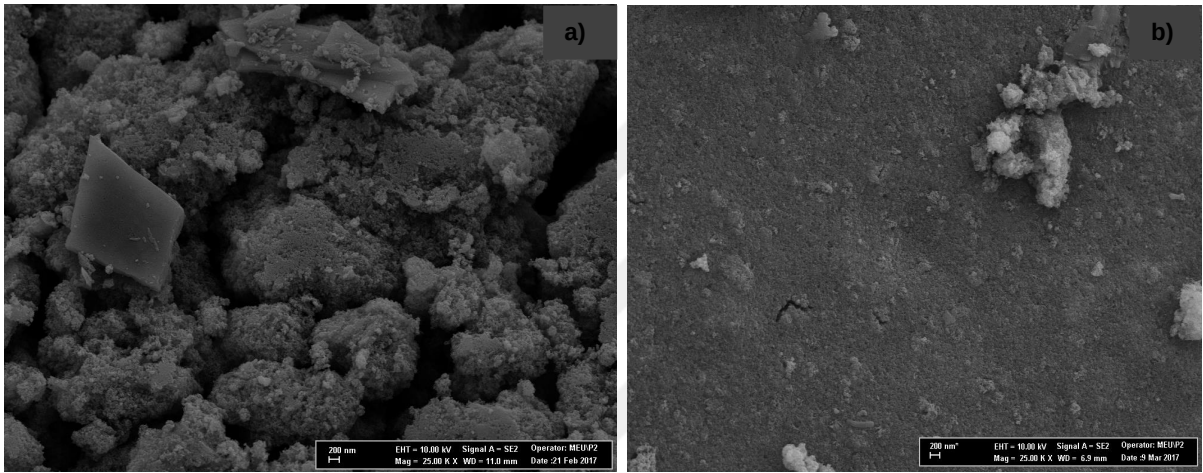
SEM görüntüleri incelendiğinde; CuONPs’in küresel morfolojide ve homojen bir dağılım gösterirken; HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozitinde kümelenmeler ve topaklanmaların meydana geldiği, buna bağlı olarak partikül çaplarının büyüdüğü gözlemlenmiştir. Kil-CuO nanokompozitinde ise çubuk şeklinde yapılar gözlemlenmiştir.



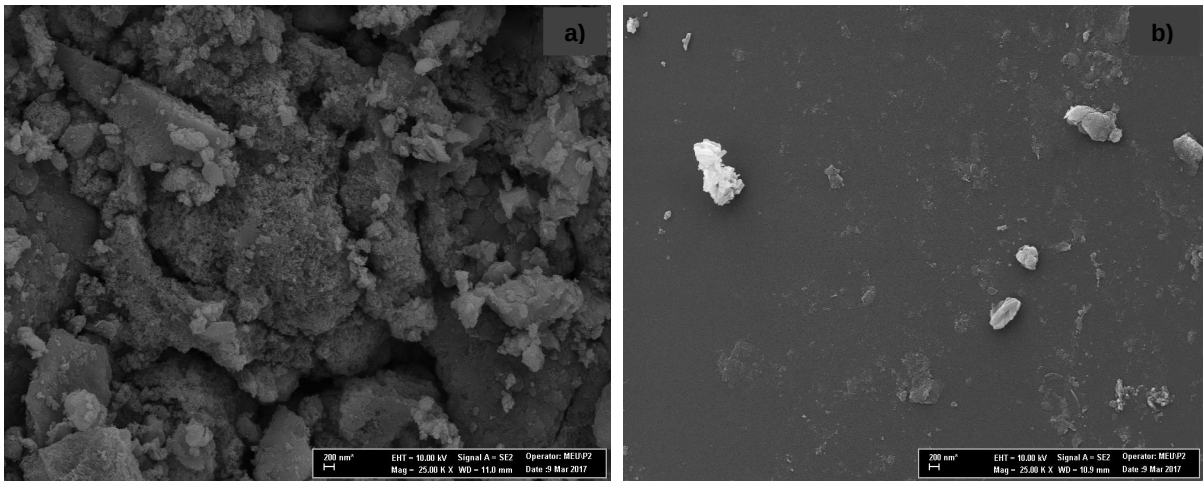
Şekil 4.18. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) CuONPs’in SEM görüntüleri



Şekil 4.19. Adsorpsiyon ncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-CuO nanokompozitinin SEM görüntüleri



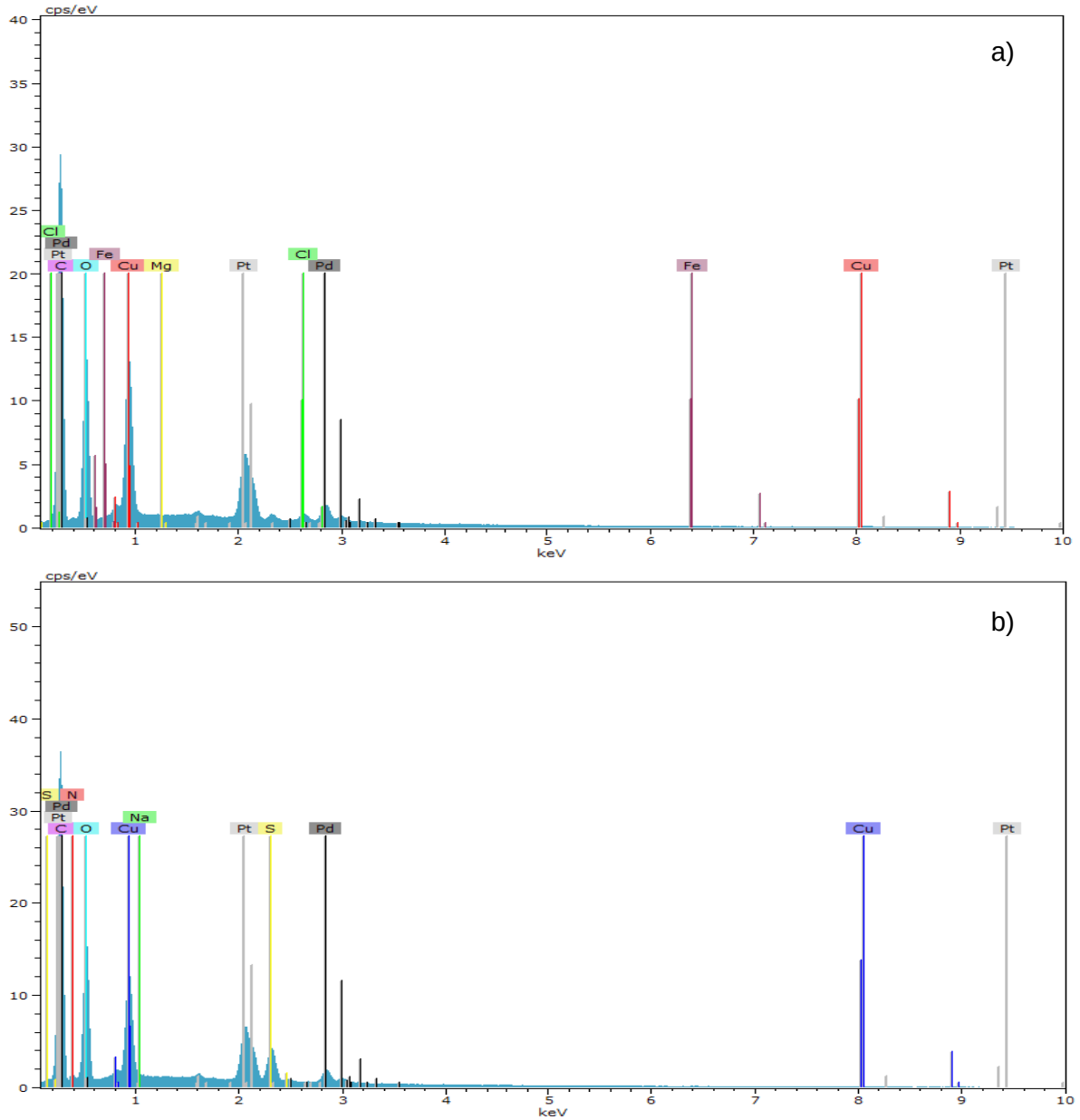
Şekil 4.20. Adsorpsiyon ncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) HA-CuO nanokompozitinin SEM görüntüleri



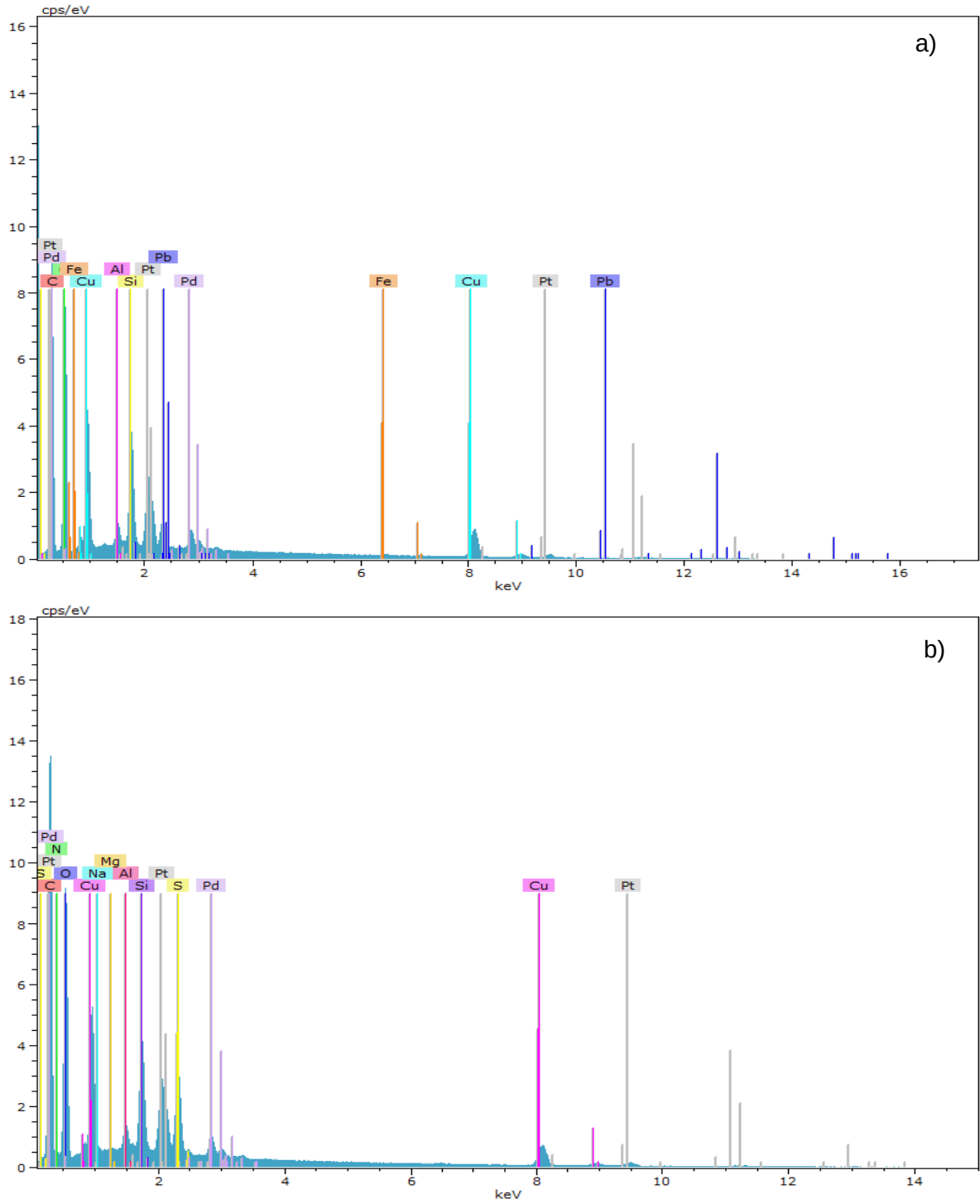
Şekil 4.21. Adsorpsiyon ncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-HA-CuO nanokompozitinin SEM görüntüleri

