



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İLERİ MALZEMELER VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**ATIK SU UYGULAMALARINA YÖNELİK BİYOMALZEME
KATKILI ÇİFT FONKSİYONLU MANYETİK NANOKOMPOZİT
SENTEZİ**

Yüksek Lisans Tezi

Berke Yunus Emre AYVAZ

Çorum - 2023

**ATIK SU UYGULAMALARINA YÖNELİK BİYOMALZEME KATKILI ÇİFT
FONKSİYONLU MANYETİK NANOKOMPOZİT SENTEZİ**

Berke Yunus Emre AYVAZ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ

Çorum 2023

Berke Yunus Emre AYVAZ tarafından hazırlanan “Atık Su Uygulamalarına Yönelik Biyomalzeme Katkılı Çift Fonksiyonlu Manyetik Nanokompozit Sentezi” adlı tez çalışması 22/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Aysel KOÇ DEMİR

.....

Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNEŞ

.....

Dr. Öğr. Üyesi İlknur TOSUN SATIR

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile Berke Yunus Emre AYVAZ'ın İleri Malzemeler ve Nanoteknoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Berke Yunus Emre AYVAZ

ATIK SU UYGULAMALARINA YÖNELİK BİYOMALZEME KATKILI ÇİFT FONKSİYONLU MANYETİK NANOKOMPOZİT SENTEZİ

Berke Yunus Emre AYVAZ

ORCID: 0000-0003-3743-6580

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2023

ÖZET

Sanayileşmenin plansız ve hızlı yayılımı nedeniyle temiz su kaynakları ciddi oranda kirlenmektedir. Özellikle tekstil endüstrisi üretimlerine bağlı olarak oluşan atık su miktarı her geçen gün artmakta ve dünya çapında su kirliliğine neden olmaktadır. Dünya genelinde sınırlı miktarda bulunan ulaşılabilir temiz su rezervlerinin çeşitli toksik maddelerle kirlenmesi insan ve diğer tüm canlıların yaşamı için endişe vericidir. Bu sebeple tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılan Metilen Mavi (MM) ve Parlak Mavi R (PMR) boyar maddelerinin atık sulardan giderimi amaçlanmıştır. Seçilen boyaların adsorpsiyon ve fotokatalitik degradasyon prosesleri kullanılarak giderimi için üç farklı manyetik nanokompozit malzeme (MNK) tasarlanmıştır.

Yapılan tez çalışmasında, adsorpsiyon prosesi için; molar birleşme oranı 1:1:1:1 olan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$ (MNK1) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cynara scolymus}$ (MNK2) olmak üzere iki farklı nanoadsorban sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen ön deneyler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda çalışmanın MNK1 ile sürdürülmesine karar verilmiştir. MNK1 ile MM boyar maddesinin su ortamından adsorpsiyonla giderimi için kesikli sistemde; pH, adsorban miktarı, adsorbat derişimi, temas süresi, tuz etkisi, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su parametreleri çalışılmıştır. MM için optimum adsorpsiyon koşulları; 0,05 g adsorban miktarı için, 60 dk. temas süresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişimi ve pH: 7,17 (boya çözeltisinin orijinal pH değeri) olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik degradasyon prosesi için; molar birleşme oranı 1:1:5:1 olan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/5\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$ (MNK3) nano fotokatalizörü sentezlenmiştir. PMR için optimum fotokatalitik

degradasyon koşulları; 254 nm dalga boyu ışıktaki, 0,02 g fotokatalizör miktarı, 120 dk temas süresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişimi ve pH: 7,54 (boya çözeltisinin orijinal pH değeri) olarak seçilmiştir.

Adsorpsiyon verileri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, tanecik içi difüzyon kinetik modelleri ve Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. MNK'lerin karakterizasyonu, SEM, FT-IR, UV/GB, Zeta Potansiyeli, DLS ve Mössbauer Spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. MNK'lerin, sitotoksitelerinin analizinde MTT (3-(4,5-dimetildiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) ve LDH (Laktat Dehidrogenaz) teknikleri kullanılmıştır.

Anahtar Kavramlar: Atık su, boyar madde giderimi, manyetik nano kompozitler, fotokatalitik degradasyon, adsorpsiyon

Bilim Kodu: 91520

DUAL-FUNCTIONAL MAGNETIC NANOCOMPOSITE SYNTHESIS WITH ADDED BIOMATERIALS FOR WASTEWATER APPLICATIONS

Berke Yunus Emre AYVAZ

ORCID: 0000-0003-3743-6580

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

June 2023

ABSTRACT

The hasty and uncontrolled expansion of industrialization has led to severe contamination of clean water resources. The amount of wastewater, especially from the production of the textile industry, is increasing day by day and causes water pollution worldwide. Pollution of accessible clean water reserves, which are found in limited quantities throughout the world, with various toxic substances adversely affects the life of human beings and all other living things. For this reason, it is aimed to remove Methylene Blue (MB) and Bright Blue R (BBR) dyes, which are widely used in many areas of the industry, especially the textile industry, from wastewater. Three different magnetic nanocomposite materials (MNC) were designed for the removal of selected dyes via adsorption and photocatalytic degradation processes.

In the thesis study, for the adsorption process; two different nano adsorbents were synthesized: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$ (MNC1) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cynara scolymus}$ (MNC2) with a molar association ratio of 1:1:1:1. According to the data obtained from the preliminary experiments, it has been decided to continue the study with MNC1. For the removal of MB dyestuff using MNC1 from water in the batch system; adsorption; pH, adsorbent amount, adsorbate concentration, contact time, salt effect, adsorption-desorption cycle and real wastewater parameters were studied. For 0.05 g adsorbent amount, optimum adsorption conditions for MB; were determined as; 60 min. contact time, 25 mg L⁻¹ adsorbate concentration and pH: 7.17 (original pH value of the dye solution). For the photocatalytic degradation process; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/5\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$ (MNC3) nano photocatalyst with a molar coupling ratio of 1:1:5:1 was synthesized. Optimum conditions for photocatalytic

degradation of BBR were determined to be 254 nm wavelength light, 0.02 g photocatalyst, 120 min contact time, 25 mg L⁻¹ adsorbate concentration, and pH 7.54. (original pH value of the dye solution). Adsorption data were evaluated with pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion kinetic models and Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. Characterization of MNCs was performed by SEM, FT-IR, UV/GB, Zeta Potential, DLS and Mössbauer Spectroscopy. MTT (3-(4,5-dimethyldiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) and LDH (Lactate Dehydrogenase) techniques were used to analyze the cytotoxicity of MNKs.

Key Terms: Waste water, dyestuff removal, magnetic nanocomposites, photocatalytic degradation, adsorption

Science Code: 91520

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başlangıç aşamasından bitimine dek bilgi birikimini, tecrübelerini ve zamanını ayırarak beni yönlendiren, Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübelerinden yararlandığım ve çalışmamın her anında yanımda olan kıymetli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi İlknur Tosun Satır'a; Mössbauer Spektroskopisi analizlerinde destek olan Sayın Prof. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ'e; FT-IR Spektroskopisi analizlerinde destek olan Sayın Prof. Dr. Sevil ÖZKINALI, Sayın Prof. Dr. Naki ÇOLAK ve Arş. Gör. Ömer YURDAKUL'a; TÜBİTAK 2210/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı başvurusu sürecinde destek olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Güven AKÇAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her an yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili babam Mehmet AYVAZ ve sevgili annem Arzu AYVAZ başta olmak üzere tüm akraba ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım. Tez basım aşamasında yardımlarını esirgemeyen dostum Cemil ÇELİK'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasına 2210/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında verdikleri destekten dolayı, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Berke Yunus Emre AYVAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
RESİMLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER

1.1. Adsorpsiyon.....	5
1.1.1. Adsorpsiyon prosesinin avantajları.....	6
1.1.2. Adsorpsiyon çeşitleri	6
1.1.3. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	7
1.1.4. İyon değişimi	8
1.1.5. Adsorpsiyon ve iyon değişimi arasındaki fark	8
1.1.6. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	8
1.1.7. Adsorpsiyon izotermi.....	10
1.1.8. Adsorpsiyon kinetiği	18
1.1.9. Kütle transferini esas alan kinetik modeller	21
1.1.10. Adsorpsiyonun termodinamiği.....	22

1.2. Fotokataliz ve Fotokatalizörler	24
1.2.1. Homojen ve heterojen fotokatalizörler	24
1.2.2. Bant teorisi – iletken, yarı iletken ve yalıtkan	25
1.2.3. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler	28
1.3. Boyar maddeler.....	30
1.3.1. Boyar maddelerin genel yapısı ve tarihçesi.....	30
1.3.2. Boya ve boyar madde arasındaki farklar.....	31
1.3.3. Boyar maddelerin sınıflandırılması	31
1.4. Nanomalzeme Üretim Yöntemleri.....	37
1.4.1. Sol-jel yöntemi	37
1.4.2. Birlikte çökelme yöntemi	41
1.5. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi.....	42
1.5.1. UV/GB spektroskopisi bileşenleri	43
1.5.2. Lambert-Beer yasası	44
1.5.3. UV ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisinin uygulamaları.....	45

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MNK Sentezi	47
2.1.1. Biyomalzeme ön işlemleri.....	47
2.1.2. Sol-jel tekniği ile CuO NP' lerin sentezi.....	49
2.1.3. Sol-jel tekniği ile Fe ₃ O ₄ NP' lerin sentezi.....	50
2.1.4. Sol-jel tekniği ile ZnO NP' lerin sentezi.....	51
2.1.5. Birlikte çöktürme yöntemi ile nanokompozit malzeme sentezi	52
2.2. Kullanılan Boyar maddeler.....	53
2.2.1. Metilen mavisi (MM)	53

2.2.2. Parlak mavi r (PMR)	54
2.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	54
2.4. Kullanılan Cihazlar.....	54
2.4.1. UV/GB spektrofotometresi.....	54
2.4.2. Saf su cihazı.....	55
2.4.3. Rotatör	55
2.4.4. Analitik terazi.....	56
2.4.5. Etüv	56
2.4.6. pH metre.....	56
2.4.7. Fiziksel öğütücü	57
2.4.8. Basınç ayarlı buhar fırını.....	57
2.4.9. UVC lamba	58
2.4.10. Elek	58
2.5. MNK' lerin Karakterizasyonu.....	59
2.5.1. Mössbauer spektrometresi.....	59
2.5.2. Tanecik boyut dağılımı ve Zeta potansiyeli analizi	59
2.5.3. SEM yüzey morfolojisi ve boyut analizi.....	60
2.5.4. FT-IR analizi.....	60
2.5.5. MTT	60
2.5.6. LDH.....	61
2.6. Adsorpsiyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	62
2.6.1. pH etkisi.....	62
2.6.2. Adsorban miktarının etkisi.....	62
2.6.3. Temas süresinin etkisi.....	63
2.6.4. Tuz etkisi.....	63
2.6.5. Sorbat konsantrasyonu.....	63

2.6.6. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü	63
2.6.7. Gerçek atık su uygulaması	64
2.7. Fotokatalitik Degradasyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	64
2.7.1. pH etkisi.....	64
2.7.2. Temas süresi ve ortam ışığının etkisi.....	64

3. BÖLÜM

SONUÇLAR

3.1. Karakterizasyon Sonuçları	66
3.1.1. Mössbauer spektroskopisi sonuçları.....	66
3.1.2. Tanecik boyut dağılımı ve Zeta potansiyeli analizi	70
3.1.3. SEM yüzey morfolojisi ve boyut analizi.....	73
3.1.4. FT-IR analizi.....	75
3.1.5. MTT analizi.....	82
3.1.6. Biyoluminesansa dayalı LDH (Laktat Dehidrogenaz) testi	82
3.2. Kesikli Sistemde MNK1 ile MM Adsorpsiyonu	83
3.2.1. pH etkisi.....	83
3.2.2. Adsorban miktarının etkisi.....	84
3.2.3. Temas süresinin etkisi.....	85
3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	85
3.2.5. Tuz etkisi	87
3.2.6. Sorbat konsantrasyonunun etkisi.....	88
3.2.7. Adsorpsiyon izotermi	89
3.2.8. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü	91
3.2.9. Gerçek atık su uygulaması	92
3.3. MNK3 İle PMR' nin Fotokatalitik Degradasyonu.....	92

3.3.1. pH etkisi.....	92
3.2.2. Temas süresi ve ortam ışığının etkisi.....	93
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	94
KAYNAKÇA	101



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 3.1. MNK1' in Mössbauer spektrumuna ait parametreleri.....	67
Tablo 3.2. MNK2' nin Mössbauer spektrumuna ait parametreleri	68
Tablo 3.3. MNK3' ün Mössbauer spektrumuna ait parametreleri	69
Tablo 3.4. Zeta potansiyeli ve tanecik boyut dağılımı karakterizasyon değerleri.....	72
Tablo 3.5. MNK1 ve MNK2 yapılarının FT-IR analizi değerleri ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar	77
Tablo 3.6. MNK1'in adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumu pik frekansları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar	79
Tablo 3.7. GT, MNK1 ve MNK3'e ait FT-IR spektrumu pik frekansları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar	80
Tablo 3.8. CS ve MNK2'ye ait FT-IR spektrumu pik frekansları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar	81
Tablo 3.9. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için kinetik parametreler	87
Tablo 3.10. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon prosesi.....	5
Şekil 1.2. Tip 1 izotermin şematik görünümü	11
Şekil 1.3. Tip 2 izotermin şematik görünümü	11
Şekil 1.4. Tip 3 izotermin şematik görünümü	12
Şekil 1.5. Tip 4 izotermin şematik görünümü	12
Şekil 1.6. Tip 5 izotermin şematik görünümü	13
Şekil 1.7. BET denklem sabitinin belirlenmesi.....	17
Şekil 1.8. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri.....	26
Şekil 1.9. Fotokataliz ile degradasyon mekanizması	27
Şekil 1.10. Arilmetin Boyar maddesi.....	36
Şekil 1.11. Sol-jel sentez mekanizması ve nihai ürünler.....	39
Şekil 2.1. GT' nin hazırlanması.....	48
Şekil 2.2. CS' nin hazırlanması.....	49
Şekil 2.3. CuO nanoparçacıklarının sol-jel tekniği ile sentezi	50
Şekil 2.4. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının sol-jel tekniği ile sentezi	51
Şekil 2.5. ZnO nanoparçacıklarının sol-jel tekniği ile sentezi.....	51
Şekil 2.6. Manyetik nanokompozit malzemenin sentezi.....	52
Şekil 2.7. MM boyar maddesinin açık kimyasal formülü	53
Şekil 2.8. PMR boyar maddesinin açık kimyasal formülü.....	54
Şekil 2.9. Biyoluminesansa dayalı LDH testi mekanizması	61
Şekil 3.1. MNK1' in RT Mössbauer spektrumu.....	66
Şekil 3.2. MNK2' nin RT Mössbauer spektrumu.....	67
Şekil 3.3. MNK3' ün RT Mössbauer spektrumu.....	69

Şekil 3.4. MNK1 Zeta potansiyeli dağılım grafiği.....	70
Şekil 3.5. MNK1 tanecik boyut dağılımı grafiği	70
Şekil 3.6. MNK2 Zeta potansiyeli dağılım grafiği.....	71
Şekil 3.7. MNK2 tanecik boyut dağılımı grafiği	71
Şekil 3.8. MNK3 Zeta potansiyeli dağılım grafiği.....	72
Şekil 3.9. MNK3 tanecik boyut dağılımı grafiği	72
Şekil 3.10. MNK1' in SEM görüntüsü.....	73
Şekil 3.11. MNK 2' nin SEM görüntüsü.....	73
Şekil 3.12. MNK3' ün SEM görüntüsü	74
Şekil 3.13. GT SEM görüntüsü.....	74
Şekil 3.14. CS SEM görüntüsü.....	75
Şekil 3.15. MNK1 ve MNK2' nin FT-IR analizi	75
Şekil 3.16. MNK1'in A) Adsorpsiyon öncesi B) Adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 3.17. A) GT B) MNK1 ve C) MNK3'e ait FT-IR spektrumları.....	78
Şekil 3.18. A) CS ve B) MNK2'ye ait FT-IR spektrumları.....	78
Şekil 3.19. a) MNK1 b) MNK2 ve c) MNK3'e ait MTT analizi verileri	82
Şekil 3.20. MNK3'e ait LDH analizi verileri a) zamana karşı lüminesans b) zamana karşı log (konsantrasyon).....	83
Şekil 3.21. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna pH' nin etkisi	84
Şekil 3.22. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	84
Şekil 3.23. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	85
Şekil 3.24. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği... ..	86
Şekil 3.25. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	86
Şekil 3.26. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik grafiği.....	87
Şekil 3.27. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna tuz etkisi	88
Şekil 3.28. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna sorbat konsantrasyonunun etkisi	88
Şekil 3.29. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	89