4.5.2. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası EDX Analizi

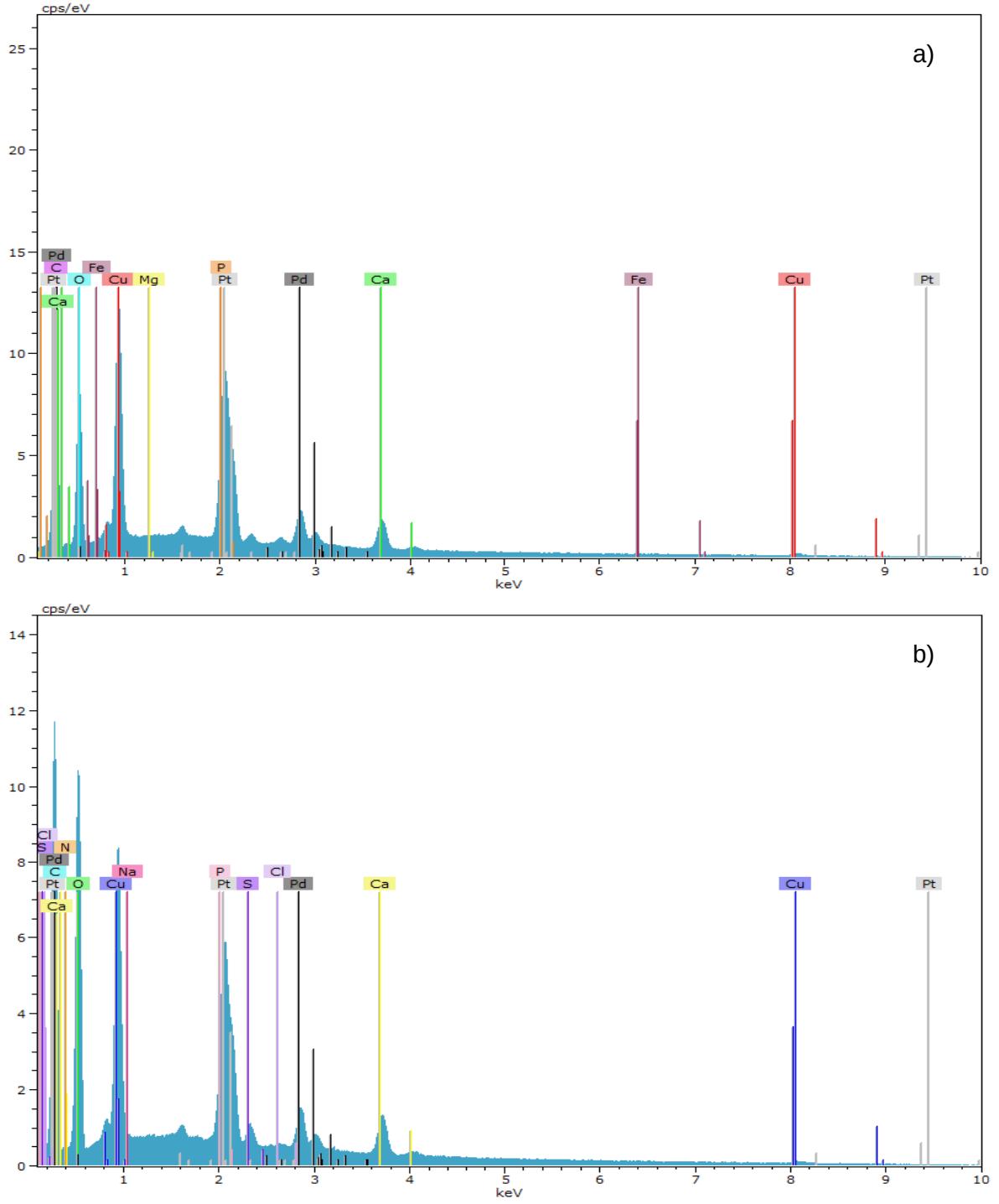
TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılan CuONPs, Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozit adsorbentlerin yapısında bulunan elementleri belirlemek için EDX (Energy Dispersive X-ray) analizleri yapılmış; adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de; adsorpsiyon öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları ise sırasıyla Tablo 4.11, Tablo 4.12, Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de sunulmuştur.



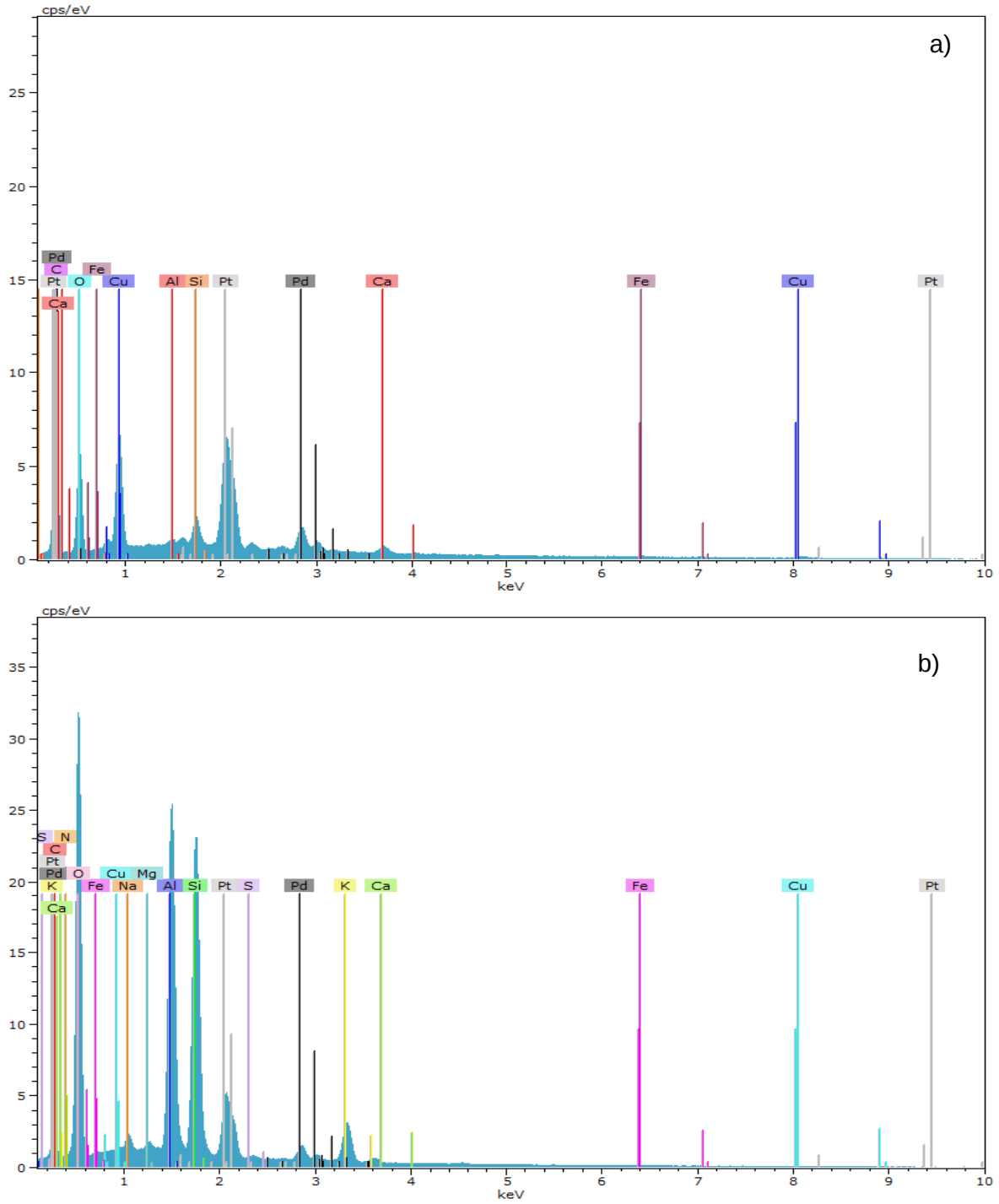
Şekil 4.22. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) CuONPs’in EDX spektrumu



Şekil 4.23. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-CuO nanokompozitinin EDX spektrumu



Şekil 4.24. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) HA-CuO nanokompozitinin EDX spektrumu



Şekil 4.25. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) KIL-HA-CuO nanokompozitinin EDX spektrumu

Tablo 4.11’de, CuONPs adsorpsiyon öncesi elementel analizinde C, O, Cu, Cl, Fe ve Mg olduğu, adsorpsiyon sonrasında TB AGLF boyar maddesi yapısında bulunan S, N ve Na bileşenlerinin var olduğu görülmektedir. Fe ve Mg bileşenlerinin kullanılan bitki özütünden kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. TB AGLF boyar maddesinin molekül yapısında bulunan S, N, Na bileşenlerinin adsorpsiyon sonrası CuONPs’de gözlenmesi, TB AGLF’nin CuONPs’e adsorplandığının bir göstergesidir.

Tablo 4.11. Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası CuONPs'in elementel analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
	%Mol	
C	30.15	34.62
Cu	36.34	24.48
O	32.33	24.32
Cl	0.80	—
Fe	0.32	—
Mg	0.06	—
S	—	7.46
N	—	6.88
Na	—	3.9

Tablo 4.12'de, Kil-CuO nanokompozitinin adsorpsiyon öncesi elementel analizinde CuO yapısından kaynaklanan Cu ve O dışında, içeriğindeki kil yapısından kaynaklı Al ve Si bileşenlerinin de var olduğu görülmektedir. TB AGLF boyar maddesinin molekül yapısında bulunan S, N, Na bileşenlerinin adsorpsiyon sonrası Kil-CuO nanokompozitinde gözlenmesi, TB AGLF'nin Kil-CuO nanokompozitine adsorplandığının bir göstergesidir.