Şekil 3.30. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği	90
Şekil 3.31. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği	90
Şekil 3.32. MNK1 ile MM adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü	91
Şekil 3.33. MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik giderimine pH etkisi.....	92
Şekil 3.34. MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik giderimine süre ve ışık etkisi	93

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. UV/GB spektrofotometresi	55
Resim 2.2. Saf su cihazı	55
Resim 2.3. Rotatör.....	55
Resim 2.4. Analitik terazi	56
Resim 2.5. Etüv	56
Resim 2.6. pH metre	57
Resim 2.7. Fiziksel öğütücü.....	57
Resim 2.8. Basınç ayarlı buhar fırını	58
Resim 2.9. Elek	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
NO ₂	Azot dioksit
SO ₃ H	Sülfonik asit
N ₂ O	Diazot monoksit
OCH ₃	Metoksil
NH ₂	Amin
TiO ₂	Titanyum dioksit
MgO	Magnezyum oksit
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit
Nb ₂ O ₅	Niyobyum pentoksit
SiO ₂	Silisyum dioksit
B ₂ O	Bor monoksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Na ₂ O	Sodyum oksit
Si(OC ₂ H ₅) ₄	Tetraetil ortosilikat
Fe ₃ O ₄	Demir oksit
ZnO	Çinko oksit
CuO	Bakır oksit
H ₂ O	Su
CO ₂	Karbondioksit
OH ⁻	Hidroksil
HCHO	Formaldehit

-COOH	Karboksilik asit
M	Alkoksit prosesinde kaplanacak metal malzeme
R	Metil ve etil gibi alkil grup
n	Metalin değerine göre değişen değerlik
eV	Elektronvolt
m	Kütle (g)
V	Hacim (L)
C _o	Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg / L)
C _d	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonunu (mg / L)
q _d	Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg / g)
q _{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g ⁻¹)
q _t	t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K _L	Langmuir bağlanma şiddeti sabiti
R _L	Langmuir ayırma faktörü
K _f	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon şiddeti
C	BET karakteristik sabiti
P ₀	BET denge buhar basıncı
V _m	BET adsorban yüzeyini kaplayacak gaz hacmi
K _T	Temkin izoterm sabiti
k ₁	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk ⁻¹)
k ₂	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g / mg.dk)
B _T	Isı adsorplama kapasitesi
B	D –R ortalama serbest enerji sabiti (mol ² / J ²)
R	İdeal gaz sabiti (J / mol.K)
T	Sıcaklık (K)

t	Zaman (dk)
A	Absorbans
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
I	Numuneyi terk eden ışığın şiddeti
I_0	Numune üzerine gönderilen ışığın şiddeti
C	Absorplayan maddenin konsantrasyonu
b	Işığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm)
l	Işığın numune kabı içerisinde katettiği yol
K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
M	Molar
g	Gram
r^2	Korelasyon katsayısı
mg	Miligram
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
L	Litre
%	Yüzde
k_{ads}	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
d	Diferansiyel denklem operatörü
S	Entropi
H	Entalpi
G	Gibbs serbest enerjisi
h^+	Hole
e^-	Elektron
İB	İletkenlik bandı

DB	Değerlik bandı
Eg	İletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğu (eV)
h	Plank sabiti ($6,626.10^{-34}$ (J.s))
ν	Frekans (Hz)
Hz	Hertz
W	Watt
V	Volt

Kısaltmalar

AB80	Acid blue 80
AM80	Asit mavi 80
ATCC	American Type Culture Collection
BBR	Brilliant Blue R
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BFM	Bromfenol Mavi
BPB	Bromophenol Blue
CS	Cynara scolymus
DLS	Dinamik Işık Saçılım Spektroskopisi
D-R	Dubinín-Radushkevich
GT	Gleditsia
LDH	Laktat Dehidrogenaz
MB	Methylene Blue
MDF	Fare Dermal Fibroblastları
MM	Metilen Mavisi
MNC	Magnetic Nanocomposite
MNC1	$Fe_3O_4/ZnO/CuO$ / Gleditsia triacanthos

MNC2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cynara scolymus}$
MNC3	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/5\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$
MNK	Manyetik Nanokompozit
MNK1	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$
MNK2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Cynara scolymus}$
MNK3	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/5\text{CuO}/\text{Gleditsia triacanthos}$
MTT	(3- (4,5-dimetildiyazol-2-il)-2,5- difeniltetrazolyum bromür)
NADH	Nikotinamid Adenin Dinükleotit
NADPH	Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat
NP	Nanopartikül
PMR	Parlak Mavi R
SO	Safranin O
TEOH	Tetraetil ortosilikat
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu

GİRİŞ

Su, canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan oldukça önemli bir kaynaktır. Dünyadaki su kaynaklarının %97,6' sı okyanuslar ve denizlerden, %1,9'u ise kutup bölgeleri ve buzullardan oluşmaktadır. Dünyada tatlı su kaynaklarının yalnızca %0,5' i nehir, göl ve yeraltı sularından oluşur. Bundan dolayı, hem temiz su rezervlerinin korunması hem de atık suların zararlı maddelerden arındırılması önem arz etmektedir. Gelişen sanayi faaliyetleri ve özellikle tekstil endüstrisinin hızlı gelişimi son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Endüstriyel faaliyetler çoğunlukla yüzey sularının kirlenmesine ve kimi zaman da yüzeye yakın yeraltı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır (Hettige ve Mowjood, 2015).

Boyama ve baskı gibi aşamalar başta olmak üzere, tekstil ürünlerinin endüstriyel üretim aşamalarında 8.000'in üzerinde birbirinden farklı kimyasal madde kullanılmaktadır. Kumaşı renklendirmek amacıyla uygulanan boyar maddenin yaklaşık %80' i kumaşa tutunurken, arta kalan kısmı yıkama aşamasında atık suya salınır. Tekstil endüstrisindeki bu kimyasal maddeler, hem yüzeyde hem de yeraltında bulunan su kaynaklarının kirlenmesine sebep olurlar. Günde 8.000 kg kumaş üretimi yapan ortalama büyüklükteki bir tekstil fabrikasında yaklaşık 1,6 milyon litre su kullanılmaktadır. Boya endüstrisi, tekstil sanayisinde kullanılması amacıyla 3.600'ün üzerinde farklı çeşitte boya üretmektedir (Gönülay, 2007).

Tekstil endüstrisindeki üretim faaliyetleri sırasında yüksek miktarda su ve kimyasal maddenin kullanıldığı bilinmektedir. Kimyasal maddelerin bir kısmı atık su yoluyla su kaynaklarına karışarak çevreye zarar vermektedir. Bahsedilen kimyasal maddelerin önemli bir kısmını oluşturan boyalar, sahip oldukları parlaklık sebebiyle çok eser miktarlarda dahi olsalar kolaylıkla göz ile görülebilmektedirler (Mehta vd., 2015).

Oluşan atık sular, nehirlerde, göllerde ve akarsularda ışık iletiminin azalmasına neden olarak su florasının fotosentetik aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Buna bağlı olarak, su habitatında yaşamını sürdüren canlıların ve canlı organizmalarının besin maddeleri azalır. Belediyelerin standart olarak atık su arıtımı için uyguladığı yaklaşımlar, birçok renk içeren tekstil atık sularının arıtımı için yetersizdir. Bu sebeple, tekstil atık sularından boya giderimi için kimyasal, fiziksel ve biyolojik olmak üzere birçok teknik geliştirilmiştir. Bu tekniklerden; ayırma, flokülasyon, koagülasyon, filtrasyon, fotokatalitik degradasyon, adsorpsiyon, biyosorpsiyon ve kimyasal arıtım yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon ve fotokatalitik degradasyon yöntemleri, diğer tekniklere göre yüksek verimlilikleri, toksik maddelere karşı yüksek hassasiyetleri ve düşük maliyetli olmaları sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Yürekli, 2019; Türkyılmaz, 2018; Çınar, 2006).

Adsorpsiyon prosesinin uygulandığı ilk çalışma, Scheele tarafından 1773' te kil ve kömür kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Scheele, 1894). Adsorpsiyon prosesinin kolaylığı ve düşük

maliyetli olması sebebiyle yeni adsorban geliştirme çalışmaları her geçen gün artarak devam etmektedir. Aktif karbon, geniş yüzey alanına ve yüksek rejeneratif kapasitesiye sahip bir adsorbandır. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, aktif karbon ekonomik bir adsorban değildir. Daha ucuz ve daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbanlar geliştirmek amacıyla birçok çalışma gerçekleştirilmiştir ve halen araştırmalar devam etmektedir. Atık selüloz, pirinç kabuğu, tahıl samanı, soya fasulyesi, elma kabukları, buğday samanı ve buğday kepeği gibi ucuz adsorbanların kullanıldığı çalışmalar literatürde büyük ilgi görmüştür (Manzoor vd., 2013). Biyomalzeme esaslı bu adsorbanlar toksisite oluşturmamaktadır. Genellikle, bitkilerin ve diğer biyomalzemelerin atık kısımları kullanıldığı için oldukça düşük maliyetlidirler. Böylelikle, biyo atıklar değerlendirilerek adsorban üretimi sağlanmakta ve atık suların arıtımında kullanılmaktadır.

Adsorbanların, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilmeleri için yüzey alanlarının geniş olması gerekmektedir. Bu sebeple nano boyutlu adsorbanlar oldukça verimli adsorbanlardır. Yüksek en-boy oranına sahip olan nanoadsorbanların geniş yüzeylerinde daha fazla madde tutunabilmektedir.

Son yıllarda, boyaların atık sulardan tamamen uzaklaştırılması adına yarıiletken parçacıklarının fotokatalitik reaksiyonlarına olan ilgi yükselmektedir (Neppolian vd., 1999). Bir fotokatalitik sistem, yarıiletken katalizör ve ışık kaynağından oluşmaktadır. Fotokatalitik teknik, yarıiletken katalizörün ışık enerjisi ile uyarılması sonucunda üretilen hidroksil radikalleri ile kirleticilerin bozundurulduğu bir tekniktir. Bu süreçte, zararlı organik bileşikler, H_2O , CO_2 ve diğer toksik etkisi bulunmayan inorganik bileşiklere dönüştürülür. Bu sayede ikincil bir kirlilik oluşmaz (Neppolian vd., 1999). Katalitik malzemelerin bant enerji aralığı, suda bulunan tüm boyar madde bileşiklerinin fotokatalitik ayrışmasında önemli bir rol oynamaktadır. Fotokatalitik aktivitenin gerçekleşebilmesi için foton enerjisinin katalizörün bant enerji aralığından büyük ya da eşit olması gerekir ve bu aktivite moleküler uyarım ile sona erer (Kaneko ve Okura, 2002). Uyarılmış yarı iletken elektron ve elektron-delik çiftleri oluşmaktadır. Literatürde, 2.0–3.3 eV arası bant aralığı enerji seviyesine sahip yarıiletken malzemelerin atık su arıtım uygulamalarında fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılabileceğini bildirilmektedir (Natarajan vd., 2018; Cebeci vd., 2020). TiO_2 , yüksek fotokatalitik aktiviteye ve sulu çözelti içerisinde yüksek kararlılığa sahip olması sebebiyle en çok tercih edilen katalizördür. Ancak, yeterince ekonomik değildir. ZnO , benzer fotodegradasyon mekanizması ve daha düşük maliyetli olması sebebiyle TiO_2 'ye iyi bir alternatif olarak gösterilmektedir (Ram vd., 2012; Daneshvar vd., 2003; Cebeci vd., 2020). Yabani keçiboyunu (*Gleditsia*) Fabaceae familyasına mensup bir bitkidir. Ortalama 15-25 metre arasında değişken uzunluklarda bulunan ve bileşik yaprakları tek katmanlı ya da çift katmanlı olan bitkilerdir (Fernandez vd., 2017). Olgunlaştıklarında kıvılcak-kahverengi renge bürünen meyveleri bakla şekline benzer bir yapıdadır. 30-40 cm boy uzunluğuna ve 2-4 cm en

uzunluğuna kadar büyüyebilirler. Ağustos ve eylül aylarında meyve vermektedirler. Meyveleri mercimeğe benzer birçok tohum içermektedir. Gleditsia' nın çiçeği ve meyvesi; peyzaj, ilaç ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Zhang vd., 2016). Gleditsia (GT) çiçekleri, kokulu ve zengin nektar içeriğine sahip olduğundan balcılıkta kullanılmaktadır. GT meyveleri ise bazı içki türlerinin yapımında kullanılmaktadır (Sciarini vd., 2009).

Halk arasında enginar olarak bilinen Cynara scolymus (CS), papatyagiller familyasına ait mavimor renklerde çiçek açan, kök gövde ve yapraklardan oluşan, 50-150 cm boylarında çok yıllık odunumsu bitkidir. Güney Avrupa ve Akdeniz çevresinde yetişir. CS bitkisi aslında bir deve dikenidir (Aksu ve Altınterim, 2013). Gıda olarak hasat edilmediği durumlarda mor renkli tek bir çiçek olarak açmaktadır. CS üzerindeki taç yaprakları soyulup ardından pişirilerek yaygın olarak tüketilen ve insan sağlığına faydalı bir besin kaynağıdır (Speroni vd., 2003). Ayrıca CS taç yapraklarının yapısında antioksidanlar bulunmakta ve bu nedenle CS taç yapraklarından çay üretilmektedir. Cynarin adı verilen bu antioksidanlar, karaciğerde birikmiş olan toksik maddelerin atılarak vücudun temizlenmesini sağlamaktadır (Wang vd., 2003).

Bu tez çalışması kapsamında, Safranin O (SO), Asit Mavi 80 (AM80), Bromfenol Mavi (BFM), Metilen Mavi (MM) ve Parlak Mavi R (PMR) boyar maddelerinin adsorpsiyon ve fotokataliz prosesleri kullanılarak su ortamından giderimi için ön deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ön deneme sonuçları ışığında MM ve PMR boyar maddelerinin su ortamında gideriminin araştırılmasına karar verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere iki farklı manyetik nanokompozit (MNK) sentezlenmiştir. İlk olarak sentezlenen MNK' nin yapısı; $Fe_3O_4/ZnO/CuO/GT$ şeklindedir ve MNK1 olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen diğer adsorbanın yapısı; $Fe_3O_4/ZnO/CuO/CS$ şeklindedir ve MNK2 olarak isimlendirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için sentezlenen MNK1 ve MNK2' nin yapısındaki bütün bileşenler 1:1:1:1 molar birleşme oranında bulunmaktadır. Adsorpsiyon deneylerinde, MM boyar maddesinin su ortamından giderimi kesikli sistemde; pH, adsorban miktarı, adsorbat derişimi, temas süresi, tuz etkisi, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su parametreleri ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon için optimum koşullar; 0,05 g adsorban miktarı, 60 dk temas süresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişimi ve boya çözeltisinin orijinal pH değeri olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar kinetik ve izoterm modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli kinetik modelleme için kullanılmıştır. İzoterm modeli olarak; Langmuir, Freundlich ve D-R modelleri kullanılmıştır.

Fotokataliz prosesinde kullanılmak üzere; $Fe_3O_4/ZnO/5CuO/GT$ hazırlanmış ve MNK3 olarak adlandırılmıştır. MNK3' ün yapısında bulunan bileşenler 1:1:5:1 molar birleşme oranında hazırlanmıştır. MNK3' ün 1:1:5:1 molar birleşme oranında sentezlenmesinin sebebi yapıdaki en düşük bant boşluğu enerjisine (~1,54 eV) sahip olan CuO miktarının artırılarak fotokatalitik aktivitenin artırılmasıdır (Taufik vd., 2015). Ayrıca bu çalışma kapsamında; MNK yapısına

eklenen biyomalzemenin fotokatalitik özelliğe olan etkileri araştırılmıştır. Fotokataliz çalışmalarında; iki adet 254 nm dalga boyunda ışık yayan UVC lamba aydınlatması altında MNK3 fotokatalizörü ile PMR giderimi çalışılmıştır. Fotokatalitik aktivitenin en doğru şekilde tespit edilmesi adına; fotokatalizör varlığında PMR çözeltisi karanlık ortamda 60 dk boyunca adsorpsiyon dengesi için bekletilmiş, daha sonra karanlık ve aydınlık ortamda fotokatalizör varlığında ve yokluğunda boya konsantrasyonunda meydana gelen değişimler ölçümlenmiştir. Optimum koşullar; 0,02 g fotokatalizör miktarı, 120 dk temas süresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişimi ve pH = 2 olarak belirlenmiştir.

1. BÖLÜM

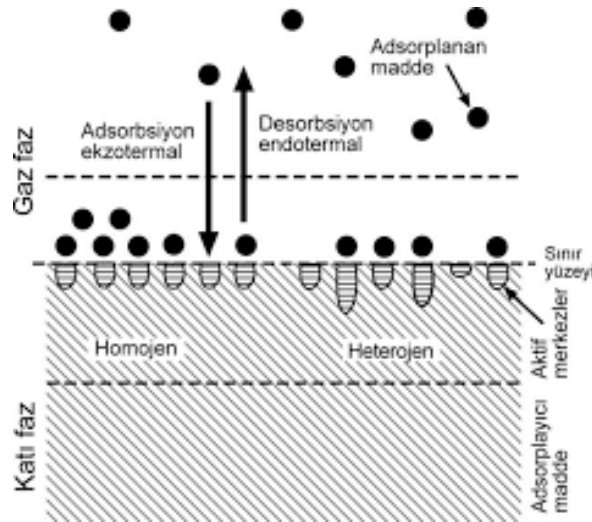
KURAMSAL TEMELLER

1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide çözünmüş halde bulunan atom, molekül ya da iyonların, katı bir yüzey veya ara yüzey üzerinde tutunması olayına denir. Genel olarak bir katı ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olarak da tanımlanır.

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Oysa fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Dolayısıyla katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelmektedir. Şekil 1.1' de çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gösterilmektedir. Adsorbe eden katı maddeye adsorban (adsorbent), adsorbe edilen maddeye ise adsorbat (adsorplanan madde) denir (Zahoor, 2011). Adsorpsiyon genel olarak üç aşamada meydana gelir;

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorbe olan molekül ya da iyonların taşınması,
2. Taşınan iyon ya da moleküllerin adsorban gözeneklerine difüzyonu,
3. Gözeneklerin iç yüzeyinde iyon ya da moleküllerin tutunması (adsorpsiyon).



Şekil 1.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon prosesi (Demir ve Yalçın, 2014)

Günümüzde adsorpsiyon birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Özellikle adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve inorganik kökenli tüm kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde sıklıkla kullanılmaktadır (Erdogan, 2005).

1.1.1. Adsorpsiyon prosenin avantajları

- Kolay uygulanabilir olması,
- Düşük işletme maliyeti,
- Tarımsal ve endüstriyel atıklar ile doğal ham maddelerin adsorban olarak kullanımına imkan vermesi,
- Yüksek arıtma verimi,
- Çevre dostu olmasıdır.

1.1.2. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorplanan atom, iyon veya moleküller ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç şekilde tanımlanmaktadır. Birçok farklı özellikleri olmasına karşın, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz ve çoğu adsorpsiyon olayında birlikte veya ardarda görülür.

1.1.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde zayıf Van der Waals kuvvetleri yardımı ile katı yüzeyinde tutunmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen madde kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Genellikle sıcaklık yükselmesi ile azalmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalma gösterdiği “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşılmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (T, P, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar (Demir ve Yalçın, 2014). Yüzey derişimini arttıran (adsorpsiyon) veya azaltan (desorpsiyon) her iki türlü yüzey olayı “sorpsiyon” terimi ile ifade edilir.

Fiziksel adsorpsiyon özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda kullanılmakta olup, önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil eder.

- Endüstriyel gaz karışımları içindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların giderilmesi,
- Havadan veya diğer gazlardan su buharının uzaklaştırılması,
- Gaz ve atom karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması,
- Şeker çözeltisinin renginin giderilmesi

fiziksel adsorpsiyonun yaygın olarak kullanıldığı uygulamalardır.

1.1.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile (kimyasal bağ ile tutunmasıyla) oluşan adsorpsiyondur. Oluşan kimyasal bağların dayanıklılığı farklılık göstermekle birlikte, fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlardan daha kuvvetlidir. Kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için de kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artmakta olup, adsorpsiyon sistemlerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon çoğu durumda beraber gerçekleşebilmektedir. Genellikle düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Ancak, “ultraclean” karbon yüzeylerde olduğu gibi, adsorban yüzeyi çok reaktif olduğunda düşük sıcaklıklarda dahi yüksek kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebilir (Bansal vd., 1970a; Bansal vd., 1970b; Zahoor, 2011). Sonuç olarak akışkan ile katı arasında bir reaksiyon eğilimi söz konusu olduğunda kimyasal adsorpsiyon kendini göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır (Elmas, 2014).

1.1.2.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmasıyla oluşur. İyonik adsorpsiyonda, adsorplayan madde ile adsorplanan maddenin iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan iyon tercihli olarak yüzeye tutulur. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi hali iyon değişimi olarak adlandırılır.

1.1.3. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar şöyledir:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon entalpisi 40 kJ/mol’ den az, kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorpsiyon entalpisi 80 kJ/mol’ den daha fazladır.

- Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin basıncındaki artış ile doğru orantılı olarak değişirken, kimyasal adsorpsiyonda bu artış ters orantılı olarak değişir.
- Fiziksel adsorpsiyon hızlı gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşir.
- Fiziksel adsorpsiyonda tabakalı adsorpsiyon oluşurken, kimyasal adsorpsiyonda genellikle adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir (Zahoor, 2011).

1.1.4. İyon değişimi

İyon değiştirme çözeltideki bir iyonun reçinede bulunan başka bir iyonla yer değiştirmesi ilkesine dayanan işlemdir. İyon değiştiriciler ise çözeltiden iyonları alıp eşdeğer miktarda diğer iyonları çözeltiliye veren katı maddelerdir. İyonları değiştirebilme kabiliyeti materyalin yapısal özelliklerine bağlıdır. İyon değiştiriciler aşırı pozitif veya negatif yüklü bir matrinden oluşurlar. Bu aşırı yükler katı yapıda spesifik bölgelerle veya fonksiyonel gruplara yerleşirler.

1.1.5. Adsorpsiyon ve iyon değişimi arasındaki fark

İyon değişimi ve adsorpsiyon bir birine benzer proseslerdir, çünkü her iki proseste de en yoğun gerçekleşen mekanizma sıvı fazdan katı faza kütle transferidir. Aynı zamanda her ikisi de temel olarak bir difüzyon prosesidir. Adsorpsiyonla arasındaki fark iyon değişiminde iyonlar tutulurken, adsorpsiyonda nötral türler tutulur. Matematiksel teorilerin ve yaklaşımların çoğu aslında adsorpsiyon işleminden çok iyon değişimi için geliştirilmiştir.

1.1.6. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon karmaşık bir proses olduğu için birçok parametre adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Adsorban seçiminde ve ortam koşullarının belirlenmesinde hangi parametrelerin nasıl etki ettiği bilinmelidir. Genel olarak adsorpsiyon oluşumuna adsorban, adsorpsiyon ortamı ve adsorplanan maddenin özellikleri etki etmektedir. Adsorpsiyon sürecine etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

pH: Ortamın pH'si birçok nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Adsorbanın yüzey yüküne bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olabilmekte ve bu yüzden çözelti içerisindeki diğer iyonlar adsorban yüzeyine tutunamamaktadır. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha çok adsorplanırken organik bazlar yüksek

pH seviyelerinde daha iyi adsorbe olur. Metal iyonlarının adsorpsiyonu genellikle ortamın pH değeriindeki artış ile doğru orantılı olarak artar. Bu artışın sebebi, çözelti içerisindeki pozitif yüklü metal iyonları ile hidranyum arasındaki yarışın azalmasıdır (Yuan vd., 2009).

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Eğer reaksiyon ekzotermik ise sıcaklığın düşmesi ile adsorpsiyon hızı artar. Reaksiyon endotermik ise sıcaklığın artması ile adsorpsiyon hızı artar (Goldberg, 2005).

Adsorban Özellikleri: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon miktarı adsorbanın yüzey alanı ile doğrudan ilgilidir. Adsorbanın spesifik yüzey alanı ile adsorpsiyon miktarı doğru orantılıdır. Çünkü; adsorpsiyon koşulları sağlandığında yüzey alanı ne kadar büyük olursa adsorban o kadar fazla moleküle temas edebilecek ve adsorplayabilecektir.

Adsorbanın gözenek yapısı da adsorpsiyon mekanizmasına etki eden önemli bir parametredir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) gözenekli malzemeleri gözenek boyutlarına göre sınıflandırmıştır.

Buna göre gözenek yarıçapı;

- 0,4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli,
- 1 ile 0,4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli

olarak adlandırılmaktadır.

Genellikle, adsorpsiyon sürecinde makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesini sağlarken moleküllerin tutunması ise mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir.

Adsorbanın partikül boyutu da adsorpsiyon mekanizmasına etki eden bir diğer parametredir. Adsorbanın partikül boyutu azaldıkça birim yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artar. Bu sebeple yüksek adsorpsiyon verimi için daha küçük partikül boyutuna sahip adsorbanlar tercih edilmelidir.

Adsorbanın kimyasal karakteri de adsorpsiyon prosesinde etkili olduğu için önceden bilgi sahibi olunmalı ve ona göre adsorban seçimi yapılmalıdır. Adsorbanın nötr, asidik ya da bazik durumda olması adsorpsiyon verimi için önemlidir. Ayrıca, adsorban yüzeyinde bulunan

fonksiyonel grupların dağılımı ve türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetleri belirlediği için önem arz etmektedir (Erdoğan, 2005).

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Genel olarak çözünen maddenin sıvı fazdaki çözünürlüğü ile çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arasında ters bir ilişki vardır ve “Lendelius” kuralı olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için molekülün çözücünden ayrılabilmesi ve adsorban üzerine tutunabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanır ise yani hidrofobik özelliği ne kadar zayıf ise adsorban yüzeyine tutunma o kadar az olur. Genellikle, inorganik bileşikler hidrofilik yapıya sahip oldukları için daha az, hidrofobik maddeler ise tercihli olarak daha çok adsorplanır.

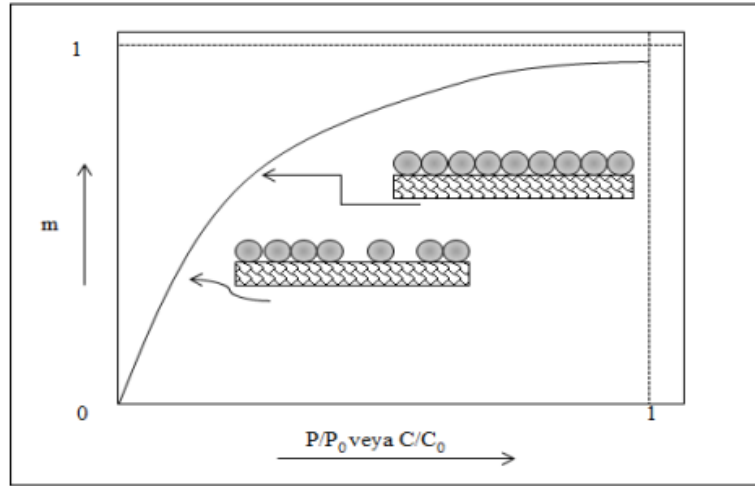
İyonlaşma: İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur.

1.1.7. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta birim adsorban miktarı tarafından adsorplanan madde miktarının, denge çözelti derişimi ile ya da basıncı ile ilişkisi olarak tanımlanır. Adsorplanan madde sıvı fazda ya da gaz fazda bulunabilir. Dolayısıyla adsorplanan madde miktarı ile sıvı ya da gaz fazında adsorplanmayan maddenin konsantrasyonu ya da basıncı arasındaki değişim adsorpsiyon izotermi yardımıyla incelenir. Aşağıdaki 5 tip adsorpsiyon izoterm örneği gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilmiş olup, birçok izoterm ile uyumluluk göstermektedir (Elmas, 2014).

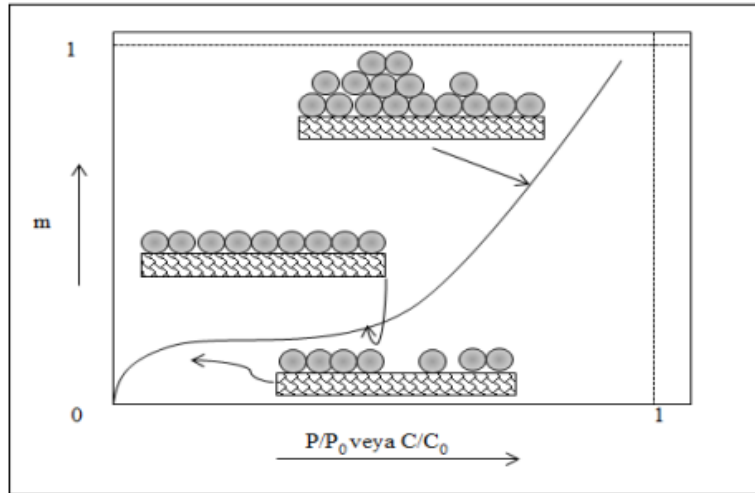
İzoterm örneklerinde; P denge basıncını, P_0 doygun buhar basıncını, C denge konsantrasyonunu, C_0 doygun çözelti (başlangıç) konsantrasyonunu, m ise adsorplanan madde miktarını göstermektedir.

Şekil 1.2’ de görülen izoterm tek tabakalı bir adsorpsiyona (Tip 1) örnek olarak verilebilir. Adsorban yüzeyindeki aktif olan her merkez bir tanecik tarafından işgal edilir. Bu tipteki adsorpsiyona amonyak gazının aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



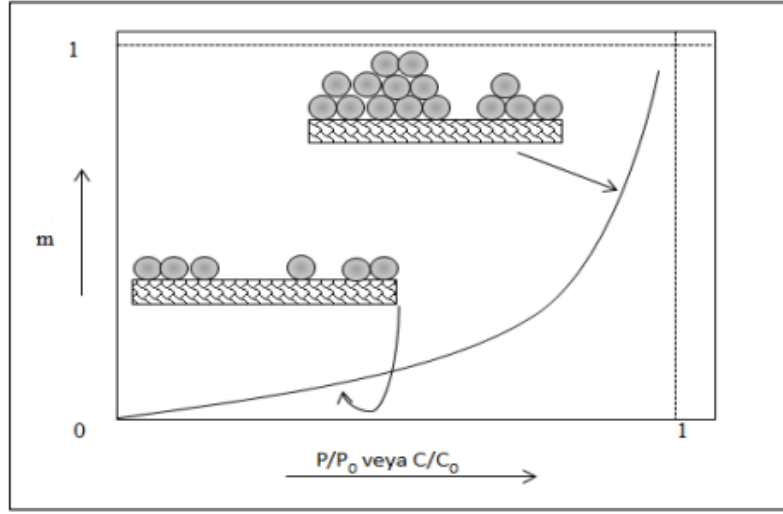
Şekil 1.2. Tip 1 izotermin şematik görünümü

Şekil 1.3 'de ise ilk olarak tek tabakalı bir adsorpsiyon görülmesine rağmen izotermin daha sonraki bölümünde çok tabakalı adsorpsiyon (Tip 2) oluşarak, adsorpsiyon işlemi tamamlanır. Bu tip adsorpsiyona silikajel üzerine azot gazının adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



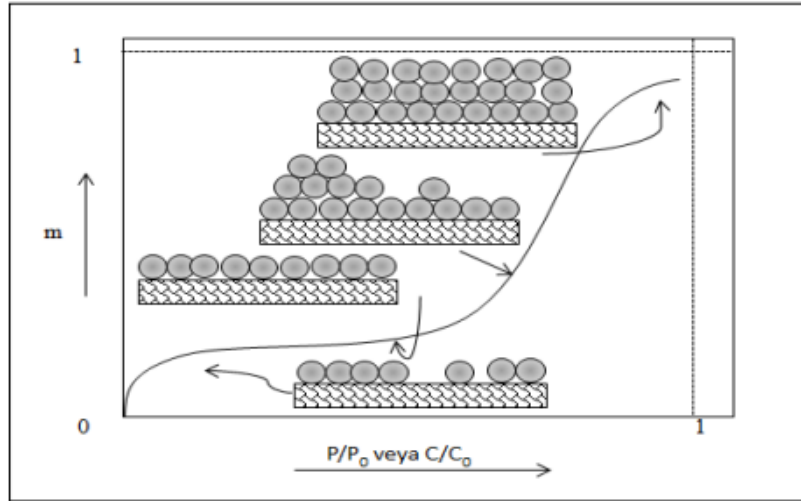
Şekil 1.3. Tip 2 izotermin şematik görünümü

Şekil 1.4' de görülen izoterm tipine ise genel olarak adsorplama gücü düşük olan katılarda rastlanmaktadır. Bu tip izotermelerde (Tip 3) adsorpsiyon ısı buharlaşma ısısından küçük olduğundan, eğri boyunca tek tabaka düzeninin oluşması çok zor olur. Bu izoterme silikajel üzerine brom gazının adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



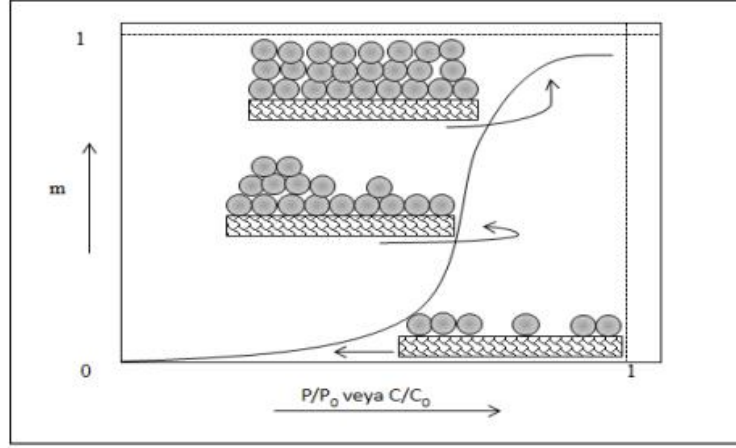
Şekil 1.4. Tip 3 izotermin şematik görünümü

Şekil 1.5' de görülen izoterm tipinde (Tip 4) gerçekleşen adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon ısısı buharlaşma ısısından daha büyüktür. Aynı zamanda yoğunlaşma da daha fazla olmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi izotermin ilk bölgesinde tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelirken, daha sonraki bölgesinde ise çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip izoterme benzemektedir. Benzenin demir oksit üzerine adsorpsiyonu da Tip 4 izoterm şekline örnek olarak gösterilebilmektedir.