Tablo 4.12. Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası Kil-CuO nanokompozitinin elementel analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
	%Mol	
C	28.33	33.62
Cu	28.12	15.02
O	29.36	31.19
Si	7.00	3.33
Fe	3.63	—
Al	3.61	0.75
S	—	5.97
N	—	6.57
Na	—	3.37

Tablo 4.13'de, HA-CuO nanokompozitinin adsorpsiyon öncesi elementel analizinde CuO yapısından kaynaklanan Cu ve O dışında, içeriğindeki HA yapısından kaynaklı Ca ve P bileşenlerinin de var olduğu görülmektedir. TB AGLF boyar maddesinin molekül yapısında bulunan S, N, Na bileşenlerinin adsorpsiyon sonrası HA-CuO nanokompozitinde gözlenmesi, TB AGLF'nin HA-CuO nanokompozitine adsorplandığının bir göstergesidir.

Tablo 4.13. Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası HA-CuO nanokompozitinin elementel analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
	%Mol	
C	21.23	24.37
Cu	26.13	22.12
O	21.51	23.64
Ca	11.98	5.23
P	6.60	—
Fe	6.46	—
Mg	6.36	—
N	—	8.57
S	—	8.26
Na	—	7.76
Cl	—	0.06

Tablo 4.14’de, Kil-HA-CuO nanokompozitinin adsorpsiyon öncesi elementel analizinde CuO yapısından kaynaklanan Cu ve O bileşenleri dışında, içeriğindeki Kil ve HA yapısından kaynaklı Al, Si, Ca ve P bileşenlerinin de var olduğu görülmektedir. TB AGLF boyar maddesinin molekül yapısında bulunan S, N, Na bileşenlerinin adsorpsiyon sonrası Kil-HA-CuO nanokompozitinde gözlenmesi, TB AGLF’nin Kil-HA-CuO nanokompozitine adsorplandığının bir göstergesidir.

Tablo 4.14. Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası Kil-HA-CuO nanokompozitinin elementel analiz sonuçları

Elementler	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
	%Mol	
C	21.74	9.50
Cu	26.06	1.06
O	21.22	37.88
Si	8.71	20.19
Al	6.30	14.40
Ca	7.98	—
P	6.66	—
Fe	1.40	—
N	—	1.14
Na	—	8.84

4.5.3 Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası FT-IR Analizleri

TB AGLF'nin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılan CuONPs, Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozit adsorbentlerin içerdiği fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR analizleri yapılmıştır. TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan CuONPs ve Kil-CuO, HA-CuO ve Kil-HA-CuO nanokompozitlerin FT – IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29'da verilmiştir.

CuONPs'nin FT-IR spektrumunda, 3164.21 cm^{-1} 'deki pikin, nanopartikülün yüzeyinde su bulunmasından dolayı O—H gerilme titreşiminden kaynaklı olduğu saptanmıştır [115, 116, 117]. 1575.93 cm^{-1} , 1319.30 cm^{-1} ve 1026.82 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla doymuş hidrokarbonlar (C—H), karbonil grup (C=O), C=C aromatik halka gerilmesi, C—O ve C—H titreşimleri ile ilgilidir [118, 119, 117, 120, 121]. Bu pikler metal iyonlarının indirgenmesini ve nanopartiküllerin oluşmasını sağlayan yaprak özütündeki fenolik asitlerin ve flavonların varlığını göstermektedir. Yaprak özütündeki fenolik asit ve flavonların varlığı Cu^{+2} iyonlarının indirgenmesi ve CuONPs'in oluşmasını sağlamaktadır. 402.71 cm^{-1} ve 499.33 cm^{-1} arasındaki bantların ise CuONPs'in oluştuğunu doğrulayan C—O titreşimlerini tanımlamaktadır [121, 122, 123].

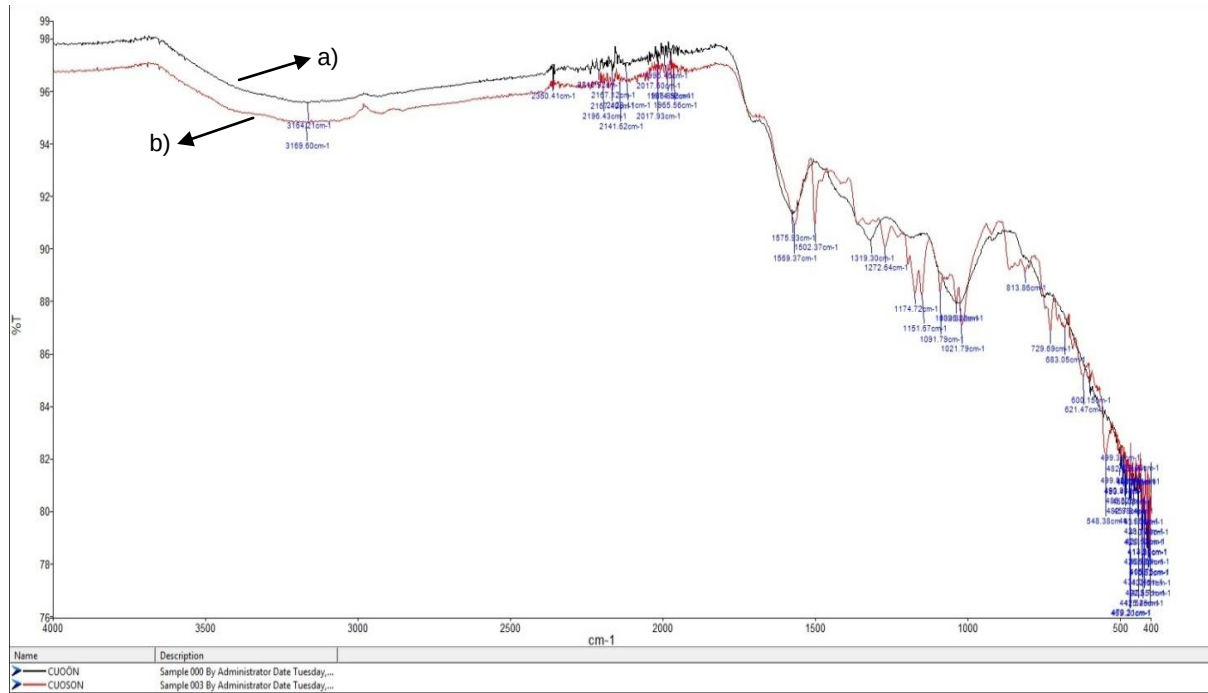
Sharma ve ark. (2015) *Calotropis gigantea* yaprağı özütünden biyosentezledikleri CuONP'in FT-IR analizi sonucunda $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ civarındaki önemli IR bantlarının varlığı, *C. gigantea* bitkisinin yaprak özütünün yeşil sentezinden CuO oluşumuna uygun olduğu yani CuONPs'in var olduğu sonucuna varmışlardır [116].

Kil-CuO nanokompozitinin FT-IR spektrumunda; 3144.46 cm^{-1} 'deki pikin O—H gerilme titreşiminden, 2178.58 cm^{-1} , 1559.43 cm^{-1} , 1038.52 cm^{-1} 'deki piklerin ise doymuş hidrokarbonlar (C—H), karbonil grup (C=O), C=C aromatik halka gerilmesi, C—O ve C—H titreşimlerinden kaynaklı olduğu saptanmıştır. Bu pikler metal iyonlarının indirgenmesini ve nanopartiküllerin oluşmasını sağlayan yaprak özütündeki fenolik asitlerin ve flavonların varlığını göstermektedir [124, 118, 125]. 1038.52 cm^{-1} ve 671.05 cm^{-1} 'deki pik sırasıyla Si—O ve Al—OH gerilme titreşiminden, 514 cm^{-1} ve 464 cm^{-1} 'deki pik Al—O—Si ve Si—O—Si gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [126, 127, 128].

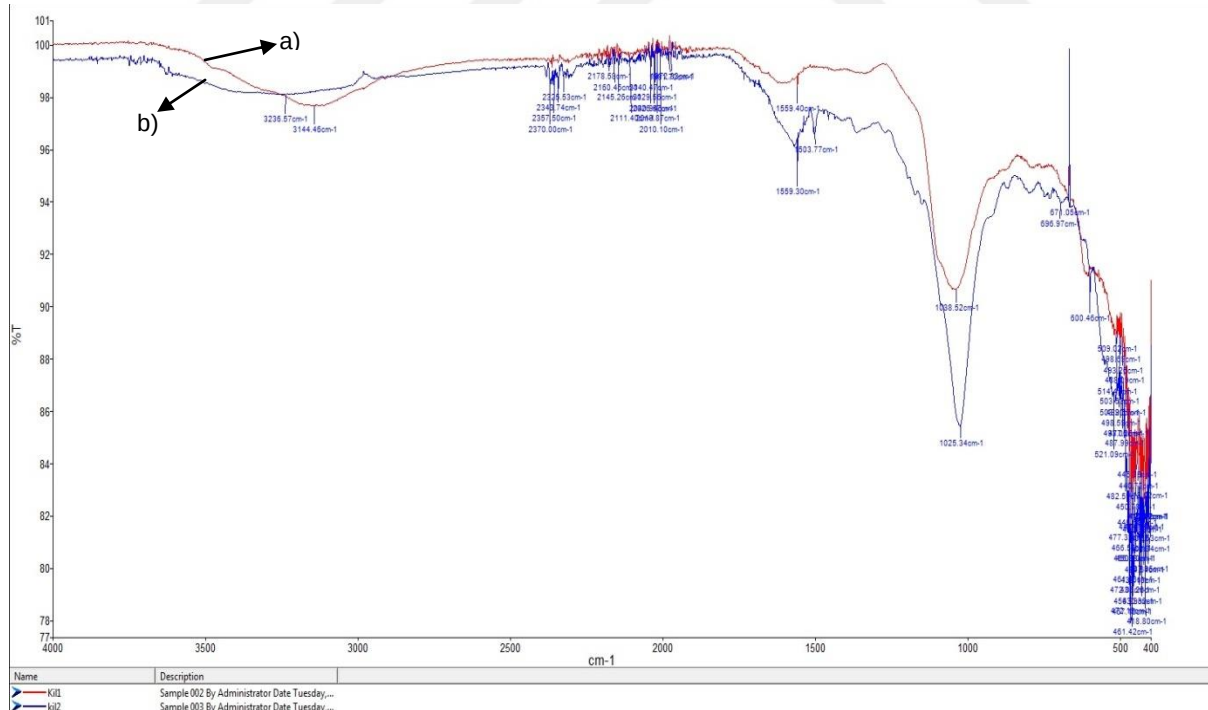
HA-CuO nanokompozitinin FT-IR spektrumunda; 2982.10 cm^{-1} ve 1575.90 cm^{-1} 'daki piklerin O—H gerilme titreşimlerine, 1030.81 cm^{-1} , 602.19 cm^{-1} , 563.25 cm^{-1} ve 471 cm^{-1} 'deki piklerin fosfat (PO_4^{3-}) grupların titreşimlerine ait olduğu saptanmıştır [129, 130, 131].

Kil-HA-CuO nanokompozitinin FT-IR spektrumunda; 3167.97 cm^{-1} 'deki pikin O—H gerilme titreşimine, 2185.14 , 1582.19 ve 1031.44 cm^{-1} 'de doymuş hidrokarbonlar (C—H), karbonil grup (C=O), C=C aromatik halka gerilmesi, C—O ve C—H titreşimlerine, 524 cm^{-1} ve

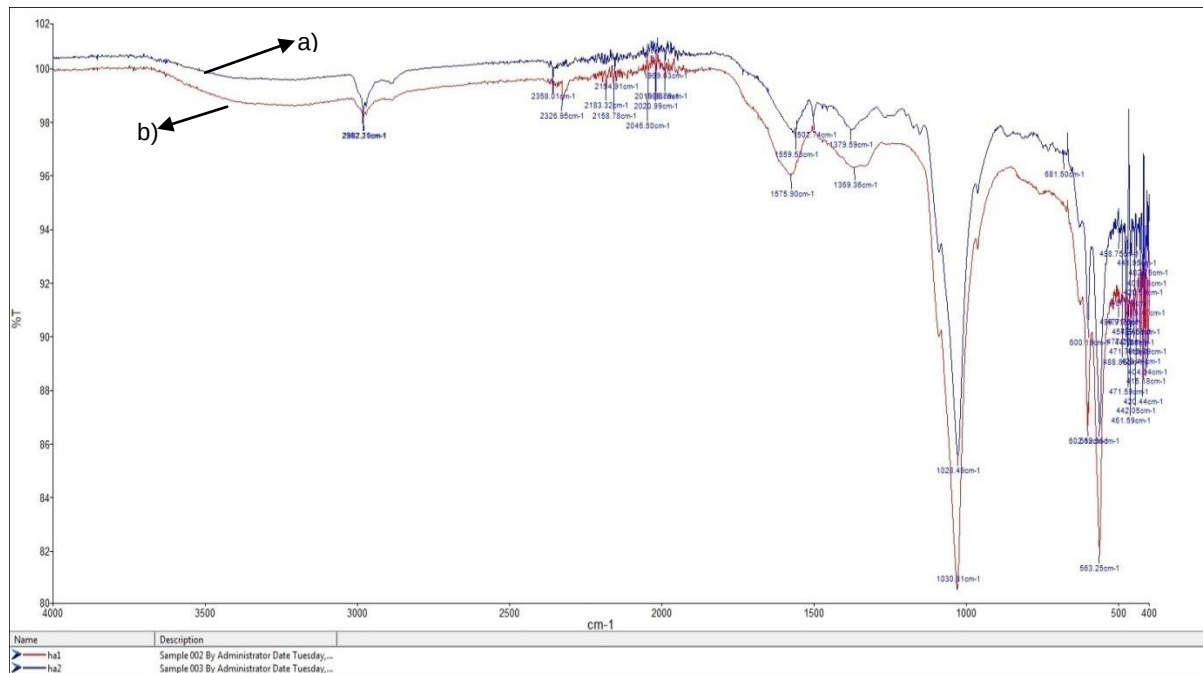
460 cm^{-1} 'deki pik Al—O—Si ve Si—O—Si gerilme titreşimlerine, 471.64 cm^{-1} 'deki piklerin fosfat (PO_4^{3-}) grupların titreşimlerine ait olduğu saptanmıştır [118, 125, 130].



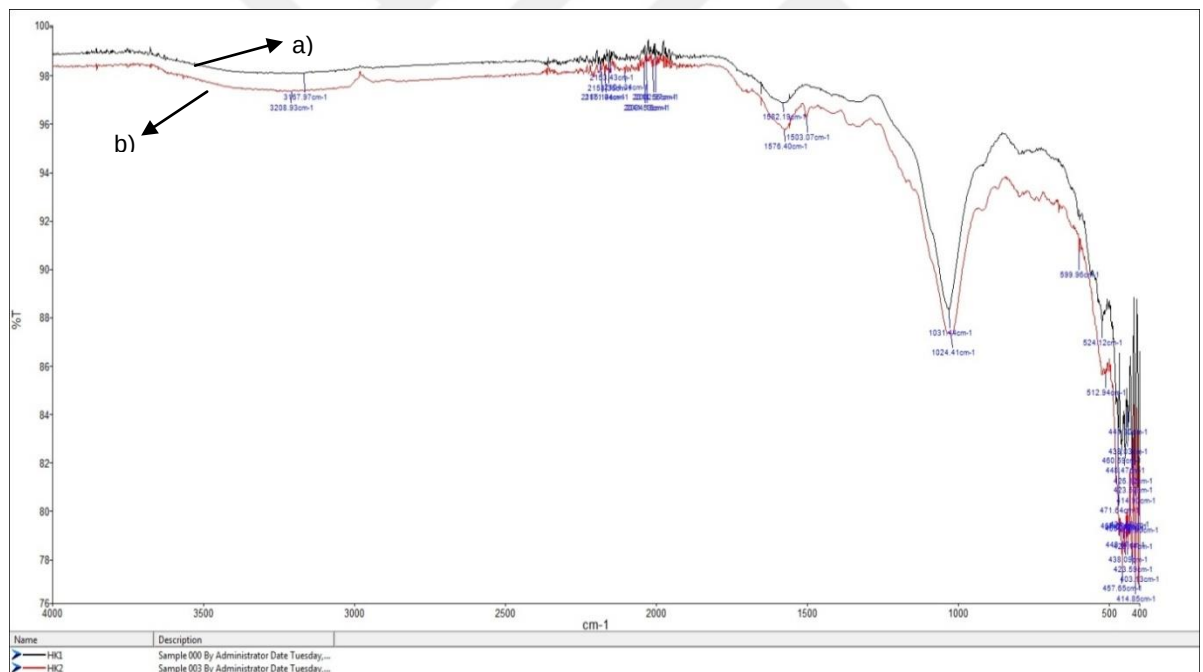
Şekil 4.26. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) CuONPs'in FT-IR spektrumları



Şekil 4.27. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-CuO nanokompozitinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.28. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) HA-CuO nanokompozitinin FT-IR spektrumları

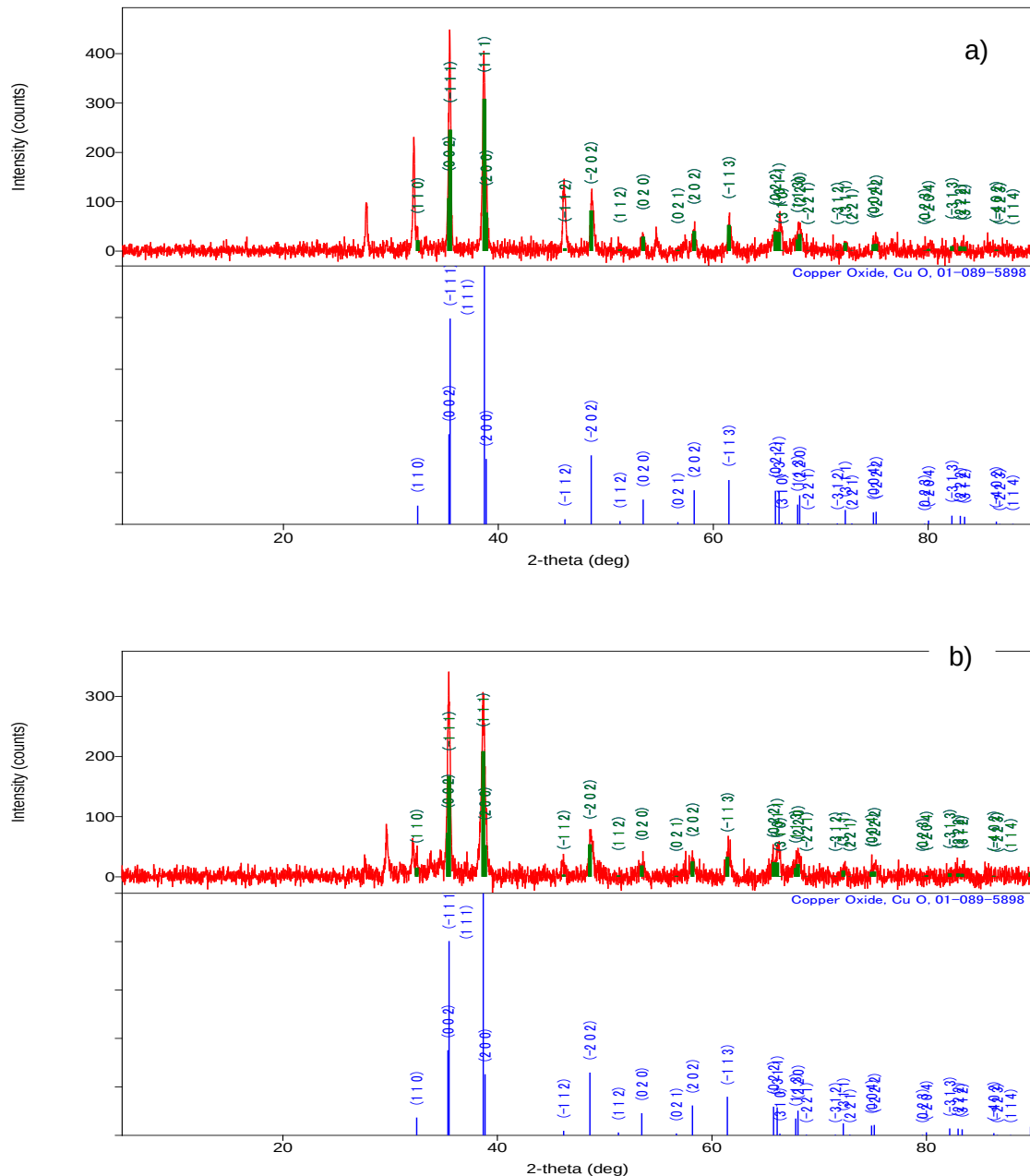


Şekil 4.29 Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-HA-CuO nanokompozitinin FT-IR spektrumları