Şekil 1.5. Tip 4 izotermin şematik görünümü

Şekil 1.6' daki adsorpsiyon izotermi (Tip 5), adsorpsiyon ısısının buharlaşma ısısından daha küçük olduğu ve bununla birlikte yoğunlaşmanın fazla görüldüğü adsorpsiyonlarda görülür. Bu izoterm eğrisine suyun aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.6. Tip 5 izotermi şematik görünümü

1.1.7.1. Adsorpsiyon Denge İzotermi

Adsorpsiyon denge izotermi, adsorban ile adsorplanacak madde arasındaki etkileşimlerin anlaşılması için kritik öneme sahiptir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler farklı izoterm modellerine uygulanır ve böylece adsorpsiyon verileri genellikle “adsorpsiyon izotermi” şeklinde sunulur.

Adsorplanacak her hangi bir maddenin bir adsorbentle birleşme eğiliminin kantifiye edilmesi için, sabit sıcaklık ve dengede adsorbent üzerine adsorplanmış miktarı tanımlayabilmek için adsorpsiyon izotermi kullanılır. Su arıtımındaki birçok uygulamada da adsorplanan madde miktarı sıvı fazdaki konsantrasyonun bir fonksiyonudur ve bu ilişki genellikle izoterm olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermi, sabit hacimde maddenin belli bir miktarını farklı adsorban miktarlarıyla etkileştirip, adsorpsiyona tabi tutarak elde edilen deneysel verilerden türetilir. Adsorpsiyon izotermi her yeni adsorban madde için deneysel veriler yardımıyla mutlaka belirlenmelidir. Kesikli bir uygulama için adsorpsiyon kütle dengesi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_d = (C_0 - C_d) \frac{v}{m} \quad (1.1)$$

Yukarıda verilen denklemde;

m = Adsorbanın kütlesi (g) ,

V = Hacim (L)

C_0 = Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L) ,

C_d = Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mg/L),

q_d = Dengeye ulaşıldığında adsorplanan madde miktarını (Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı) (mg/g) temsil etmektedir.

Deneyssel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerini ve adsorpsiyon izotermelerini değerlendirebilmek için türetilmiş olan denklemlere adsorpsiyon denklemleri denir.

Yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon denklemlerini şöyle sıralayabiliriz;

1. Langmuir adsorpsiyon denklemi
2. Freundlich adsorpsiyon denklemi
3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi
4. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon denklemi
5. Temkin adsorpsiyon denklemi

Bunlara ilave olarak özel durumlar için geliştirilmiş Kiselev, Polonyi, Redlich–Peterson, Harkins-Jura, Koble-Corrigan ve Fritz-Schlünder adsorpsiyon denklemleri de kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon dengesini belirlemek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan madde derişimine karşı (C_d), adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (q_d) grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir.

Genel olarak, adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı, artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Adsorpsiyon izotermi, adsorplayıcının bir maddeyi ne kadar adsorplayebileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki ilişkiyi yansıtmada hususunda önemlidir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşana kadar, katı faz ile sıvı faz arasında adsorplanan moleküllerinin dağılımını yansıtmaktadır. Adsorplayıcı- adsorplanan ikilisi arasındaki davranışı tanımlamak için en uygun izoterm modelini bulmak oldukça önemlidir.

1.1.7.1.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bu denklem 1932 yılında Nobel kimya ödölünü alan Irving Langmuir tarafından oluşturulmuştur. Bu denklemde adsorpsiyon işleminin, yüzeyin tamamında aynı davranışlar gösterdiği temel alınmıştır. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde eşit enerji seviyelerine sahip belirli sayıda bağlanma bölgelerinin olduğu kabulüne dayanan tek tabakalı bir izoterm

modelidir ve adsorpsiyon işleminin katı yüzeyin bir bileşik ile doluncaya kadar devam ettiğini kabul etmektedir. Bununla birlikte adsorplayıcı yüzeyin homojen olduğu kabulüne dayanmaktadır. Bu model adsorplayıcı yüzeyinde tek tabaka örtülmesine karşılık gelen maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanılmaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler.

Langmuir denklemi, katı-sıvı sistemleri için, şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{c_d}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max}K_L} \right) \quad (1.2)$$

Burada C_d ; denge konsantrasyonunu (mg/L) ve q_d ; denge adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir. Langmuir sabitleri olan q_{max} ve K_L sırasıyla, maksimum adsorplanacak madde miktarını (mg/g) ve bağlanma şiddetini (L/mg) belirtir. Q_{max} ve K_L değerleri, çizilen C_d ' ye karşı (C_d/q_d) Langmuir çizgisel grafiğinin sırasıyla eğim ve kayma değerlerinden belirlenir.

Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge (ayırma) faktörü olarak adlandırılan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir. Langmuir izotermi için temel bir öneme sahip olan ayırma faktörü R_L değeri aşağıda verilen eşitlik 1.3 kullanılarak hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.3)$$

R_L değeri adsorpsiyonun geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz olduğunu belirlemede kullanılan önemli bir göstergedir. Eğer R_L sifıra eşitse adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür, R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması tercih edilir ve 1 den büyük olması tercih edilmez. Yani R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır.

1.1.7.1.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bu denklem Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından türetilmiştir. Freundlich izotermi, farklı sorpsiyon enerji seviyelerine sahip heterojen adsorpsiyonu tanımlayan ampirik bir izoterm modelidir. Freundlich izoterminde tek tabaka sorpsiyonu oluşması gibi bir sınırlama yoktur ve adsorpsiyon geri dönüşümlüdür. Freundlich izoterminde göre sulu fazdaki konsantrasyon artışı ile birlikte adsorbant yüzeyine bağlanma güçleri artar.

Freundlich denklemi, katı-sıvı sistemleri için, eşitlik 1.4 'de verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\ln q_d = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (1.4)$$

Freundlich sabitleri olan K_f , adsorpsiyon kapasitesini, $1/n$ değeri ise adsorpsiyon şiddetini belirtir.

$\ln q_d$ 'ye karşı $\ln C_d$ grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve K_f değerleri belirlenir. $1/n$ değeri birden küçükse adsorpsiyon kimyasal, birden büyükse fiziksel olarak tanımlanır. $1/n$ değerinin sıfıra yaklaşması adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu gösterir. Bunun da ötesinde n değeri 1 ile 10 arasında değişiyorsa adsorpsiyon prosesinin kontrol edilebilir (istemli) olduğu düşünülür. Ayrıca, $1/n$ değerinin 1' e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşiliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q_d) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder. Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir.

1.1.7.1.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon denklemi

Bu denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından, tek tabaka izoterminin geliştirilerek çok tabakalı adsorpsiyona uygulanması ile türetilmiştir. BET denklemi denklem 1.5 'de verilmiştir.

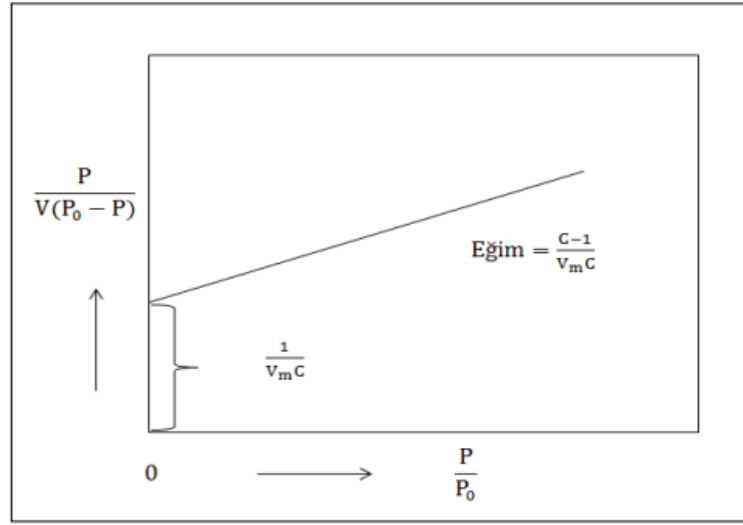
$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (1.5)$$

Denklem 1.5 'de verilen, C ; karakteristik bir sabit, P_0 ; deney şartlarında gazın denge buhar basıncı, V ; 0 °C ve 1 atm basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmi, V_m ; teorik olarak 1 gram adsorbanın 0 °C ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktarda gazın hacmini ifade eder.

Bu denklem doğrusallaştırıldığında, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (1.6)$$

Bu eşitlik yardımıyla çizilen grafiğin (Şekil 1.7) eğimi ve kesim noktasından V_m ve C değerleri hesaplanır.



Şekil 1.7. BET denklem sabitinin belirlenmesi

1.1.7.1.4. Dubinin– Radushkevich (D–R) adsorpsiyon denklemi

Bu model, homojen veya sabit adsorpsiyon potansiyeline sahip adsorplayıcı yüzeyi oluşunu kabul etmediğinden, Langmuir izoterm modelinden daha geneldir. Bu izoterm modeli aşağıda verilen denklem 1.7 ile ifade edilmektedir.

$$q_d = q_m \cdot e^{-B\epsilon^2} \quad (1.7)$$

Bu denklemin doğrusallaştırılmasıyla denklem 1.8 elde edilir.

$$\ln q_d = \ln q_m - B\epsilon^2 \quad (1.8)$$

Denklemden ϵ polanyi potansiyeli, $\epsilon = RT \ln(1+1/C_d)$ olarak ifade edilebilir. Çizilen ϵ^2 'ye karşı q_d çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla q_m ve B değerleri belirlenir.

Bu izoterm adsorpsiyon işleminin fiziksel etkileşme sonucu mu yoksa kimyasal etkileşme sonucu mu gerçekleştiği hakkında bilgi edinmek üzere kullanılmaktadır. Bu amaçla, B , adsorpsiyon enerjisinden yararlanarak, E enerjisi aşağıda verilen denklem 1.9 kullanılarak hesaplanır. E enerjisi, 1-8 kJ/mol arasında ise, adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki etkileşim fizikseldir. E enerjisi 8 kJ/mol' den büyük ise adsorplanan ile adsorplayıcı arasında kimyasal etkileşme söz konusudur.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (1.9)$$

Diğer izoterm modellerinden hesaplanan izoterm sabitleri, adsorpsiyon prosesine ait enerji özellikleri hakkında bilgi vermezken, D-R izotermi, adsorplama enerjisi ve adsorpsiyonun

spesifik özellikleri hakkında bilgi verme niteliğine sahiptir. Ayrıca, D-R izotermi aynı tip gözenekli yüzeylerde meydana gelen adsorplama işlemlerini açıklamak için kullanılabilir.

1.1.7.1.5. Temkin adsorpsiyon denklemi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki azalmanın lineer gerçekleştiğinin kabulü ile uygulanmaktadır.

Temkin izoterm denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$q_d = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_T C_d) \quad (1.10)$$

Burada,

$$B_T = \left(\frac{RT}{b}\right) \quad (1.11)$$

Denklemin doğrusallaştırılmasıyla,

$$q_d = B_T \ln K_T + B_T \ln C_d \quad (1.12)$$

elde edilir. K_T ; temkin izoterm sabiti, B_T ; ısı adsorplama kapasitesi, R ; ideal gaz sabiti (J/mol.K) ve T ; mutlak sıcaklık (K)'dir. Çizilen $\ln C_d$ 'ye karşı q_d grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla B_T ve K_T belirlenir.

1.1.8. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi, kullanılan adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve miktarı ile sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve başlangıç derişimi gibi parametrelere bağlıdır.

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için adsorban ile adsorplanan maddenin temas süresinden yararlanılır. Bilindiği gibi adsorpsiyon işlemi basamaklar halinde gerçekleşmektedir. Bu basamakların anlaşılması açısından adsorpsiyon kinetiği önem kazanmaktadır. Bir adsorpsiyon işleminde, adsorplanan maddenin adsorban tarafından tutulması dört basamakta gerçekleşir.

1. Adsorplanan maddenin, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olması,
2. Adsorplanan maddenin film tabakasına geldiğinde buradaki hareketsiz fazdan geçerek, adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi,
3. Adsorplanan maddenin, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi,
4. Adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi.

Adsorpsiyon işleminde adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması durumunda, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bundan dolayı akışkan hareket ettirildiğinde, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve adsorpsiyon hızı artar. Adsorpsiyonun son basamağı ölçülemeyecek kadar hızlıdır. İlk basamakta iyi bir karıştırma işleminin yapılması, adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacağı için ikinci ve üçüncü basamaklar hızda belirleyici olacaktır. İşlemin ilk birkaç dakikasında ikinci basamak gerçekleşir, adsorpsiyon işleminin geriye kalan kısmının tamamı üçüncü basamakta gerçekleşir ve adsorpsiyon hızını etkileyen basamağın üçüncü basamak olduğu söylenebilir.

Kinetik modeller ile adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın belirlenmesi mümkündür. Ayrıca adsorplanacak bileşenin giderimi için gereken sürenin ve/veya adsorplayıcı veriminin belirlenmesi için de adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir. Literatürde adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen kinetik modeller verilmekte olup, bu modeller kimyasal etkileşimleri temel alan kinetik modeller ve kütle transferini esas alan kinetik modeller şeklinde iki grup altında ifade edilmektedir.

1.1.8.1. Kimyasal Etkileşimlere İlişkin Kinetik Modeller

1.1.8.1.1. Yalancı birinci derece kinetik modeli

Lagergren eşitliği olarak da bilinen yalancı birinci derece kinetik modeli, 1898 yılında Lagergren tarafından türetilmiştir. Bu denkleme göre katı-sıvı sistemlerinin adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi denklem 1.13 ' de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}(q_d - q_t) \quad (1.13)$$

Bu denklemde $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ integrasyon sınır koşulları sonucunda düzenleme yapılırsa, aşağıdaki eşitlik (14) elde edilir.

$$\log(q_d - q_t) = \log q_d - \frac{k_{ads}}{2,303} t \quad (1.14)$$

Bu denklemde dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, (mg/g) q_t ; herhangi bir t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, (mg/g) ve k_{ads} ; yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}) dir. Bu denkleme göre t'ye karşı $\log (q_d - q_t)$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden yararlanılarak, k_{ads} ve q_d değerleri tespit edilir.

1.1.8.1.2. Yalancı ikinci derece kinetik modeli

Ho ve McKay tarafından 1999 yılında geliştirilen bu modele göre adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi denklem 15'de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads,2}(q_d - q_t)^2 \quad (1.15)$$

Bu denklemin $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda denklem 1.16' da verilen eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_d - q_t)} = \frac{1}{q_d} + k_{ads,2}t \quad (1.16)$$

Bu denklemin lineerleştirilip, tekrar düzenlenmesiyle denklem 1.17 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_d^2} + \frac{t}{q_d} \quad (1.17)$$

Bu denklemde, k_2 ; yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ($g/mg.dk$), q_t ; herhangi bir t anındaki birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarını (mg/g) ve q_d ; denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir. Bu denkleme göre t'ye karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla q_d ve k_2 değerleri belirlenir.

Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik denklemlerde adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olarak, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında, elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi ile ortaya çıkan kimyasal adsorpsiyon olduğu kabul edilmektedir. Literatürde sunulan çalışmalarda başlangıç derişiminin arttırılması ile k_2 değerinin azaldığı gözlenmiştir. Başlangıç derişiminin artması katı ve sıvı fazlar arasındaki derişim gradiyentini arttırmakta, buna bağlı olarak adsorbatın adsorban içine kütle transferi de artmaktadır. Bu bulgu özellikle Ho-McKay kinetik modelin kabul ettiği kimyasal etkileşimi desteklemektedir.

1.1.8.1.3. Elovich kinetik modeli

Roginsky ve Zeldovich tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş bir kinetik modeldir. Elovich denklemi denklem 1.18 ile ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-\beta q}t \quad (1.18)$$

Denklemin integrasyonundan denklem 1.19 elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(a\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.19)$$

Bu denkleme göre $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla β ve α sabitleri hesaplanır.

1.1.9. Kütle transferini esas alan kinetik modeller

Adsorpsiyon işleminde hız-belirleyen basamağın tespit edilmesi oldukça önemli bir husustur. Katı-sıvı adsorpsiyon işlemi için, çözünen transferi genellikle ya dış kütle transfer modeli (sınır tabaka difüzyonu) ya da parçacık içi difüzyon modeli veya her ikisi ile karakterize edilmektedir. Çözeltilen adsorpsiyon yöntemiyle bir maddenin uzaklaştırılma mekanizmasının aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleştiği kabul edilmektedir:

1. Adsorplanan maddenin yığın çözelti ortamından adsorplayıcı yüzeyine geçmesi.
2. Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyine sınır tabaka boyunca difüzyonu.
3. Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerde tutunması.
4. Adsorplanan maddenin, adsorbanın iç kısmındaki gözeneklere difüzyonu (Parçacık içi difüzyon).

Çözeltilen herhangi bir maddenin adsorpsiyonunda, gerek hızı gerekse dengeye ulaşmak için gerekli temas süresini etkileyen en önemli etken sınır tabaka direncidir. Adsorplananın, adsorplayıcı yüzeyinden uzaklaştırılmasında ya sıvı faz kütle transfer hızı ya da parçacık içi kütle transfer hızı etkili olmaktadır.

Bu bağlamda adsorpsiyon süreci ve kinetiği üzerine difüzyonun etkisi, Weber ve Morris tarafından 1963 yılında denklem 1.20 'de verildiği ifade edilmiştir.

$$q_t = k_i \sqrt{t} + C \quad (1.20)$$

Denkleme göre, $t^{1/2}$ ye karşı q_t çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla k_i ve C sabitleri belirlenmektedir. C değerinin yüksek olması sınır tabaka etkisinin fazla olduğunu göstermektedir. Grafik tek bir doğrudan oluşuyorsa, adsorpsiyon süreci sadece tanecikler arası

difüzyon ile kontrol edilmektedir. Ancak grafik, eğimleri farklı doğrular içeriyorsa adsorpsiyon sürecini iki ya da daha fazla adım kontrol etmektedir. Literatürde incelenen adsorpsiyon sistemlerinde bu grafiğin genelde üç doğrusal basamaktan oluştuğu görülmüştür. İlk basamak adsorplayıcı ile adsorplanan yüzey arasındaki kuvvetli etkileşmeden kaynaklanan ani adsorpsiyonu, ikinci basamak adsorplanan moleküllerin adsorbanın gözeneklerine geçişi ile ilgili parçacık içi difüzyonu, son basamak ise adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyin aktif merkezlerinde tutunduğu denge adsorpsiyon basamağını yansıtmaktadır. Bu grafiğin tamamı ise tüm adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Difüzyon hız sabiti, ikinci basamağa ilişkin doğrunun eğiminden belirlenir.

Adsorpsiyon kinetiğine kütle transfer etkisini gösteren yöntemlerden biri de McKay ve çalışma arkadaşları tarafından 1981 yılında geliştirilen aşağıdaki denklem 1.21 ile ifade edilmiştir.

$$\ln \left(\frac{c_t}{c_0} - \frac{1}{1 + mk} \right) = \ln \left(\frac{mk}{1 + mk} \right) - \left(\frac{1 + mk}{mk} \right) \beta S_s t \quad (1.21)$$

Denkleme göre t' ye karşı $\ln[C_t/C_0 - 1/(1+mk)]$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden kütle transfer katsayısı, β hesaplanır. B değeri adsorplananın sıvı fazdan katı faza transfer hızı hakkında bilgi vermektedir. B değerinin yüksek olması adsorpsiyonun hızlı olduğunu göstermektedir.

Bu eşitlikte bulunan m ve S_s değerleri ise aşağı verilen denklemler ile hesaplanabilmektedir.

$$m = \frac{W}{V} \quad (1.22)$$

$$S_s = \frac{6m}{(1 - \varepsilon_p)d_p p_p} \quad (1.23)$$

Sonuç olarak, adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler farklı kinetik modeller açısından değerlendirilerek, adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi tespit edilir.

1.1.10. Adsorpsiyonun termodinamiği

Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi termodinamik parametreleri, adsorpsiyon olayını tamamen anlamak için değerli bilgiler vermektedir. Gibbs serbest enerjisi, bir sistemin sabit basınç ve sıcaklık altında üretebildiği kullanılabilir iş miktarını temsil etmektedir.

Entropi, bir sistemin mekanik işe çevrilemeyecek termal enerjisini temsil eden termodinamik terimidir. S ile simgelenir. Çoğunlukla bir sistemdeki rastgelelik ve düzensizlik (kaos) olarak tanımlanır. Enerji içeren bir sistemin iç düzenindeki rassallığı (randomness) ve düzensizliği (disorder) ifade eden bir terimdir. Başka bir deyişle entropi, bir sistemdeki enerji ve maddenin,

rassallığının ve düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Termodinamik açıdan bir sistemin entropisi, o sistemin yararlı bir iş yapabilmesi için sahip olduğu serbest enerji miktarını belirler. Bir sistemin toplam enerjisinin (entalpi) bir bölümü iç düzenin (entropi) kurulması/korunması için kullanılır. Kalan bölümle sistem iş yapabilir.

Entalpi, maddenin yapısında depoladığı her türden enerjilerin toplamıdır. H ile simgelenir. Termodinamikte ısı ve işin toplamına eşittir. Maddenin fiziksel haline, sıcaklık ve basınca ve madde miktarına bağlı olarak değişebilir.

Sistemin ürettiği kullanılabilir işi temsil eden Gibbs serbest enerjisi, bir durum değişiminin ya da bir kimyasal tepkimenin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini değerlendirmek için kullanılmakta olup, Amerikalı bilim insanı J. Willard Gibbs'e ithafen G ile gösterilmektedir. Literatürde adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için gerekli enerjinin genellikle bu durum fonksiyonu ile hesaplanabildiği ifade edilmektedir ve en genel halde aşağıdaki eşitlik 1.24 ile gösterilmektedir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.24)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (1.25)$$

$$K_c = \frac{c_{ads}}{c_d} \quad (1.26)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.27)$$

Bu eşitliklerde K_c denge sabiti (L/mg), R (8.314 J/mol.K) ideal gaz sabiti ve T (K) mutlak çözelti sıcaklığı olup, çizilecek $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla ΔH^0 ve ΔS^0 termodinamik parametreleri belirlenir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir.

ΔH^0 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değeri ise endotermik bir olay olduğunu göstermektedir ve ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. ΔS^0 'ın negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) ara yüzeyde adsorplanan madde derişiminde azalmayı göstermekte olup, aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan madde derişiminin arttığını belirtmektedir. ΔS^0 'ın pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın (düzensizliğin) arttığına işaret etmektedir. Dolayısıyla ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 termodinamik parametreleri de adsorpsiyon işlemi ve mekanizması hakkında bilgiler vermektedir. Ancak unutulmamalıdır ki, adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikimi ile katı yüzey daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır.

1.2. Fotokataliz ve Fotokatalizörler

Fotokatalizör terimi “foto” ve “katalizör” kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır (Kitiş vd., 2009). Katalizör kelimesi “kataliz” olayını gerçekleştiren demektir. Katalizörler, genellikle kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek, tepkime hızını artıran ve böylelikle tepkimenin kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlayan maddelerdir (Çakıroğlu, 2011). Fakat negatif katalizör olarak adlandırılan bazı katalizörler reaksiyon hızını yavaşlatarak tepkimenin dengeye gelme süresini uzatır. Katalizörler, tepkime hızına etki etmesine rağmen kimyasal reaksiyona girmezler ve yüksek kararlılıklarından dolayı değişime uğramazlar (Kitiş vd., 2009). Kataliz sürecini ışıktan soğurduğu enerji ile gerçekleştiren katalizörler “fotokatalizör” olarak adlandırılır (Kızıldaş, 2014).

İdeal fotokatalizörler; kolay sentezlenebilir, ucuz, geniş yüzey alanına sahip (Selçuk, 2011) ve yüksek fotoaktiviteye sahip olmalıdır. Ayrıca, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktive olabilen, toksik olmayan (Saygı, 2010), kimyasallardan ve dış etkilere etkilenmeyen yüksek kararlılıkta olmalıdırlar.

Yeryüzünde bulunan göl, nehir ve dere gibi su yatakları güneş ışığından saçılan fotonlar sayesinde doğal olarak arıtılır. Güneşten saçılan fotonlar, suyun içerisindeki büyük organik molekülleri daha küçük ve kompleks moleküllere parçalama tepkimesini başlatır. Tepkime sonunda su, karbondioksit ve diğer zararsız moleküller açığa çıkar. 1980’li yıllardan beri süre gelen çalışmalar neticesinde, güneş ışınları sayesinde gerçekleşen doğal su arıtım sürecini yarı iletken maddelerin hızlandırdığı keşfedilmiştir (Çakıroğlu, 2011).

1.2.1. Homojen ve heterojen fotokatalizörler

Heterojen fotokataliz konusu araştırılmaya başlandığından beri ticari uygulamaların geliştirilmesi için umut vadeden pek çok araştırma alanı ortaya çıkmıştır. Bu araştırma alanlarından bazıları:

Fotokatalizörler, reaksiyon ortamına göre, homojen ve heterojen fotokatalizörler olarak iki farklı sınıfa ayrılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen sistemlerde hem fotokatalizör yüzeyinde hem de ara yüzeyde gerçekleşir (Mahmiani, 2016). Heterojen fotokataliz, katalizör yüzeyinde meydana gelen fotoreaksiyonları içermektedir (Metinyurt, 2011). Heterojen fotokatalizörler, katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeylerinde saf organik sıvı faz ve sulu çözelti gibi farklı ortamlarda aktif olabilmektedir (Mahmiani, 2016).

Heterojen fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve yeni uygulama alanlarının bulunması adına birçok çalışma yürütülmektedir. Çalışmaların yürütüldüğü bazı uygulama alanları:

- İnce film ya da gaz halde bulunan organik kirleticilerin parçalanarak zararsız bileşenlere ayrılmasında yarıiletken taneciklerin kullanımı,
- Işık maruziyeti altında, yarıiletken fotokatalizörlerin virüs ve bakterilerin parçalanmasında kullanımı,
- Zararlı organik bileşiklerin parçalanmasında yarıiletken fotokatalizörlerin kullanımı,
- Nanokristalli fotoelektrokimyasal pillerin geliştirilmesinde kullanımıdır (Metinyurt, 2011).

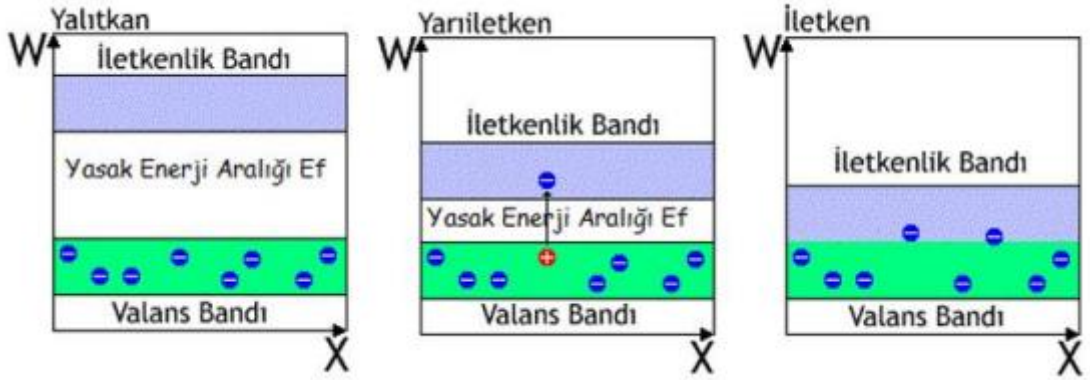
1.2.2. Bant teorisi – iletken, yarı iletken ve yalıtkan

Enerji bant teorisi (bant teorisi), katı maddelerin “bant” olarak isimlendirilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak elektron hareketlerini tanımlamaktadır (Çirlengiç, 2014). “Değerlik bandı” ve “iletkenlik bandı” olmak üzere iki adet enerji bandı bulunmaktadır. Değerlik bandı elektronlarla dolu iken, iletim bandı boştur (Özgür, 2013). Sentezlenen maddelerin elektriksel iletkenliği, bu iki bant arasında bulunan enerji boşluğuna göre sınıflandırılır. Değerlik bandında bulunan elektronların maksimum enerji seviyesi “değerlik bandı maksimumu” olarak adlandırılır. İletkenlik bandındaki en düşük enerji seviyesi ise “iletkenlik bandı minimumu” olarak adlandırılır. Değerlik (valans) bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektron içermeyen yasaklı bölgeye “bant boşluğu” veya “bant aralığı” denmektedir (Özgür, 2013).

İletken maddeler, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji boşluğu olmayan, yani bu iki bandın üst üste olduğu maddelerdir (Çirlengiç, 2014). Böylelikle, iletken maddelerin valans bandındaki elektronları düşük ama kabul edilebilir herhangi bir enerjiye maruz bırakıldıklarında bantlar arasında serbestçe hareket edebilmektedir.

Yalıtkanlar, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant boşluğunun aşılabilmesi için 4 eV’ den daha büyük enerjiye ihtiyacı olan maddelerdir (Özgür, 2013). Bu da elektron aktarımı için yüksek güç gerektirmektedir. Bu yüzden yalıtkanlar, elektrik akımını hemen hemen hiç iletmezler.

Yarıiletkenler de ise, değerlik bandı ile iletim bandı bitişik olmamasına karşın aralarındaki boşluk yalıtkanlar kadar da büyük değildir (Çirlengiç, 2014). Yarıiletkenler, 4 eV’ den daha küçük büyüklükteki enerji maruziyeti sonrasında elektrik akımını iletebilmektedir. Elektronun, valans bandından iletkenlik bandına geçmesi için gerekli enerji ışık enerjisinden sağlanıyorsa bu yarıiletken maddeler fotokatalizör olarak adlandırılır (Mahmiani, 2016). Aşağıda verilen Şekil 1.8’ de yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin bant yapıları gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bant seviyeleri (Sayılkan, 2007; Çakıroğlu, 2011, p.9)

Yarıiletkenin valans bandındaki bir elektronunun iletkenlik bandına geçebilmesi için, en az bant aralığı kadar veya daha büyük enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ederek uyarılması gerekir. Bu fotonlar uyarıcı fotonlar olarak da adlandırılır. Uyarılan elektron ise, iletkenlik bandına geçer ve burada elektron fazlalığı (e^-_{IB}) oluşur. Değerlik bandında ise yerini boşaltan elektrondan dolayı "hole" diye de adlandırılan boşluk (h^+_{DB}) oluşur (Sayılkan, 2007).



Oluşan elektron boşlukları da elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Boşluklar, elektronların aksine pozitif yüklüymüş gibi davranış sergiler. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,



denklem 1.29 ve 1.30' da gösterilen redoks tepkimelerinde birlikte yer alırlar. Yarıiletken maddelerde, valans bandındaki elektronun iletim bandına geçmesiyle valans bantta oluşturduğu boşluğun yükseltgeme gücü, iletim bandına geçen elektronun indirgeme gücünden daha büyüktür. Bu sebeple yarıiletken madde yüzeyine adsorplanacak madde ilk olarak elektron boşlukları ile etkileşmektedir.