4.5.4. Adsorbentlerin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası XRD Analizleri

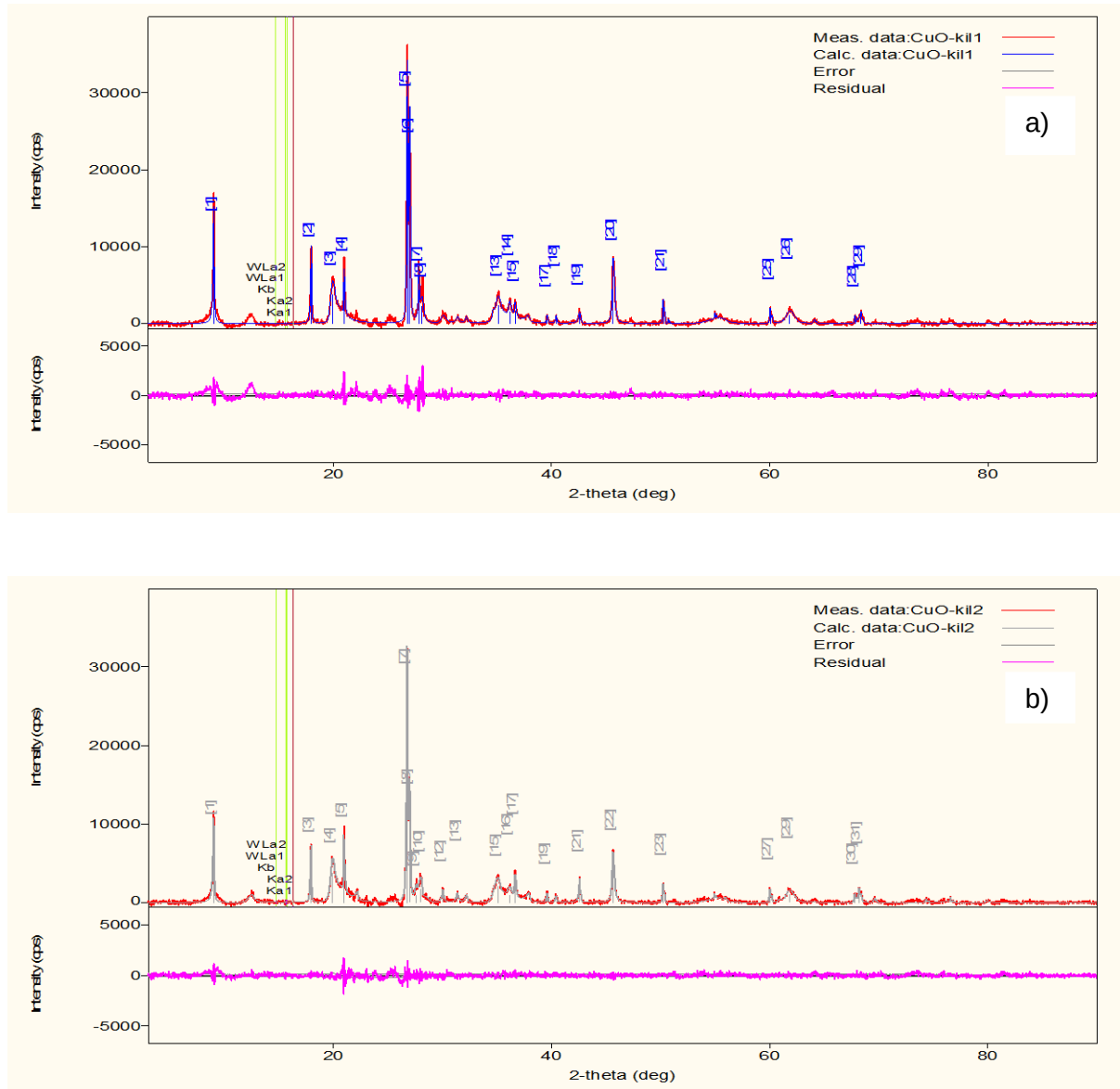
TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda kullanılan CuONPs, Kil-CuO, HA-CuO ve Kil-HA-CuO nanokompozitlerin, kristal yapı ve fazlarını belirlemek için yapılan XRD (X Işını Difraktometresi) analizi spektrumları Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de sunulmuş; tüm veriler 2θ değerinin $10-70^\circ$ aralığında elde edilmiştir.

Şekil 4.30'da, CuONPs'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD analizinde; (0 0 2), (1 1 1), (0 2 0), (2 0 2), (1 1 3) ve (0 0 4) kristal düzlemlerine karşılık gelen 35.46°, 38.63°, 53.50°, 58.20°, 66.11°, 68.30° ve 75.24° değerlerinde pikler elde edilmiştir [120]. Ayrıca, CuONPs'in adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD spektrumları arasında önemli bir fark olmadığı da görülebilmektedir. Bu durum, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda, adsorpsiyondan sonra adsorbentin kristal yapısının değişmediğinin ve fiziksel adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir.



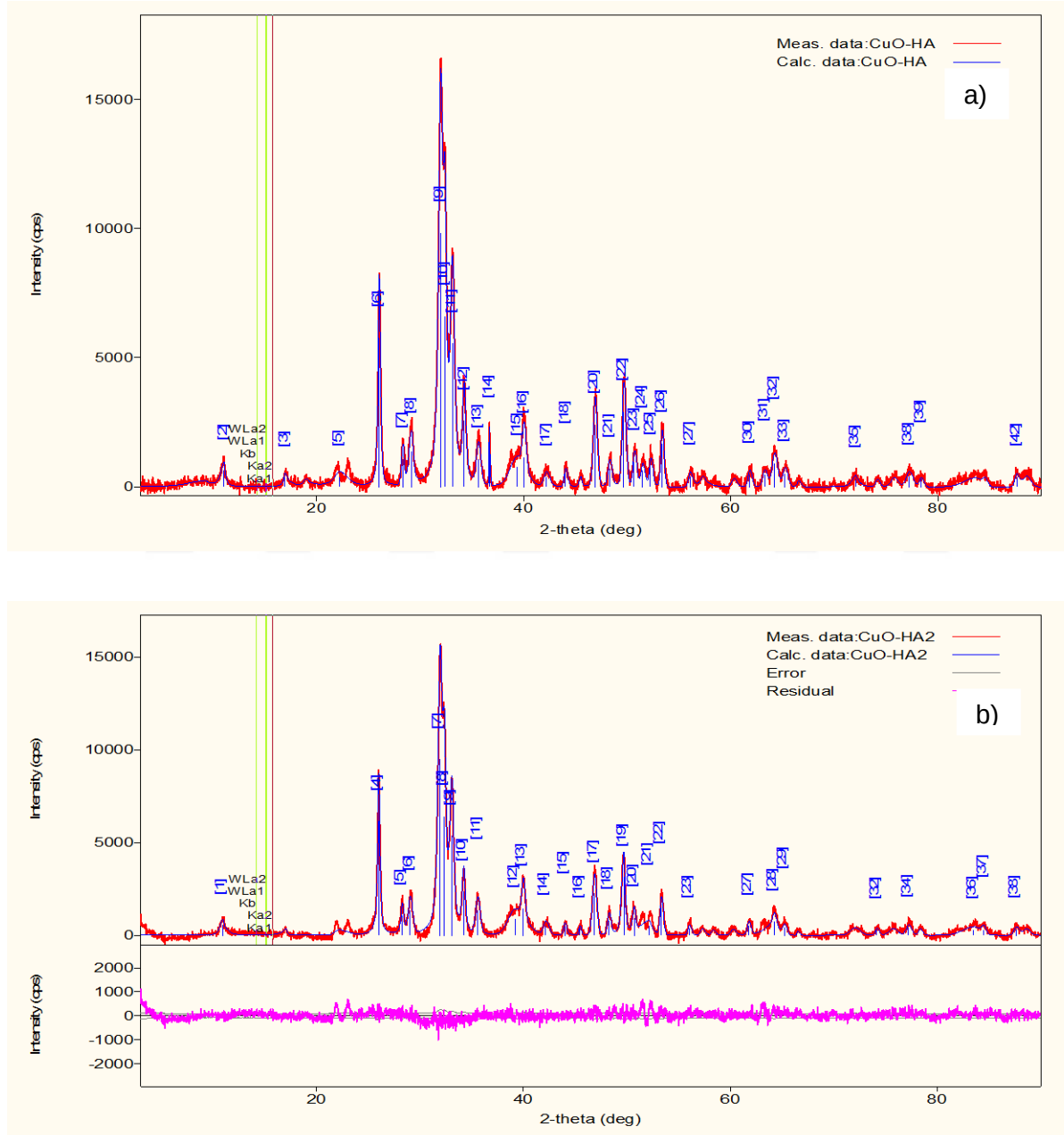
Şekil 4.30. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) CuONPs'in XRD analizi

Şekil 4.31’de Kil-CuO nanokompozitine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD spektrumu incelendiğinde; $2\theta=35.10$, 55.41 , 64.81 ve 68.33° ’deki piklerin CuO’e ait olduğu; bunların dışında kalan bütün 2θ değerlerinde kilde bulunan silisyum oksit (SiO_2) ve bentonit minerallerine ait pikler gözlenmiştir. Kil-CuO nanokompozitinin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD spektrumları arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Sadece, adsorbentin adsorpsiyon sonrasında elde edilen bazı XRD piklerinin, adsorpsiyon öncesinde elde edilen XRD piklerinden biraz daha yüksektir. Bu durum, adsorpsiyondan sonra adsorbentin kristal yapısının değişmediğinin ve boyar madde yüklenmiş adsorbentin yığın fazda herhangi bir faz değişikliğine neden olmadığının bir göstergesidir.



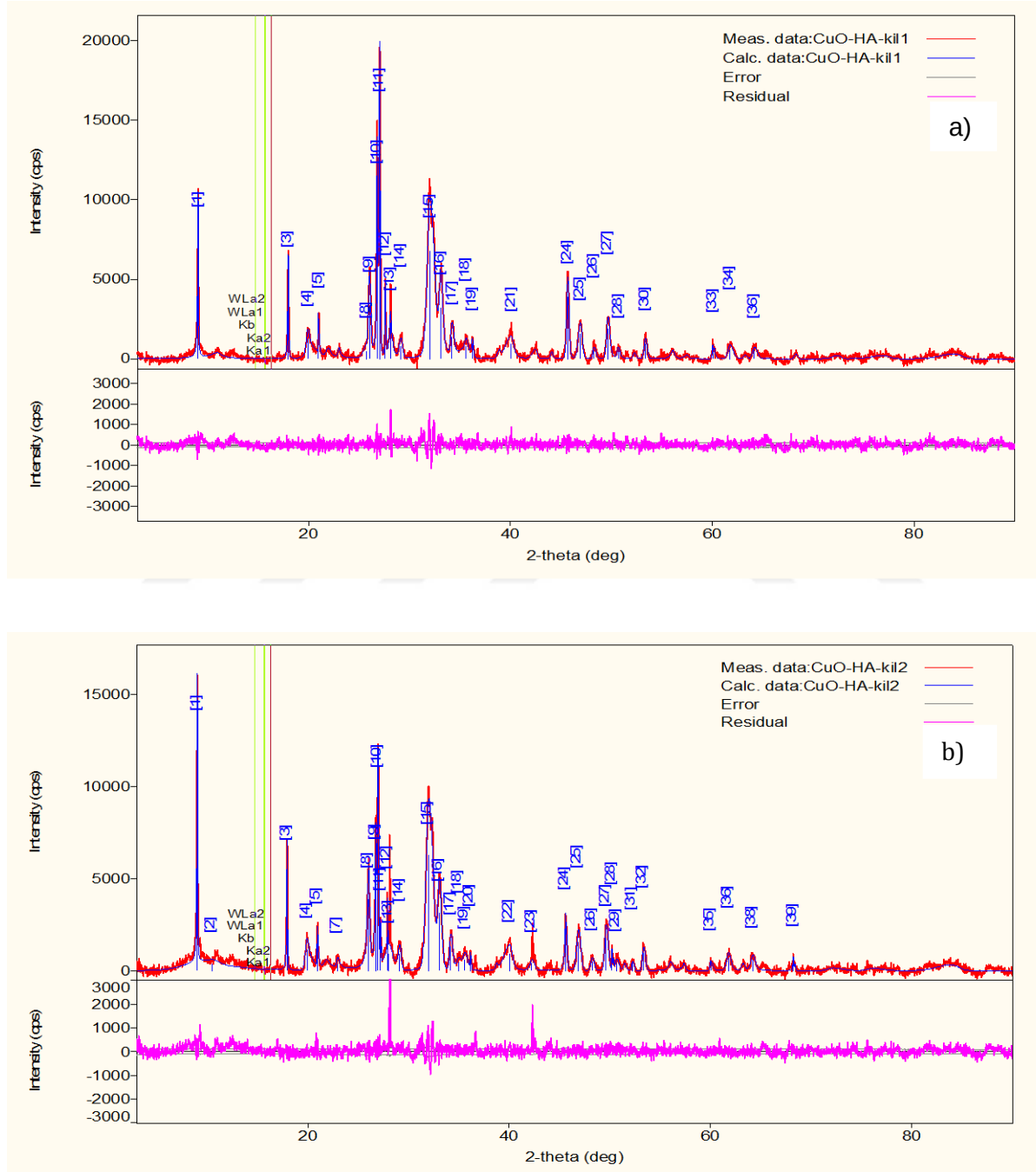
Şekil 4.31. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-CuO nanokompozitinin XRD analizi