Bir fotokatalizör yüzeyinde sırasıyla;

- Işık kaynağından gelen uyarıcı fotonlar ile fotokatalizörün uyarılması,
- Sıvı faz içerisindeki reaktantın fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon evresinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,

- Kataliz olayı sonucunda oluşan ürün ya da yan ürünlerin fotokatalizör yüzeyinden desorpsiyonu (Sayılkan, 2007) olayları gerçekleşir.

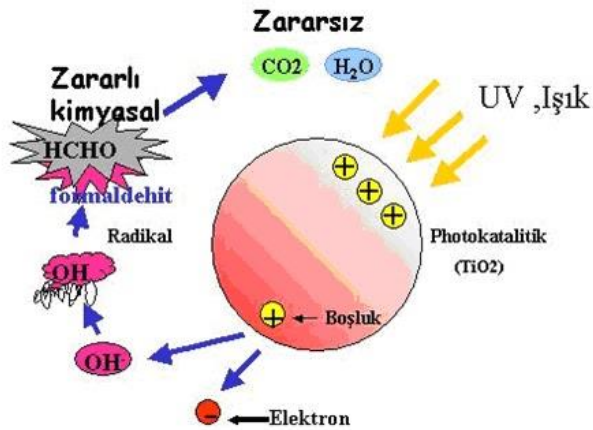
Fotokatalitik degradasyon tepkimelerinde metal oksitler ve sülfidler yarıiletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu tepkimeler için çoğunlukla metal oksit bileşikleri tercih edilir. Bunun nedeni metal oksitlerin değerlik bantlarının diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olmasıdır (Özgür, 2013).

Fotokatalizörün çalışma prensibi bant boşluğu enerjisine (E_g) dayanmaktadır (Sayılkan, 2007). Yarıiletken fotokatalizörün bant boşluk enerjisi, elektriği iletebilmesi için gereken minimum ışık enerjisini ifade eder. Bant boşluğu enerjisi ne kadar az olursa, fotokatalitik aktiviteye ulaşılması o kadar kolay olacaktır. Her yarıiletkenin bant boşluğu enerjisi birbirinden farklı değerler alır. Örneğin; demir oksit'in (Fe_2O_3) bant boşluğu enerjisinin aşılabilmesi için en az 2.2 eV enerji gerekirken, çinko oksit (ZnO) bant boşluğu enerjisinin aşılabilmesi için en az 3.2 eV kadar enerji gerekmektedir. Başka bir deyişle, demir oksitin valans bandındaki elektronunun iletkenlik bandına geçerek valans bandında boşluklar oluşturabilmesi için gerekli olan enerji çinko oksite göre daha düşüktür.

Fotokatalitik degradasyon sırasında aktif rol oynayan boşluklar, pozitif oksidasyon potansiyeline sahiptir ve bu sayede kimyasal maddeleri oksitlerler (Şekil 1.9). Bu duruma örnek olarak; suyun oksidasyonu sonucunda hidroksil radikalinin oluşması verilebilir (Özgür, 2013).



Oksidasyon sonucunda oluşan hidroksil radikali çok güçlü bir moleküldür ve ortamdaki zararlı kimyasallarla tepkimeye girer. Tepkime sonucunda zararsız bileşenler açığa çıkar.



Şekil 1.9. Fotokataliz ile degradasyon mekanizması (Demir, 2021, s.15)

1.2.3. Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen faktörler

1.2.3.1. Işık Şiddetinin Etkisi

Bir fotokataliz tepkimesinin gerçekleşebilmesi için ışık kaynağına ihtiyaç vardır. Kullanılacak ışık kaynağı, fotokataliz tepkimesinin gerçekleşebilmesi için gereken enerji miktarı göz önünde bulundurularak seçilmelidir (Özgür, 2013). Yarıiletken fotokatalizörlerin aktif olabilmeleri için, en az bant boşluğu enerjileri kadar ya da daha büyük enerjili bir ışınla uyarılmaları gerekmektedir (Büyükpınar, 2011). Fotokataliz tepkimesinde kullanılan yarıiletkenin, bant boşluğuna ve kullanılan ışık kaynağından saçılan ışın demetlerinin dalga boyuna bağlı olarak değişiklikler meydana gelebilmektedir (Kızıltaş, 2014).

Fotokataliz tepkimesi ışın şiddeti düşük bir ışık kaynağı ile gerçekleşirse, tepkimenin hızı uyarıcı ışının yoğunluğu ile lineer olarak artmaktadır. Yüksek ışın şiddeti ile gerçekleşen fotokataliz tepkimelerinin hızının artışında da neredeyse aynı etki görülmektedir. Ancak, orta şiddetli ışın ile gerçekleşen fotokataliz tepkimelerinin hızı, ışın yoğunluğunun karesi ile doğru orantılı olarak artmaktadır (Büyükpınar, 2011). Işık şiddeti arttırıldıkça fotokatalitik degradasyon hızı da önemli ölçüde artar. Fotokatalizörün aktif bölgesinde gerekli olan foton enerjisine ulaşıldığında, fotojenerasyon hızı ışın yoğunluğuna daha az bağımlı hale gelir. Ayrıca, aşırı ışık yoğunluğu fotokatalizör yüzeyindeki aktif bölgenin kısıtlı olması sebebiyle fotokatalitik ayrışmaya katkı sağlamaz (Çobanoğlu, 2022).

Işık kaynağı olarak görünür bölge ışınları yayınlayan kaynakların tercih edildiği uygulamalarda, fotokatalitik degradasyon hızının başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonra ise sabit kaldığı gözlenir. Bunun sebebi, belirli bir süre sonra ışın yoğunluğunda büyük değişimlerin yaşanmamasıdır (Kızıltaş, 2014).

1.2.3.2. pH Etkisi

pH, fotokataliz çalışmalarında mutlaka çalışılması gereken oldukça önemli bir parametredir. Ortam pH'sinde meydana gelen değişiklikler, fotokatalizörün yüzey yükünü ve izoelektrik noktasını etkilemektedir (Çobanoğlu, 2022). İletkenlik, değerlik bantlarının konumu ve oluşan agregatların boyutu, fotokatalizör parçacıklarının yüzey yükünden etkilenmektedir (Büyükpınar, 2011). Bu sebeple, fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen degradasyon tepkimeleri ortamdaki pH değişikliklerinden etkilenmektedir.

1.2.3.3. Sıcaklık

Zararlı organik bileşiklerin fotokatalitik degradasyon tepkimeleri ile uzaklaştırılmasında ortam sıcaklığının önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz sırasında oluşan elektron boşluk

çiftlerinin yeniden bir araya gelme hızları, sıcaklığın artmasıyla doğru orantılıdır. Ortamdaki yüksek sıcaklık, yüzeydeki redoks tepkimelerinin oluşumunu ve fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesini azaltan bir etki yapmaktadır. Bu negatif etki, yük çiftlerinin yeniden birleşmesi sırasında oluşan reaksiyonların, ortamdaki moleküllerle gerçekleşen reaksiyonlarla yarışmalı reaksiyonlar olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyona uğrayan moleküllerin desorpsiyona uğrama süresini ve meydana gelen radikal miktarını azaltmaktadır (Fu vd., 2011).

1.2.3.4. Başlangıç Kirletici Konsantrasyonu Etkisi

Fotokatalitik degradasyon prosesinde kullanılan fotokatalizörün kirleticiyi bozundurma verimi ortamda bulunan kirleticinin konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Fotokatalitik degradasyonda, fotokatalitik aktivite başladıktan sonra meydana gelen hidroksil radikalleri, fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan kirleticileri yükseltgeyerek parçalamaktadır. Ancak, kirletici miktarı çoğaldıkça fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan kirletici moleküller artmaktadır. Bu kirleticilerin parçalanabilmesi için hidroksil radikali gibi daha fazla gerekli reaktif türlere ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı ışık yoğunluğu, fotokatalizör miktarı ve ışınlama süresi ile çalışıldığı takdirde katalizör yüzeyinde oluşan radikal türlerinde herhangi bir artış söz konusu olmaz. Bu sebeple katalizör yüzeyinde bulunan mevcut radikal miktarı yüksek konsantrasyonlu kirleticilerin degradasyonu için yetersiz kalır. Kısaca, kirletici konsantrasyonunun artması degradasyonu yavaşlatır (Sakthivel vd., 2003; Sayılkan, 2007). Ayrıca, substrat konsantrasyonundaki artış sebebiyle fotokatalizör yüzeyinde adsorplanan ara maddeler oluşabilmektedir. Fotokatalizör yüzeyinde tutunan ara maddelerin yavaş difüzyonu, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin deaktif olmasına sebep olarak degradasyon hızını negatif yönde etkileyebilir (Ahmed vd., 2010).

1.2.3.5. Fotokatalizör Miktarının Etkisi

Bir fotokatalitik degradasyon prosesinde fotokatalizör maddenin miktarı, fotokatalitik degradasyon tepkimelerinin hızı üzerinde ve fotokatalitik degradasyon ile sağlanan maximum giderim kapasitesi üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir. Fotokataliz reaksiyonlarında, yarıiletken fotokatalizör yüzeyine düşen uyarıcı fotonların tamamının soğurulabilmesi ve gereğinden fazla yarıiletken madde kullanılmaması adına ideal fotokatalizör dozajı belirlenmelidir. Bu sebeple gerçekleştirilecek her fotokatalitik degradasyon reaksiyonu için deneysel çalışmaların başlangıcında optimum fotokatalizör miktarının belirlenmesi gerekmektedir (Sayılkan, 2007). Heterojen fotokataliz reaksiyonlarında, reaksiyon hızı fotokatalizör miktarı ile orantılı olarak artmaktadır. Ancak, gereğinden fazla miktarda

fotokatalizör kullanımı foton saçılmasını artırarak süspansiyon içerisine giren foton miktarını azalttığından dolayı reaksiyon hızını negatif yönde etkilemektedir (Büyükpınar, 2011).

1.3. Boyar Maddeler

1.3.1. Boyar maddelerin genel yapısı ve tarihçesi

Boyar maddeler, uygulandığı materyalin yüzeyiyle kimyasal bağ kurarak materyale renk veren kimyasal bileşiklerdir. Boyar maddeler binlerce yıldır birçok farklı amaç için kullanılmaktadır. Boyar maddelerin bilinen eski kullanımı yaklaşık 4.000 yıl önce Mısırlılar tarafından mumyalama işlemi için kullanımıdır (Dörtkol vd., 2020).

Boyar maddelerin tekstil endüstrisinde boyama proseslerinde tercih edilebilmesi için taşınması gereken iki ana özellik vardır. Bunlar, elyaf üzerine bağlanabilirlik ve boyar maddenin renkliliğidir. Boyalar birçok kimyasal madde içermektedir. Fakat genellikle içerdikleri iki ana bileşik kromofor ve fonksiyonel gruptur. Bir ya da daha çok bağ içeren kromofor, boyanın rengi için önem taşıyan bir bileşiktir. Değişkenlik gösteren kromofor bağları üzerilerine düşen ışığı absorplayarak boyanın parlak görünümünü sağlamaktadır. Boya endüstrisinde en yaygın kullanılan kromofor grubu azo grubudur. Sülfür ve indigo içeren gruplar da yine yaygın olarak kullanılmaktadır. Fonksiyonel grup, boyanın uygulandığı yüzeye bağlanmasını sağlar ve uygulanacak materyalin özelliklerine göre seçilecek fonksiyonel grup değişiklik gösterir (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

Renkli organik bileşiklerin tamamı, renk oluşumunu sağlayan doymamış kromofor grubu içerirler ve kromofor grubunu taşıyan bileşikler kromojen olarak isimlendirilmektedir. Herhangi bir kromojenin boyar madde olarak kabul edilmesi için molekül yapısında kromofor haricinde osokrom olarak adlandırılan amino ($-NH_2$), metoksil ($-OCH_3$), yer değiştiren amino ($-NHR$, $-NR_2$), sülfonik ($-SO_3H$), hidroksil ($-OH$) ve karboksil ($-COOH$) gruplarının da olması gerekmektedir. Boyar madde molekülünün yüzeye karşı affinitesini ve suda çözünmesini bu gruplar sağlamaktadır. Nitrozo (N_2O), karbonil ($C=O$), nitro ($R.NO_2$), azo (N_2O), etilenik çift bağ ($-C=C-$) ve tiyokarbonil ($-C=S-$) gibi çift bağlı gruplar kromofor gruplarına örnek olarak verilebilir (Arıcı, 2000).

Günümüzde kullanılan sentetik boyaların birçoğunda; benzen, antrasen ve naftalin gibi molekül yapısında çift bağ içeren aromatik halkalar bulunmaktadır. İnsan gözüyle renksiz gözükken bu aromatik çekirdekler morötesi ışınlarını absorplayarak aktive olurlar. Boyar madde üretimi sırasında her zaman aynı renk tonunu tutturmak neredeyse imkansızdır. Bu sebeple, boyar maddenin renk tonuyla orantılı olarak; dekstrin, sodyum sülfat, sodyum klorür gibi yardımcı maddeler ilave edilir ve renk tonunda süreklilik sağlanır. Ayrıca, bazı boyar maddelerin dayanıklılıklarını artırmak amacıyla yapılarına sağlamlaştırıcı stabilizör ilave edilmektedir (Dörtkol, 2014).

1.3.2. Boya ve boyar madde arasındaki farklar

Materyallerin yüzeyinin dış etkilere korunması ve güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddeler boya olarak adlandırılır. Çoğunlukla günlük konuşma dilinde boya ve boyar madde kelimeleri birbirileri yerine kullanılmaktadır. Fakat bu iki sözcük eş anlamlı değildir.

Boyarlar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye uygulanan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kurumması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanmış hale gelir. Bu işlem gerçekte bir boyama işlemi değil bir örtme işlemidir. Genellikle boyalar anorganik yapıda olmaları da organik yapıda olanları da mevcuttur. Uygulandıkları yüzeylerde herhangi bir değişiklik yapmazlar ve bu sayede kazıma prosesleriyle yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Materyallerin kendilerini renkli hale getirmek için uygulanan maddelere ise boyar madde denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde olarak tanımlanamaz. Boyar maddeler ile yapılan renklendirme boyalar ile yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Genellikle boyar maddeler, çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyar madde uygulandığı materyalin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal ilişkiye girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirir. Boyar maddeye maruz kalan materyal işlem sonucunda boyar madde ile tam anlamıyla birleşir. Boyanan yüzey; kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel uzaklaştırma prosesleriyle başlangıçtaki renksiz durumuna dönüştürülemez.

1.3.3. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler; çözünürlüklerine, uygulama yöntemlerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır.

1.3.3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

1.3.3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünen boyar maddeler birçok farklı sulu uygulama için uygundur. Bu boyar maddelerin hepsi en az bir adet tuz oluşturabilen grup içerir ve bu sayede suda çözünürdürler. Ancak her boyanın suda çözünürlüğü birbirinden farklıdır. Suda çözünen boyar maddeler, ilk olarak bir boyayı suyla karışabilen çözücü içinde dağıtarak ve sonrasında boya çözeltisini sulu bir reçine çözeltisine ekleyerek hazırlanabilir. Direkt, reaktif, optik beyazlatıcı, katyonik ve anyonik boyar maddeler suda çözünen boyar maddelerdir (Mutlu, 2021).

1.3.3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Suda çözünmeyen boyar maddeler tekstil ve diğer endüstrilerde kullanılmak üzere; pigmentler, substratta çözünen boyar maddeler, geçici çözünürlüğe sahip boyar maddeler, organik çözücüde çözünen boyar maddeler olarak gruplara ayrılırlar (Doğan, 2017; Mutlu, 2021).

1.3.3.2. Boyar Maddelerin Uygulama Yöntemine Göre Sınıflandırılması

1.3.3.2.1. Reaktif boyar maddeler

Tekstil endüstrisinde yakın zamanda gerçekleşen teknolojik gelişmeler sonucunda reaktif boyalar geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Reaktif boyalar eşsiz yapıları sayesinde diğer boyalara nazaran tekstil kumaşlarıyla çok daha güçlü kimyasal bağ kurarlar. Reaktif boyalar, protein liflerindeki amino gruplarını ya da selüloz lifinde bulunan hidroksil gruplarını çeken kimyasal gruplar içermektedir (Panda, 2013). Bir reaktif boyanın temel yapısını, kromoforik sistem, suda çözünürlüğü sağlayan sülfonat grupları, reaktif grup, reaktif grubu boya molekülünün diğer bölümüne bağlayan ya da direkt kromofora bağlayan grup oluşturur (Broadbent, 2001). Moleküle rengini veren kromofor grubu, antrakinon, bakır ftalosiyanın, azo ya da trifenodioksazin kromoforlarından biri olabilir.