Şekil 4.32’de HA-CuO nanokompozitine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD spektrumu incelendiğinde; $2\theta=32.36, 39.39, 50.65, 51.44, 53.32, 61, 80^\circ$ ’de CuO’ye ait pikler; bunların dışında diğer tüm 2θ değerlerinde hidroksiapatit pikleri gözlenmiştir. HA-CuO nanokompozitinin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD spektrumları arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyondan sonra adsorbentin kristal yapısının değişmediğinin ve boyar madde yüklenmiş adsorbentin yığın fazda herhangi bir faz değişikliğine neden olmadığının bir göstergesidir.



Şekil 4.32. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) HA-CuO nanokompozitinin XRD analizi

Şekil 4.33'de, Kil-HA-CuO nanokompozitine ait adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD spektrumu incelendiğinde; $2\theta=68.26^\circ$ 'deki pikin CuO'ye, $2\theta=9.07^\circ$ ve 20.958° 'deki piklerin kil mineralinden kaynaklanan bentonit ve mikroklin (potasyum feldspat) piklerine ait olduğu gözlenmiştir. Kil-HA-CuO nanokompozitinin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında elde edilen XRD spektrumları arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyondan sonra adsorbentin kristal yapısının değişmediğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.33. Adsorpsiyon öncesi (a) ve adsorpsiyon sonrası (b) Kil-HA-CuO nanokompozitinin XRD analizi

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Akdeniz Bölgesi'nde yetişen Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü ile bakır oksit nanopartikülleri (CuONPs), Kil-CuO nanokompozitleri, Hidroksiapatit (HA) -CuO nanokompozitleri, Kil-Hidroksiapatit(HA)-CuO nanokompozitlerinin yeşil sentezi gerçekleştirilmiş; en yüksek boyar madde adsorplama kapasitesine sahip olan nanopartikülün TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorbent özellikleri araştırılmıştır.

CuONPs, Kil-CuO, HA-CuO ve Kil-HA-CuO nanokompozitlerin, TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda pH 7.0-8.0, sıcaklık 25 °C, başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L, adsorbent derişimi 1.0 g/L deney koşullarında adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmış; adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmış ve en yüksek adsorplama kapasitesine CuONPs nanopartiküllerinin sahip olduğu belirlenmiştir. Tez çalışmasına en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip CuONPs nanopartikülleri ile TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonu çalışmaları ile devam edilmiş; CuONPs' in adsorbent özellikleri belirlenmiştir.

Akdeniz Bölgesi'nde yetişen Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü ile yeşil sentezlenen bakır oksit nanopartiküllerin (CuONPs), TB AGLF boyar maddesine adsorpsiyonu çalışmasında, başlangıç pH'ı, sıcaklık, adsorbent derişimi ve başlangıç boyar madde derişimi gibi ortam koşullarının etkisi araştırılmış; adsorpsiyon dengesi modellenmiş, adsorpsiyon kinetiği belirlenmiş, adsorpsiyona kütle transferinin etkisi araştırılmış, sentezlenen CuONPs'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda optimum koşullar; 7.0-8.0 başlangıç pH'ı, 25 °C sıcaklık, 1.0 g/L adsorbent derişimi ve 2000 mg/L başlangıç boyar madde derişimi olarak belirlenmiştir.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış; elde edilen verilerin en yüksek R² değerleri sergileyen Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlemlenmiş; TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyon proseslerinin tek tabaka adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürüdüğü sonucuna varılmıştır.

Langmuir izoterm modeline göre; sıcaklık 25 °C'den 55 °C'ye arttırıldığında, CuONPs'in TB AGLF boyar maddesinin tek tabaka adsorplama kapasitesinde bir azalma meydana gelmiş ve en yüksek tek tabaka adsorplama kapasitesinin 25 °C sıcaklıkta 3225.8 mg/g olduğu belirlenmiştir.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonu kinetiğinin; yüksek regresyon katsayılarının yanı sıra hesaplanan teorik birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarları ile deneysel birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan TB AGLF miktarlarının da

birbirini desteklemesi adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Ayrıca proseste iç ve dış kütle aktarım etkilerini belirlemek amacıyla Weber-Morris ve Boyd tanecik modelleri uygulanmış; TB AGLF boyar maddesinin gideriminde hem iç hem de dış difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs ve Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozitlerine adsorpsiyonunda kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM; adsorbentlerin içerdiği elementlerin belirlenmesi amacıyla EDX; fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR; kristal yapı ve fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.

SEM görüntülerine göre; adsorpsiyon öncesi gözenekli yüzeye sahip olan CuONPs, Kil-CuO nanokompozit, HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozit adsorbentlerin adsorpsiyon sonrasında gözeneklerin boyar madde ile dolduğu gözlemlenmiştir. CuONPs'in küresel morfolojide ve homojen bir dağılım gösterirken; HA-CuO nanokompozit ve Kil-HA-CuO nanokompozitinde kümelenmeler ve topaklanmaların olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü kullanılarak biyosentezlenen CuONPs' in ortalama partikül boyutunun 40 ile 60 nm arasında değiştiği SEM görüntülerinden gözlemlenmiştir.

Elementel analiz (EDX) sonuçlarına göre; adsorpsiyon öncesi CuONPs'in C, O, Cu, Cl, Fe ve Mg bileşenlerini; Kil-CuO nanokompozitinin Cu, O, Al ve Si bileşenlerini; HA-CuO nanokompozitinin Cu, O, Ca ve P bileşenlerini; Kil-HA-CuO nanokompozitinin Cu, O, Al, Si, Ca ve P bileşenlerini içerdiği gözlemlenmiştir. TB AGLF boyar maddesinin molekül yapısında bulunan S, N, Na bileşenlerinin adsorpsiyon sonrası CuONPs, Kil-CuO, HA-CuO ve Kil-HA-CuO nanokompozitinde gözlenmesi, TB AGLF'nin bu adsorbentlere adsorplandığının bir göstergesidir.

Sonuç olarak, CuONPs'in sulu çözeltilerden TB AGLF boyar maddesinin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılabileceği ve Langmuirizoterm eğrisinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine bakıldığında, kullanılan adsorbentin etkin ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Ayrıca, literatürde bitki özütü kullanılarak sentezlenen CuONPs'in adsorpsiyon çalışmaları mevcut çalışmayla kıyaslandığında, Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü kullanılarak biyosentezlenen CuONPs' in yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs' e adsorpsiyonu kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu prosesin bir tekstil endüstrisi atık suyu arıtım tesisinin kurulup işletilmesine rehber olabilmesi açısından, TB AGLF boyar maddesinin CuONPs' e adsorpsiyonu çalışmaları sürekli sistemde gerçekleştirilmesi araştırılabilir.

TB AGLF boyar maddesinin CuONPs'e adsorpsiyonunda daha iyi bir arıtım verimi sağlanabilmesi amacıyla, herbiri bir denge kademesi olan ardarda seri olarak bağlanmış birden fazla kesikli kap içeren arıtım prosesi önerilebilir.

Sentezlenen CuONP'in adsorbent özelliği dışında antibakteriyel, antimikrobiyal ve kataliz gibi özellikleri araştırılabilir.

Ayrıca Akdeniz Bölgesi'nde yetişen farklı bitki özütleri ile bakır, gümüş, nikel, çinko vb. gibi farklı metal oksit nanopartiküller sentezlenerek; atık sulardan farklı boyar maddelerin gideriminde kullanılması üzerine çalışmalar yapılabilir.

.



KAYNAKLAR

- [1]. Kaykıoğlu, G., Debik, E., "Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes", Journal of Engineering and Natural Sciences, Review Paper, 2006.
- [2]. Özer, A., Akkaya, G. and Turabik M., "The removal of Acid Red 274 from wastewater: Combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*", Dyes and Pigments, 2006,(71): 83-89.
- [3]. Galána, J. Rodríguez A. Gómez J.M., Allenb S.J., Walker G.M., "Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon", Chemical Engineering Journal 2013, (219), 62–68.
- [4]. Karakoç, V., "Arsenic Removal From Environmental Waters With Arsenic Imprinted Nanoparticles", Hacettepe Üniversitesi , , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 2013.
- [5]. Banerjee S., Dubey S., Gautam R. K., M.C. Chattopadhyay, Sharma Y.C., "Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions", Arabian Journal of Chemistry 2016.
- [6]. D.K. Singh, D.K. Verma, Y. Singh and S.H. Hasan, "Preparation of CuO nanoparticles using Tamarindus indica pulp extract for removal of As(III): Optimization of adsorption process by ANN-GA", Journal of Environmental Chemical Engineering 2017, (5), 1302–1318
- [7]. R. Sivaraj, Pattanathu K.S.M. Rahman, P. Rajiv, S. Narendhran and R. Venkatesh, "Biosynthesis and characterization of Acalypha indica mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity", Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2014, (129) 255–258.
- [8]. Prabu HJ, Johnson I, Plant-mediated biosynthesis and characterization of silver nanoparticles by leaf extracts of *Tragia involucrata*, *Cymbopogon citronella*, *Salonum verbascifolium* and *Tylophora ovata*, Karbala International Journal of Modern Science 2015, (1), 237-246.
- [9]. P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. Maspoch, R. Ameloot, J.D. Evans, C.J. Doonan, "Application of metallic and metal oxide nanoparticles @MOFs ", Coordin. Chem. Rev. 2016, (307), 237–254.
- [10]. M. Maruthupandy, Y. Zuo, J.S. Chen, J.M. Song, H.L. Niu, C.J. Mao, S.Y. Zhang, Y.H. Shen, "Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications", Applied Surface Science 2017, (397), 167–174
- [11]. Salem MA., Elsharkawy, RG, Hablas MF, Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, European Polymer Journal 2016, (75), 577–590
- [12]. Tektaş, O., "Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Cu(II) Adsorpsiyonunda Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2011.
- [13]. Erkut, E., "Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.
- [14]. Şen, T.C., "Nikelalüminat (NiO/Al₂O₃) Nanopartiküllerinin Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
- [15]. Koçyiğit, H., "Sulardaki Kadmium Kirliliğinin Dolgu Kolonlarda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1999.
- [16]. Yalçın, H., Gürü, M. 2002. Su Teknolojisi. Palme Yayıncılık, 9, 372, Ankara, TÜRKİYE.
- [17]. Bulut, Y., "Çeşitli Bitkisel Atıklar Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiği ve Dengesinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2003.
- [18]. Akkaya, G. "Supranol Red 3BW (acid red 274) Boyasının *Dicranella Varia*'ya Biyosorpsiyonuna Ortam Koşullarının Etkisinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2005.
- [19]. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, 31 Aralık 2004, Sayı: 25687
- [20]. Şen, T.C., "Nikelalüminat (NiO/Al₂O₃) Nanopartiküllerinin Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
- [21]. Durmaz, E., "Su Kalitesinin Belirlenmesinde Uzman Sistem Yaklaşımı", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2009.

- [22]. Öztürk, İ., “Anaerobik Biyoteknoloji Ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları”, Su Vakfı Yayınları, 1999; 320 s.
- [23]. Çınar, Ö., Çevre kirliliği ve kontrolü, Nobel yayın dağıtım A.Ş., 2002; 201 s.
- [24]. Uysal, R., “Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyarmaddesinin Giderimi için Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [25]. Alpaslan, M.N., Dölgen, D., İşgenç, M.F. ve Kınay, H.İ., “Atık su arıtma tesislerinin tasarım ve proje kontrol esasları”, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayını, İzmir, 2004.
- [26]. Bozkan, H., “Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [27]. Yılmaz, N., “Doğal Kil Minareli Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2007.
- [28]. Wu, J., ve Wang, T., Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, Water Research 2001, 35(4), 1093-1099.
- [29]. Uçar, B., “Tekstil Atık Sularındaki Reaktif Boyaların Farklı Katı Atıklar Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- [30]. Başer, İ. ve İnancı, Y., “Boyarmadde Kimyası”, Marmara Üniversitesi Yayınları, 1990; 482, 216 s.
- [31]. Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E. Genel organik kimya, 4.Baskı, Ankara Üniversitesi Basımevi, 2001; 835 s., Ankara.
- [32]. Demirege, S., “Mantar Üretimi Atıklarıyla Atık sulardan Boyar Madde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2013.
- [33]. Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, Wat. Res. 2000, 34, 3, 927-935.
- [34]. Demirbas, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials, 167, 1-9, (2009).
- [35]. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Adv. Colloid Interfac. 2014, 209, 172-184.
- [36]. Üçgöl, İ., İskender, K. A., “Tekstil endüstrisi atık suyunun renk giderimi için elektrokoagülasyon yöntemi uygulaması”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yekarum e-Dergi 2013, Cilt 2, Sayı 1, 1-12..
- [37]. Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atık su Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü, Türkiye.
- [38]. Kocabıyık, B., “Atık Biyomateryallerden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [39]. Sülkü, A., Kocaoba, S., “Atıksulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [40]. Kule, L., “Elma Ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit yeşilinin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2014.
- [41]. Slokar, Y. M., Ve Marechal, A.M.L., Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments 1998, 37(4), 335-356.
- [42]. Şengül, F., Küçükgül, E. Adsorpsiyon. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler (2. Baskı). Dokuz Eylül Üniv. Müh.-Mim. Fak.Yayınları, 1990 No : 153, izmir.
- [43]. Machenbach, I., Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, Membrane Technology 1998, 96, 7-11.
- [44]. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, Bioresource Technology 2001, 77, 247- 255.
- [45]. Hosono M., Arai M., Yamamoto I., Shimizu K. and Sugiyama M., “Decoloration and Degradation of Azo Dye in Aqueous Solution of SuperSaturated with Oxygen by Irradiation of High-Energy Electron Beams”, Applied Radiation and Isotopes 1993, 44: 1199-1203.

- [46]. Choy,K.,K.,H.,Mukey,G.,Porter,J.,F., “Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon”, Resources, Conservation and Recycling 1999, 27: 57–71.
- [47]. Weber J. R. Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wiley Interscience 1972, 640p., USA.
- [48]. Akkaya, G., “Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için ÇeÇitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi”, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2012.
- [49]. Elmas,A., Saygılı, G.,N., “Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
- [50]. Karaca, D.,Balkaya,N., “Atıksudan Bazık Boyar Madde Astrazon Blue Fgri Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [51]. Kaya, D., “Düzlemsel Homotetik Hareketler Altında Sudaki Organik Boyar Maddelerin Polimerik Reçineler Üzerine Kesikli Ve Sürekli Sistemden Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.
- [52]. Karaçetin, G., “Fındık Çotanağından Çinko klorür ile Hazırlanan Aktif Karbon ile Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2011.
- [53]. Güneş, S., “Portakal (*Citrus Sinensis* L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2016.
- [54]. Sarıkaya, Y., Fizikokimya. Gazi Kitabevi, 2. baskı, 1997; Ankara.
- [55]. Atkins, P.W., Physical Chemistry, Bilim Yayıncılık, 005; 857-860, Ankara.
- [56]. Raposo,F., De La Rubia, M.A., Borja, R., Methylene Blue Number As Useful İndicator To Evaluate The Adsorptive Capacity Of Granular Activated Carbon İn Batch Mode: Influence Of Adsorbate/Adsorbent Mass Ratio And Particle Size, Journal Of Hazardous Materials 2009, 165, 291-299.
- [57]. Özer, D., Gülbeyi, D., Ozer, A., Methylene Blue Adsorption From Aqueous Solution By Dehydrated Peanut Hull, Journal Of Hazardous Materials 2007, 141, 171-179.
- [58]. R. Guadalupe, H.E Reynel-Avila, A. Bonilla-Petriciolet, I. Cano-Rodríguez, C. Velasco-Santos, and A.L. Martínez-Hernández.,Recycling poultry feathers for Pb removal from wastewater: kinetic and equilibrium studies. Proceedings of World Academy Of Science, Engineering And Technology 2008,Volume 30 elmas a. İtu.
- [59]. Karakuş, S., “Farklı Boyar Maddelerin Özel Hazırlanmış Adsorbanlar Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin ve Termodinamiğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [60]. Doğan, M., Alkan, M., “Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite”, Journal of Colloid and Interface Science 2003, 267, 32–41.
- [61]. Özer A., Akkaya G., Turabik M., “The biosorption of Acid Red 337 and Acid 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption”, Chemical Engineering Journal 2005, 112 ,181–190.
- [62]. Uzunoğlu, D., “Levrek Balığı (*Dicentrarchus labrax*) Pulu ve Ticari Hidroksiapatit ile Acid Blue 121 Boyar maddesinin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2014.
- [63]. Özer A., “Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid- treated wheat bran”, Journal of Hazardous Materials 2006, 141 (2007) 753–761.
- [64]. Ho, Y.S., Wang, C.C., “Pseudo-Ishotherms For The Sorption Of Cadmium Ions Onto Tree Fern”. Process Biochem. 2004, 39:759-763.
- [65]. Şahan, A., “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [66]. Çulcu,L.,Müftüoğlu,A.,E., “Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Asit Mavisi 62 Boyar Maddesinin Çapraz Bağlı Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2015.

- [67]. Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., “Zeolitler ve Kullanım Alanları”, Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi 2012, 2(1): 63-68.
- [68]. Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A., “Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto BTMA- bentonite”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2005, 266: 73 81.
- [69]. Poon, L., Wilson, L.D., Headly, J.V., “Chitosan-Glutaraldehyde Copolymers And Their Sorption Properties”, Carbohydrate Polymers 2014, 109: 92– 101.
- [70]. Zeng, X., Ruckenstein, E., “Supported Chitosan-Dye Affinity Membranes and Their Protein Adsorption”, Journal of Membrane Science 1996, 117:271-278.
- [71]. Zeng,X., Ruckenstein, “Albumin Separation with Cibacron Blue Carrying Macroporous Chitosan and Chitin Affinity Membranes, Journal of Membrane Science 1998, 142: 13-26.
- [73]. Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., Magnetic nanoand microparticles for metal removal and environmental applications: a review, Comptes Rendus Chimie 2005, 8, 963–970.
- [74]. Biçer,M., Şişman, İ., “ Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.
- [75]. Reetz, M. T.; Helbig, W., “Size-Selective Synthesis Of Nanostructured Transition-Metal Clusters”, J. Am. Chem. Soc. 1994; 116, P.7401-7402.
- [76]. Yıldız N., “Gümüş nanopartiküllerinin liken özü ile biyosentezi”, Ankara Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje No:10Ö4343004) , Proje Raporu, Ankara ,2011.
- [77]. Petit, C., Jain, T.K., Billoudet, F., Pileni, M.P., “Oil-In Water Micellar Solution Used To Synthesize Cds Particles”, Langmuir 1994, 10, P.44464450.
- [78]. Sato, H., Hirai, T., Komasa, I., “Mechanism Of Formation Of Composite Cds-Zns Ultrafine Particles”, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, P.24932498.
- [79]. Tanrı, J., Duxin, N., Petit, C., Veillet, P., Pileni, M.P., “Synthesis Of Nanosize Metallic And Alloyed Particles”, Colloid. Polym. Sci. 1995, 273, p.886-892.,
- [80]. Li, C., Yamai, I., Murase, Y., Kato, E. “Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions”. J. Am. Ceram. Soc. 1989, 72, 1479–1480,
- [81]. Sarıbuğa,S., Öztürk, B., “Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014.
- [82]. Prasad, C., Yuvaraja, G., Venkateswarlu, P., “Biogenic synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using Pisum sativum peels extract and its effect on magnetic and Methyl orange dye degradation studies”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2017, 424, 376–381
- [83]. Pandian, C., J., Palanivel, R., Dhananasekaran, S., “Green synthesis of nickel nanoparticles using Ocimum sanctum and their application in dye and pollutant adsorption”, Chinese Journal of Chemical Engineering 2015, 23 1307–1315.
- [84]. Luo, F., Yanga, D., Chena, Z., Megharaj, M., Naidua, R., “The mechanism for degrading Orange II based on adsorption and reduction by ion-based nanoparticles synthesized by grape leaf extract”, Journal of Hazardous Materials 2015, 296, 37–45.
- [85]. Wang, Z., Yu, C., Fang, C., Mallavarapu, M., “Dye removal using iron–polyphenol complex nanoparticles synthesized by plant leaves” Environmental Technology & Innovation 1–2 2014, 29–34.
- [86]. Gandhi, P., Prasad, K.S., “Selvaraj, K., Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution”, Applied Surface Science 2014, 317, 1052–1059.
- [87]. Shakoor, S., Nasar, A., “ Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2016, 66, 154–163.
- [88]. Mushtaq, M., Bhatti, H., N., Iqbal, M., Noreen, S., “Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copperadsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies”, Journal of Environmental Management 2016, 176, 21-33.
- [89]. Setiabudi, H.D., R. Jusoh, S.F.R.M. Suhaimi, S.F. Masrur, “Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2016, 6, 363–370.