Uygulandıkları kumaş lifleriyle kovalent bağ oluşturan anyonik karaktere sahip reaktif boyalar, her ne kadar naylon ve yün kumaşlara uygulansa da pamuk materyallerin renklendirilmesinde daha yaygın olarak kullanılır. Reaktif boyalar; nispeten kolay uygulanabilirlikleri, birçok uygulama prosesine uyumlu olmaları, çözünebilir olmaları, düşük yıkama hassasiyetine ve geniş ve parlak renk skalasına sahip olmaları gibi avantajları sebebiyle sıklıkla tercih edilen boya sınıflarındandır (Khatri vd., 2015). Ayrıca, soğukta bekletme tekniğiyle de yüzeylere uygulanabildiği için enerji tasarrufu sağlamaktadırlar.

1.3.3.2.2 Vat boyar maddeler

Genellikle pamuğun boyanmasında kullanılan vat boyalar halen revaçta olan en eski boya türlerindendir. Günümüzde mavi kot pantolonun popüler olması sebebiyle en bilindik vat boya indigo mavisidir. İndigo bitkisi yapraklarının bitkinin gövdesinden ayrılarak uygun koşullarda fermante edilip daha sonra ekstrakte edilmesinden dolayı “vat” ismini almıştır. Vat boyalar, ıslaklık haslığı ve yüksek ışık gerektiren boyama proseslerinde kullanılabilirler. Esasında suda çözünmez yapıya sahip olan vat boyar maddeler, alkali solüsyon içerisinde kimyasal indirgemeye uğrayarak suda çözünebilir hale gelirler ve böylelikle lif üzerinde kalıcılık sağlayabilirler. Vat boyalar ile gerçekleştirilen boyama işlemi sonrasında vat boya molekülü

oksitlenir ve bir daha çözünmez. Bu sayede yüksek yıkama haslıkları sağlanır (Broadbent, 2001).

1.3.3.2.3. Dispers boyar maddeler

Hidrofobik karaktere sahip; polyester, selüloz, naylon, yapay ipek, asetat gibi yarı sentetik ya da sentetik lifler boyar maddelerin sulu çözeltileriyle boyanamamaktadır. Dispers boyar maddeler isimlerinden de anlaşılacağı gibi suda çözünmeyen veya az miktarda çözünen maddelerdir. Dispers boyar maddeler, iyonik karaktere sahip değildirler ve hidrofobik yüzeylere sulu dispersiyon halinde uygulanırlar (Mock, 2004). Kolloidal yapıda bulunan dispers boyar maddelerin birçoğu; düşük molekül ağırlığına sahip, antrakinon ve mono-azo türevi maddelerdir. Yapılarında bulunan hidroksietilamino grupları suda düşük çözünürlüğe sahip olmalarını ve dolayısıyla yüksek verimli boyama kapasitesine sahip olmalarını sağlamaktadır (Broadbent, 2001).

Genellikle polyester boyaması yapılırken, dispers boyanın substrata daha iyi nüfuz etmesi için ilave olarak taşıyıcı madde uygulanmaktadır. Bu taşıyıcı maddelerden kaynaklı kumaşta istenmeyen koku ve ışık haslığı gibi problemler meydana gelebilmektedir. Fakat boyama prosesinde basınçlı boyama makineleri tercih edildiği takdirde taşıyıcı madde gerekmeksizin boyama işlemi gerçekleştirilebilir (Clark, 2011).

1.3.3.2.4. Asidik (Anyonik) boyar maddeler

Asidik boyar maddelerin isimlerinden de anlaşılacağı üzere molekül yapılarında en az bir asit fonksiyonu yer almaktadır. Asidik boyar maddeler, bazen karboksilik asit tuzlarından oluşsalar da çoğunlukla sülfonik asitlerin sodyum tuzlarından oluşan çok önemli bir boyar madde sınıfıdır (Broadbent, 2001). Anyonik karaktere sahip olan asidik boyar maddeler pH 3.0-7.0 aralığında ipek, naylon ve yün kumaşlara uygulanabilir. Ayrıca, protein elyafların boyanmasında da kullanılmaktadırlar (Bozdağan, 1984).

Boyama sırasında, boyanın kumaş lifiyle kimyasal reaksiyona girmesi sonucu lif üzerinde çözünmez renk molekülleri oluşur. Boyanın lif üzerinde kalıcılığını sağlamasında iyon-iyon elektrostatik kuvvetler etkindir (Clark, 2011). Asidik boyar maddeler ile gerçekleşen boyama işlemi, uygulanan lifte bulunan amonyum iyonuna bağlı anyon ile boya banyosundaki boya anyonunun yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır.

Molekül ağırlığı 300-1000 g/mol aralığında değişen görece düşük molekül ağırlığına sahip bu boyar maddeler endüstride kullanılan boya tüketiminin yaklaşık %30'unu oluşturmaktadır (Lewis, 1999). Her ne kadar boyama metodolojisi boyanacak maddenin özelliklerine göre

değişkenlik gösterse de asidik boyalar düşük pH değerlerinde uygulanmalıdır (Bozdağın, 1984).

1.3.3.2.5. Katyonik (Bazik) boyar maddeler

Heterosiklik halka türevleri olan katyonik boyar maddeler, oksokromofor olarak $-NR_2$ ve $-NH_2$ gruplarını içerirler. Heterosiklik halka kinoid sistemde bulunur ve koromofor olarak davranır (Singh, 2002). Katyonik boyar maddeler genel olarak naylon, kağıt ve akrilik materyallere uygulanırlar, ancak modifiye edilmiş bazı polyester substratlara da uygulanmaktadır. Katyonik boyar maddeler, iyon değişimi yoluyla anyonik yüzeyli liflere bağlanır ve böylelikle lif renklendirilir. Katyonik boyar madde uygulanan hidrofobik karakterli akrilik liflerinde, oksijene ve suya erişim kısıtlı olduğundan daha yüksek yıkama ve ışık haslığı görülürken, doğal liflerde daha düşük ışık haslığı görülmektedir (Broadbent, 2001).

1.3.3.2.6. Kükürt boyar maddeler

Yapılarında kükürt ya da sodyum sülfid içeren, uygulandıkları substrata siyah veya kahverengi renk veren organik boyar maddelerdir. Temel bileşenleri genellikle en az bir nitro, nitrozo, amino, ikame edilmiş amino veya hidroksi grubu taşıyan benzen naftalin, difenil, difenilamin, azobenzen gibi nispeten yaygın aromatik bileşiklerdir. Kükürt boyar maddeler, Na_2SO_3 ile biraraya geldiklerinde yapılarındaki sülfür bağları kopar suda çözünür hale gelirler (Divriklioğlu, 2015; Aslan, 2020). Uygulandıkları substrat ile; sülfürizasyon, ikame, halka oluşumu, indirgeme ve oksidasyon dahil olmak üzere çeşitli reaksiyonlara girerler.

Tarihteki ilk kükürt boyası 1873 yılında Croissant ve Bretonniere tarafından hazırlanmıştır. Kükürt boyaları, 2007 yılında 8.500 tonla Çin'de en çok üretilen üçüncü boya olmuştur. Selülozik liflerde kullanılan boyaların yaklaşık %50'si kükürt boyalar ve bunların yaklaşık %80'i siyah renkli kükürt boyalardır. Kükürt boyaları esas olarak tekstil selülozik malzemelerinin veya selülozik liflerin sentetik liflerle karışımlarının boyanmasında kullanılır. Ayrıca, sınırlı miktarlarda ipeğin, kağıdın ve bazı deri türlerinin boyanmasında kullanım bulunduğu özel uygulamalar da mevcuttur. Sentetik boyalar arasında, kükürt boyaları tüm boyar madde sınıfları içinde en mat renk aralığına sahip boyar maddelerdir. Ucuz olmaları, kolay uygulanabilir olmaları, mükemmel yıkama ve iyi ışık haslığı sergilemeleri sebebiyle kükürt boyar maddelerin endüstride kullanımı yaygındır. (Benkhaya, 2020a)

1.3.3.3. Kimyasal Yapısına Göre Boyar maddeler

1.3.3.3.1. Azo boyar maddeler

Azo boyalar, kimyasal yapılarında bir azo grup ($-N=N-$) bulunan sentetik organik bileşiklerdir. Azo boyar maddelerin kimyasal yapılarının temelini; suda çözünebilen gruplar, omurga, kromoforik grup ve osokrom grup oluşturmaktadır. Azo bağları ve bu bağların ilişkili olduğu osokromlar ve kromoforlar azo boyaların rengini belirleyen etmenlerdir. “Azo grubu naftalenlere, benzen halkalarına, aromatik heterosiklere veya enolize edilebilir alifatik gruplara bağlanabilir” (Benkhaya, 2020b).

Canlı renklere sahip olan, diazotasyon ve ayırma yöntemiyle kolaylıkla sentezlenebilen azo boyalar, dünya çapındaki tüm sentetik boyaların 2/3'ünü oluşturmaktadır. Günümüzde boya endüstrisinde en büyük hacimli üretim azo boyar madde üretimidir. Yaklaşık 3.000 çeşit organik yapıli azo boya çeşiti ticari olarak pek çok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, azo boyar maddelerin endüstrideki yaygın kullanımına karşın, canlılar üzerinde toksik etkilere sahip olmaları ve biyolojik olarak zor parçalanabilir olmaları sebebiyle oluşturdıkları atık suyun arıtımı güçtür (Pandey, Singh ve Iyengar, 2007). Bu sebeple, yüksek organik ve inorganik kirlilik içeren azo boyama atık suları çevreyi tehdit etmektedir (Balpetek vd., 2014; Becenen, 2017).

1.3.3.3.2. Nitro boyar maddeler

Nitro boyar maddeler, günümüzde çeşitli ticari faaliyetler için yaygın olarak kullanılan bileşiklerden oluşmaktadır. Ancak, bu boyar maddelerin ticari değeri nispeten düşüktür. Nitro boyalar, kullanımına ilk olarak ipek ve yün gibi doğal hayvan liflerinin boyanmasıyla başlanan asidik boyalardır. Nitro boyaların en önemli türü nitro difenil aminlerdir. Nitro difenil aminler, küçük molekülü boyalardır ve bu sayede polyester gibi yoğun lifleri boyayabilirler. Sülfatlanmış I-nitrozo-2-naftolün demir kompleksleri endüstri için önemli arz eden nitro boyar maddelerdir. Örneğin; CI Asit Yeşil 1; kağıt boyama için kullanılan ucuz nitro boyar maddelerdendir (Gregory, 1990). Nitro boyar madde sınıfındaki önemli ve yaygın kullanıma sahip boyaların büyük bir kısmı sarı tonlardadır. Bu sınıftaki boyar maddeler çok güçlü yapıya sahip değildirler ama düşük maliyetli ara maddelerden basit prosesler ile sentezlenebildikleri için etkin maliyetlidirler (Gregory, 1990).

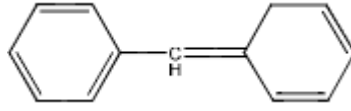
1.3.3.3.3. Karbonil boyar maddeler

Karbonil boyar maddeler yapılarında, bir karbonil ($C=O$) grup ve bu gruba konjuge olarak çift bağlar içerirler. Bu boyar maddeler yapılarında, maksimum absorpsiyon değerini değiştirerek görünür spektrumun herhangi bir bölgesinde renk almasını sağlayan elektron verici gruplar

içerebilir (Christie, 2014). En önemli karbonil boyar madde türü antrakinonlardır. İndigoidler, kumarinler, kinakridonlar, diketopirrololpirroller, perilenler, naftalimidler, benzodifuranonlar ve perinonlar diğer önemli karbonil boyar madde çeşitleridir.

1.3.3.3.4. Arilmetin boyar maddeler

Bu sınıfta yer alan boyar maddelerin genel kimyasal formülleri; (Ar-X= Ar) şeklindedir. Verilen bu formüldeki "X" (-CH=) veya (-N=) biçiminde olabilir (Şekil 1.10). X' in (-CH=) olarak bulunduğu bileşikler diarilkarbonyum, (-C(Ar)=) olarak bulunduğu bileşikler ise trialkilkarbonyum adını alır. Arilmetin boyar maddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine bağlıdır.



Şekil 1.10. Arilmetin boyar maddesi (Kabay, 2002)

1.3.3.3.5. Polimetin boyar maddeler

Yapısında çok sayıda konjuge dien biçiminde ikili bağ bulunduran ve doğada sıklıkla bulunan boyar maddelerdir. Polimetin boyar maddelere örnek olarak; domatese rengini veren likopenler ve havuca rengini veren karotenler verilebilir.

1.3.3.3.6. Metal kompleks boyar maddeler

Metal kompleks boyar maddeler, yün, polyamid ve deri boyamada kullanılan, molekül yapılarında kompleks bağlı krom, bakır, demir gibi metal iyonlarını merkez atomu olarak içeren anyonik boyar maddelerdir. Polyamid liflerinin asit boyar maddelere göre yüksek haslıklarda kolaylıkla boyanmasını sağlayan ve suda çözünebilen boyar maddelerdir. Ancak asit boyar maddelerin renklerine kıyasla daha soluk ve cansız renktedirler. Bir çeşit asit boyar madde olan bu boyar maddeler, yapılarında asıl renk veren maddenin yanı sıra krom, nikel veya kobalt metallerinin bir veya daha fazla atomunu içerirler. Metal kompleks boyar maddeler, yüksek haslıklarından dolayı koyu renkli boyama uygulamalarında tercih edilir. Işık ve yaş haslıkları iyi olmasına rağmen migrasyon yeteneklerinin iyi olmaması, cansız ve soluk renkli olmaları kullanımlarını kısıtlamaktadır.

1.4. Nanomalzeme Üretim Yöntemleri

1.4.1. Sol-jel yöntemi

Kimyagerler J.J. Ebelmen ve Graham 1846 yılında yapmaya başladıkları çalışmalarla sol-jel yöntemiyle inorganik seramik ve cam malzemelerin üretiminde yeni bir alan açmışlardır (Hench vd., 1990; Wang, 2020). Sol-jel yönteminin bu iki öncüsü, asidik koşullar altında tetraetil ortosilikat (TEOS), Si (OC₂H₅)₄'ün hidrolizi ile "cam benzeri bir malzeme" olarak adlandırdıkları SiO₂'yi elde etmişlerdir (Hench vd., 1990). 1930'da Shott Company'den Geffcken ve Berger, sol-jel yönteminin, alkoksitler, kullanarak endüstriyel cam üzerinde oksit tabakaları biriktirmek için kullanılabileceğini keşfetmişlerdir (Dimitriev vd., 2008; Wang, 2020). Daha sonra, 1950'lerde ve 1960'larda, D. Roy ve arkadaşları, seramikler için faz diyagramları elde etmek üzere bir sol-jelden tek bir homojen tozun işlenmesini önerdiler (Hench vd., 1990; Dimitriev vd., 2008; Sakka, 2013). Daha sonra mineraloglar, seramikçiler ve cam bilimciler tarafından sol-jel yöntemi kullanılarak araştırma yapmak için faz diyagramları oluşturulurken, bu yöntem nükleer fizikçiler tarafından yakıt üretmek için kullanıldı. Bu yöntemin uygulama örnekleri arasında 1959 yılında Ti-SiO₂ reflektör kaplama üretimi ve 1971 yılında SiO₂-B₂O-Al₂O₃-Na₂O-K₂O çok bileşenli cam üretimi çalışmaları yer almaktadır (Wang, 2020). 1960'ların ortalarında ve sonlarında H. Schroeder gibi bilim insanları tarafından sol-jel işleminin benimsenmesiyle geliştirilmiştir (Dimitriev vd., 2008). Sol-jel teknolojisi, Dislich'in ikna edici araştırması sayesinde 1980'lerde hızla gelişerek kısa sürede yaygınlaşmıştır (Dimitriev vd., 2008; Wang, 2020). Aynı zamanda Dislich başta olmak üzere birçok bilim insanı, 20. Yüzyılın son yıllarında sol-jel teknolojisinin kullanımı ile ilgili birçok deneysel çalışma ve yayın yapmıştır (Dimitriev vd., 2008). Günümüzde geleneksel yöntemlerle üretilmesi zor olan cam, oksit kaplamalar, fonksiyonel seramik tozları, özellikle nanooksit malzemeler, fonksiyonel malzemeler ve kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Katalizörler, mikro küreler, piezoelektrik cihazlar, dalga kılavuzları, lensler, yüksek mukavemetli seramikler, süper iletkenler, nanoparçacıklar, yalıtkan malzemeler ve birçok özel malzeme sol-jel teknolojisi kullanılarak üretilmektedir (Wang, 2020).