- [90]. Dubey S. P., Lahtinen M., Sillanpää M., “ Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles”, *Process Biochemistry* 2010, 45, 1065-1071.
- [91]. Kushwaha, A.K., Neha Gupta, M.C. Chattopadhyaya “Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*”, *Journal of Saudi Chemical Society* 2014,18, 200–207.
- [92]. Abbassi, R., Asheesh Kumar Yadav, NareshKumar, Shan Huang, PeterR.Jaffe, “Modeling and optimization of dye removal using green clay supported iron nano-particles”, *Ecological Engineering* 2013, 61, 366–370.
- [93]. Sivaraj, R., Pattanathu K.S.M. Rahman, P. Rajiv, Hasna Abdul Salam, R. Venckatesh, “Biogenic copper oxide nanoparticles synthesis using *Tabernaemontana divaricate* leaf extract and its antibacterial activity against urinary tract pathogen”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014,133, 178–181.
- [94]. Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K.S., Ravikumar, V., “Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 121, 746–750.
- [95]. Sivaraj, R., Pattanathu K.S.M. Rahman, Rajiv, P., Narendhran, S., Venckatesh, R., “Biosynthesis and characterization of *Acalypha indica* mediated copper oxide nanoparticles and evaluation of its antimicrobial and anticancer activity”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014,129, 255–258.
- [96]. Sankar, R., Maheswari, R., Karthik, S., Shivashangari, K.S., Ravikumar, V., “Anticancer activity of *Ficus religiosa* engineered copper oxide nanoparticles”, *Materials Science and Engineering* 2014, 44, 234–239
- [97]. Sharma, J.K., Akhtar, M.S., Ameen, S., Srivastava, P., Singh, G., “Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications”, *Journal of Alloys and Compounds* 2015, 632,321–325.
- [98]. Nasrollahzadeh, M., Mahamb, M., Sajadi, S.M., “Green synthesis of CuO nanoparticles by aqueous extract of *Gundelia tournefortii* and evaluation of their catalytic activity for the synthesis of N-monosubstituted ureas and reduction of 4-nitrophenol”, *Journal of Colloid and Interface Science* 2015, 455, 245–253.
- [99]. Singh, D., K., Verma, D, K., Singh, Y., Hasan, S., H., “Preparation of CuO nanoparticles using *Tamarindus indica* pulp extract for removal of As(III): Optimization of adsorption process by ANN-GA”, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017,5, 1302–1318.
- [100]. Banerjee J, Narendhirakannan R., “Biosynthesis of silver nanoparticles from *Syzygium cumini* (L.) seed extract and evaluation of their in vitro antioxidant activities”, *Dig J Nanomater Biostruct* 2011; 6:961–8.
- [101]. Nagajyothi P, Lee K. Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using *Dioscorea batatas* rhizome extract and evaluation of their antimicrobial activities, *J Nanomater* 2011, [article 573429].
- [102]. Baskaralingam V, Sargunar CG, Lin YC, Chen JC., “Green synthesis of silver nanoparticles through *Calotropis gigantea* leaf extracts and evaluation of antibacterial activity against *Vibrio alginolyticus*.”, *Nanotechnol Dev* 2012;2:3.
- [103]. Tahir,K., Nazir, S., Li, B., Khan, A., Khan, Z., Ahmad, A., Khan, F., “ An efficient photocatalytic activity of green synthesized silver nanoparticles using *Salvadora persica* stem extract”, *Separation and Purification Technology* 2015, 150 ,316–324.
- [104]. Elemike, E.E., Onwudiwe, D.C., Mkhize, Z., “ Eco-friendly synthesis of AgNPs using *Verbascum thapsus* extract and its photocatalytic activity”, *Materials Letters* 2016,185, 452–455.
- [105]. Khodadadi, B., Bordbar, M., Nasrollahzadeh, M., “*Achillea millefolium* L. extract mediated green synthesis of waste peach kernel shell supported silver nanoparticles: Application of the nanoparticles for catalytic reduction of a variety of dyes in water”, *Journal of Colloid and Interface Science* 2017, 493, 85–89.
- [106]. Prasad, C., Sreenivasulu, K., Gangadhara, S., Venkateswarlu, P., “Bio inspired green synthesis of Ni/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using *Moringa oleifera* leaves extract: A

magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution", *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 700, 252-258.

[107]. Maruthupandy, M., Zuo, Y., Jing-Shuai Chen, Ji-Ming Song, He-Lin Niu, Chang-Jie Mao, Sheng-Yi Zhang, Yu-Hua Shen, "Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications", *Applied Surface Science* 2017, 397, 167-174.

[108]. Gunalan, S., Sivaraj, R., Venckatesh, R., "Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: Optical properties", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2012, 97, 1140-1144.

[109]. Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V., K., Mashhadi, S., Ghasemi, M., "Kinetics and thermodynamics of Malachite Green dye removal from aqueous phase using iron nanoparticles loaded on ash", *Journal of Molecular Liquids* 2016, 223, 1340-1347.

[110]. Zhang, F., Chena, X., Wu, F., Ji, Y., "High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2016, 509, 474-483.

[111]. K. V., Kumaran, A., "Removal of methylene blue by mango seed kernel powder", *Biochemical Engineering Journal* 2005, 27(1), 83-93.

[112]. Abak, H., "Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon Ve Adsorpsiyon Kinetiği", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkesir, 2008.

[113]. Yavari, S., Mahmudib, N.M., Teymouri, P., Shahmoradi, B., Maleki, A., "Cobalt ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and anionic dye removal capability", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016, 59, 320-329.

[114]. Kataria, N., Garg, V.K., Jain, M., Kadirvelu, K., "Preparation, characterization and potential use of flower shaped Zinc oxide nanoparticles (ZON) for the adsorption of Victoria Blue B dye from aqueous solution", *Advanced Powder Technology* 2016, 27, 1180-1188.

[115]. Mohan, S., Singh, Y., Verma, D.K., Hasan, S.H., "Synthesis of CuO nanoparticles through green route using Citrus limon juice and its application as nanosorbent for Cr(VI) remediation: Process optimization with RSM and ANN-GA based model", *Process Safety and Environmental Protection* 2015, 96, 156-166.

[116]. Sharma, J.K., Akhtar, M.S., Ameen, S., Srivastava, P., Singh, G., "Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of Calotropis gigantea and its dye-sensitized solar cells applications", *Journal of Alloys and Compounds* 2015, 632, 321-325.

[117]. Wei, Y., Fang, Z., Zhenga, L., Tsangb, E.P., "Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of Eichhornia crassipes and its mechanism in the hexavalent chromium removal", *Applied Surface Science* 2017, 399, 322-329.

[118]. Khodadadi, B., Bordbar, M., Nasrollahzadeh, M., "Green synthesis of Pd nanoparticles at Apricot kernel shell substrate using Salvia hydrangea extract: Catalytic activity for reduction of organic dyes", *Journal of Colloid and Interface Science* 2017, 490, 1-10.

[119]. Prasad, C., Sreenivasulu, K., Gangadhara, S., Venkateswarlu, P., "Bio inspired green synthesis of Ni/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using Moringa oleifera leaves extract: A magnetically recoverable catalyst for organic dye degradation in aqueous solution", *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 700, 252-258.

[120]. Gunalan, S., Sivaraj, R., Venckatesh, R., "Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: Optical properties", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2012, 97, 1140-1144.

[121]. Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K.S., Ravikumar, V., "Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 121, 746-750.

[122]. Singh, D., K., Verma, D., Singh, Y., Hasan, S., H., "Preparation of CuO nanoparticles using Tamarindus indica pulp extract for removal of As(III): Optimization of adsorption process by ANN-GA", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017, 5, 1302-1318.

- [123]. Banifatemi, S.S., Mohammadifard, H., Amiri, M.C., "A novel method to synthesize copper oxide nanoparticles by using colloidal gas aphrons", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2016, 497, 35–40.
- [124]. Zahra Issaabadi, Mahmoud Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi Green synthesis of the copper nanoparticles supported on bentonite and investigation of its catalytic activity, *Journal of Cleaner Production* 2017, 142, 3584-3591.
- [125]. Mojgan Ghanbari, Mehdi Bazarganipour, Masoud Salavati-Niasari Photodegradation and removal of organic dyes using cui nanostructures, green synthesis and characterization, *Separation and Purification Technology* 2017, 173, 27–36.
- [126]. Azzam, E.M.S., Eshaqa, G., Rabie, A.M., Bakr, A.A., Abd-Elaal, A.A., El Metwally, A.E., Tawfik, S.M., "Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu (II) from aqueous solution", *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, 89, 507–517.
- [127]. Maleki, S., Karimi-Jashn, A., "Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni(II) removal", *Applied Clay Science* 2017, 137, 213–224
- [128]. Liu, H., Chen, W., Liu, C., Liu, Y., Dong, C., "Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine", *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, 194, 72–78.
- [129]. Kar, S., Kaur, T., Thirugnanam, A., "Microwave-assisted synthesis of porous chitosan-modified montmorillonite-hydroxyapatite composite scaffolds", *International Journal of Biological Macromolecules* 2016, 82, 628–636.
- [130]. Fernando, M.S., Rohini M. de Silva*, K.M. Nalin de Silva, "Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions", *Applied Surface Science* 2015, 351, 95–103.
- [131]. Cengiz, B., "Hidroksiapatit Nanoparçacıklarının Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [132]. Hasret, E., "Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu Ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.
- [133]. Akkaya, G., "Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi", Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2012.
- [134]. Kluczka, J., Korolewicz, T., Zołotajkin, M., Simka, W., Raczek, M., "A new adsorbent for boron removal from aqueous solutions", *Environmental technology* 2013, 34(11), 1369-1376.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Müjde HOCAOĞLU

Doğum Tarihi :28.05.1991

E-mail :hocaoglumujde@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Mühendisliği	Cumhuriyet Üniversitesi	2010-2014
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2014-2017

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. HOCAOĞLU M., ve ÖZER A., “Yeni Dünya (*Eriobotrya japonica*)Yaprağı Özütü ile Bakır Oksit Nanopartikül (CuONPs) Biyosentezi, Karakterizasyonu ve Adsorbent Özelliklerinin Belirlenmesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir İleri teknoloji Üniversitesi/İzmir, (2016).
2. HOCAOĞLU M., ve ÖZER A., “Green Synthesis Of Copper Oxide Nanoparticles (CuONPs) By Using *Myrtus Communis* Leaves Extract: Telon Blue AGLF Adsorption”, International Conference on Advances and Innovations in Engineering, Fırat University / ELAZIĞ, (2017).