Metal oksit malzemeleri hazırlamak için ıslak bir kimyasal yöntem olan sol-jel işleminde, öncü olarak bir metal alkoksit kullanılır. Öncü maddenin hidrolizi ve yoğunlaşma reaksiyonu ile sol oluşur ve daha sonra bir polikondenzasyon reaksiyonu ile jel ürün oluşturulur (Wang, 2020). Ayrıca sol-jel yönteminde genel olarak kullanılan sentez şemaları, ilk olarak kullanılan öncülere bağlı olarak 3 gruba ayrılabilir. Bunlar; metal tuzlarının sulu çözeltileri, metal alkoksit çözeltileri ve karışık organik-inorganik öncüler (Dimitriev vd., 2008).

Bu teknoloji TiO₂, ZnO, MgO, CuO, ZrO₂ ve Nb₂O₅ gibi çeşitli metal oksit nanoparçacıklarının ve birçok nanokompozitin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır (Stankic vd., 2016). Sol-jel tekniğinin sık kullanılmasının sebebi diğer üretim yöntemlerine kıyasla bazı avantajlar sunmasıdır. Bu avantajlar:

- Daha düşük işlem maliyetleri,
- Kolay uygulanabilirlik ve basitlik,
- Parçacık boyut dağılımının kontrol edilebilirliği,
- Yüksek saflık seviyeleri,
- Yüksek güvenilirlik,
- Katkı konsantrasyonlarının kontrolü,
- Düşük işlem sıcaklığı (100°C'nin altında),
- Tekrar edilebilirlik,
- Farklı şekillere sahip, mükemmel homojen çok bileşenli ürünlerin elde edilebilmesi olarak sırlanabilir (Tseng vd., 2012; Pintari'c vd., 2020; Azeez vd., 2020; Arya vd., 2021).

Sol-jel tekniğinin kullanılması, en iyi termal kararlılık oranını, çözelti direncini ve daha yüksek mekanik kararlılığı sunduğu için önemlidir (Azeez vd., 2020). Sol-jel tekniği, üretilen nanoparçacıkların morfolojisi, optik özellikleri ve fiziksel özelliklerinin kontrol edilebilirliğini sağlayan bir üretim yöntemidir (Arya vd., 2021). Sol-jel kimyası, yüksek oranda dağılıbilir çok bileşenli seramikler, organik-inorganik hibrit malzemeler ve diğer malzemeler gibi ürünlerin üretimindeki önemli avantajları nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmiş ve çekmeye de devam etmektedir (Wang, 2020). Sol-jel işlemi genellikle oda sıcaklığı gibi son derece ılıman koşullarda gerçekleştirilebilir. Ayrıca çeşitli şekil, boyut ve formatlarda ürünler sentezlenerek birçok bilimsel ve teknolojik alandaki uygulamalarda kullanılabilmektedir (Toygun vd., 2013)

1.4.1.1. Sol-jel Sentez Mekanizması

Sol-jel prosesi, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda ve uygun çözücü ortamında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda inorganik bir ağın oluşmasıdır. Yüksek sıcaklıklara gerek duyulmadan oluşabilen inorganik ağ, buhar fazı ya da erime sıcaklığı gibi yüksek sıcaklıktaki proseslerde de oluşabilmektedir. Sol-jel prosesinde gerçekleşen süreç, bir çözeltiden kristallenme prosesinin tersine amorf bir ağın oluşması olarak da tanımlanabilir. Sol-jel işleminde gerçekleşen tepkimede, "sol" olarak adlandırılan kolloidal çözelti, iki fazlı "jel" yapısına dönüşür (Jeevanandam vd., 2016; Haq vd., 2017; Cruz vd., 2020). Reaksiyon sırasındaki ortam koşulları ve reaksiyon için seçilecek bileşenlerde değişiklikler yapılarak elde edilecek nihai ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir.

Boyutları 1-100 nm arasında olan partiküllerin sıvı bir faz içerisinde disperse olduğu karışımlar, çözelti ile heterojen karışımlar arasında yer alan ara karışımlardır. Bu ara karışımlar kolloid olarak adlandırılır. Sol- jel prosesinde "sol" olarak adlandırılan yapı kolloid

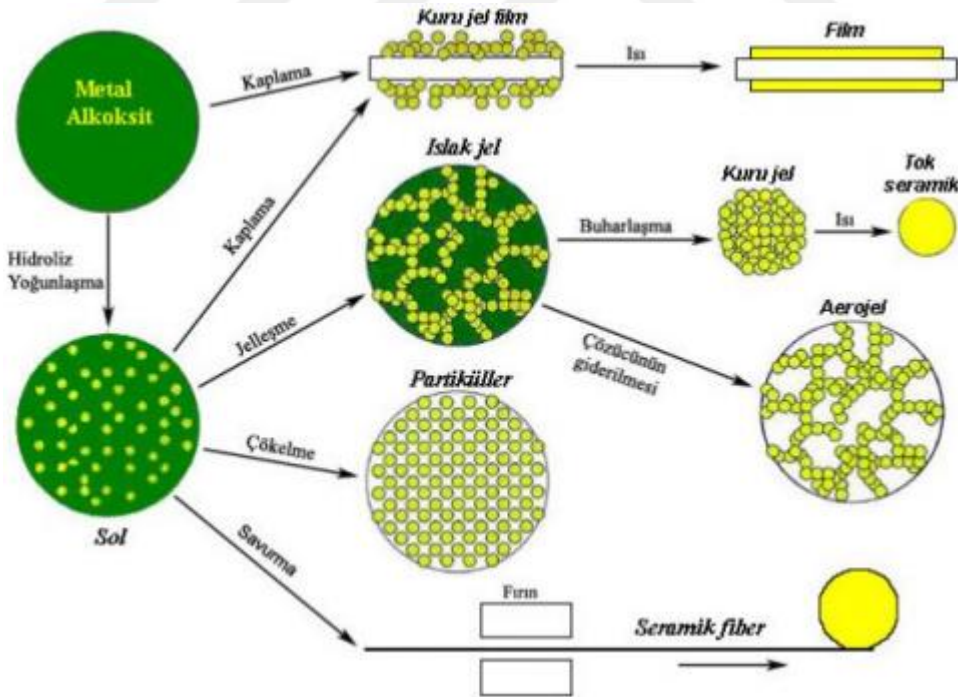
yapısıdır. Çözelti içerisindeki birbirine bağlı, mikron mertebesinde daha küçük gözeneklere sahip ve 1 μm 'den büyük ağ yapısındaki maddeler "jel" olarak adlandırılır.

Sol-jel işlemi şu şekilde sıralanabilir:

- Öncü çözeltinin hazırlanması,
- Organometalik öncü bileşiklerin hidrolizi,
- Metal hidroksit ağı oluşturmak için polikondenzasyon,
- Yaşlanma ve kuruma,
- Kalsinasyon (Toygun vd., 2013; Stankic vd., 2016).

Bu teknikte kullanılan kimyasal reaksiyonlar, istenen tasarımı gerçekleştirmek ve kararlı fazı elde etmek için öncüden nihai ürüne kadar olan sürecin kontrolünü sağlar. Nihai ürün için sol-jel işleminin her aşaması çok önemlidir. Bu nedenle her adımın detaylı bir şekilde planlanarak istenilen ürünün özelliklerine uygun bir proses geliştirilmesi gerekmektedir (Toygun vd., 2013).

Aşağıda verilen Şekil 1.11' de sol-jel tekniği kullanılarak elde edilecek nihai ürünler için uygulanması gereken işlemler verilmiştir.



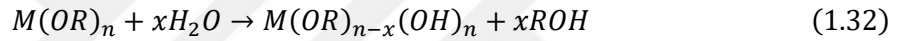
Şekil 1.11. Sol-jel sentez mekanizması ve nihai ürünler (Özler, 2007, s.4)

1.4.1.2. Hidroliz ve Yoğunlaşma Mekanizması

Sol-jel yönteminin kimyasal işlemi, organometalik öncülerin (alkoksitler, klorid, beta-diketonat veya nitrat gibi) sıvı fazda bir çözücü içinde dağılmasıyla başlar. Daha sonra aktif bir monomer eldesi için hidroliz reaksiyonu ve yoğunlaşma reaksiyonları ile devam eder (Wang, 2020; Arya vd., 2021). Aktif monomerin polimerizasyonunun bir sonucu olarak sol oluşur ve ardından belirli bir uzamsal yapıya sahip jel oluşur (Wang, 2020). Hidroliz ve yoğunlaşma hızını etkileyen faktörlerden biri de alkoksit gruplarının sterik etkisidir. Metal alkoksitlere bağlı zincir ne kadar uzunsa O-R bağını kırmak o kadar zor olur ve buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Daha küçük OR grupları, molekülleri daha kısa sürede sıvılaştırma eğilimindedir (Toygun vd., 2013).

Aşağıda hidroliz, yoğunlaşma ve polimerizasyon reaksiyonları verilmiştir (Toygun vd., 2013; Wang, 2020).

Hidroliz: İyonlaşmayan moleküler öncüler (örneğin; metal alkoksit $M(OR)_n$) su ile reaksiyona girer (Wang, 2020).



Yoğunlaşma: Bu adım, çıkarılan moleküllerin türüne bağlı olarak iki şekilde incelenebilir.

Dehidrasyon polikondenzasyonu:



Alkolsüzleştirme polikondenzasyonu:



1.4.1.3. Jelleşme Mekanizması

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının bir sonucu olarak, kolloidal parçacıklar bir araya gelerek bir jel oluşturur (Hench ve West, 1990; Toygun vd., 2013). Dolayısıyla bu süreç, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarını etkileyen tüm parametrelerden doğrudan etkilenir (Toygun vd., 2013). Bir çözeltideki sıvının aniden kaybolarak elastik bir katı forma dönüştüğü dondurma işlemine benzer bir olay olarak tanımlanan jelleşmede viskozite keskin bir şekilde artar (Hench ve West, 1990; Toygun vd., 2013).



Jel, nm boyutunda gözeneklere sahip sert, birbirine bağlı bir polimer zinciri ağı (ortalama bir mikrometreden daha uzun) olarak tanımlanabilir (Hench ve West, 1990; Kouhpanji ve Stadler, 2020). Jel, yapısında yüksek miktarda sıvı barındırmasına rağmen sıvı değildir. İnsan

vücudundaki kaslar, deri, hücre zarları, kan damarı duvarları, saç telleri, tırnaklar ve kıkırdak gibi organizmalar da önemli etkiye sahip jel yapılarına örnektir (Wang, 2020).

1.4.1.4. Yaşlandırma Mekanizması, Kurutma

Hidroliz ve yoğunlaştırma aşamalarından sonra istenen materyalin eldesi için yaşlandırma, solvent ekstraksiyonu ve sentezlenen ürünün kurutulması gelmektedir (Wang, 2020; Arya vd., 2021). Bir jelin içerdiği kimyasallardan kaynaklı gerçekleşen reaksiyonlar nedeniyle kararlı bir yapı oluşturabilmesi için gereken süre yaşlanma süreci olarak tanımlanmaktadır (Toygun vd., 2013). Yaşlanmayla birlikte jelin viskozitesi artarken progresif polikondenzasyon nedeniyle gözeneklilik azalır (Hench ve West, 1990). Ayrıca jelin ara yüzü küçüldükçe kurutma aşamasında oluşan basınç da azalır (Toygun vd., 2013). Bu sayede kurutma sırasında oluşabilecek çatlakları önleyen daha güçlü jel ağlar oluşur (Hench ve West, 1990; Toygun vd., 2013). Kurutma adımı sıvı, genellikle çözücünün buharlaştırılması veya süperkritik kurutma yoluyla birbirine bağlı gözenek ağından uzaklaştırılır (Hench ve West, 1990).

1.4.1.5. Kalsinasyon Mekanizması

Uygun sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işleminin, katkı maddelerinin birikmesini önlediği ve kusurları kontrol ederek minimum seviyeye indirdiği bilinmektedir (Arya vd., 2021). Kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve ortamı elde edilecek son üründe belirleyici bir rol oynar (Toygun vd., 2013). Yaşlandırma, kurutma veya ısıl işleminden sonra jel organik maddelerden uzaklaştırılır ve gözenekli bir metal oksit malzeme elde edilir (Wang, 2020).

Sol-jel tekniği ile hazırlanan nanopartiküllerin kullanılacağı uygulamaya göre morfoloji ve optic özelliklerinin konfigüre edilmesinde; sol'un pH'I, kullanılan katkı maddeleri (kaplama malzemesi, yüzey aktif maddeler gibi), tavlama sıcaklığı ve kalsinasyonun etkisi dikkate değer bir öneme sahiptir. Literatürde, tavlama ve kalsinasyon sıcaklığının sol-jel tekniği ile sentezlenen metal oksit nanoparçacıklarının yapısal özellikleri üzerindeki etkilerini araştıran birçok çalışma bulunmaktadır (Arya vd., 2021). Örneğin, Sangeetha ve ark. ZnO nanopartiküllerini sol-jel yöntemi ile sentezlemiş ve kalsinasyon sıcaklıklarının ZnO NP'leri üzerindeki etkilerini gözlemlemek için bu NP'leri 300°C, 500°C, 650°C, 700°C ve 750°C'de kalsine etmiştir (Sangeetha vd., 2019).

1.4.2. Birlikte çökeltme yöntemi

Birlikte çökeltme tekniği kısaca, belirli bir molar oranına sahip metal iyonlarının yüksek karıştırma şiddeti altında ve bazik ortam koşullarında karıştırılarak çöktürülmesidir.

Çöktürme işlemi oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Birlikte çökelme işleminde, yapısında herhangi bir iyonik tür ya da türler içeren katı, yüksek karıştırma şiddeti altındayken çözelti fazından ayrılır. İdeal bir birlikte çökelme prosesinde, ekstra bir ayırıştırma işlemi gerekmez tüm katyonların eş zamanlı ve kantitatif olarak çökmesi beklenmektedir. Ancak, yapısında birden çok metal iyonu içeren çözeltilerin büyük bir kısmında çöktürme işleminin ideal olarak gerçekleşmesi ekstra bir işlem uygulanmadan mümkün değildir. Çünkü, çözelti öncü oksitlerinin birden çok metal iyonu ile atomik seviyede homojen bir biçimde çökertilmesi neredeyse imkansızdır. Bu sorunun giderilmesi amacıyla ortama çöktürücü ajanlar eklenir ve katyonların çözülmesi engellenir (Zucheng ve Schramel, 1992).

Düşük maliyetli bir yöntem olması, kısa sürede gerçekleşmesi ve endüstriyel üretim için ölçeklendirilebilir olması birlikte çökelme yönteminin avantajlarına örnek olarak verilebilir. Ayrıca birlikte çöktürme sentez mekanizması; tehlikeli çözücüler, aşındırıcı reaktifler, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve basıncı gerektirmediğinden çevre dostu bir tekniktir (Kagaya vd., 1994). Ancak, sentez aşamasına birden çok bileşen dahil olduğu için partikül boyutu ve manyetik özellik gibi karakteristik özelliklerin kontrolü sınırlıdır. Bu sebeple; parçacıkların boyut dağılımının, şekil ve kompozisyonlarının belirlenen karakter ve boyutlarda olması adına sentez parametreleri özenle dizayn edilmelidir. Çözelti pH'si, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, çözünen maddenin ve yüzey aktif maddenin konsantrasyonu gibi parametreler özenle seçildiği takdirde istenilen özelliklerde nanoparçacıklar üretilebilir (Fujino vd., 1991).

1.5. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi

Spektroskopi, fotoelektrik dönüştürücüler veya diğer elektronik türleri kullanarak ışın yoğunluğunun ölçümünü inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak spektroskopi yöntemleri elektromanyetik radyasyona dayanmaktadır. Çeşitli formlarda bulunan bu enerji türünden en kolay tanınanı ışık ve termal radyasyondur.

Bir elektromanyetik ışın, yayılma eksenine dik ve birbirine dik fazda yayılan sinüzoidal formdaki elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır. Yaygın olarak kullanılan elektromanyetik ışıma dayalı spektroskopik teknikler; x-ışını absorpsiyonu, emisyonu, kırınımı ve floresansı, gama-ışın emisyonu, vakum ultraviyole absorpsiyonu, ultraviyole görünür bölge (UV/GB) absorpsiyonu floresansı ve emisyonu, raman saçılımı ve infrared absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonansı, elektron spin rezonansı ve mikrodalga absorpsiyonu olarak sıralanabilir. Birçok organik ve inorganik bileşiğin kantitatif analizler ile yapılarının aydınlatılmasında ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyon ölçümleri sıklıkla kullanılmaktadır (Skoog vd., 1998).

UV bölgesinde 100-400 nm arasında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalar yer alırken, 400-800 nm arasında dalga boyuna sahip ışınlar görünür bölgede yer alır. Genellikle UV/GB spektroskopisinde kullanılan dalga boyu aralığı 190-900 nm arasındadır (Erdik, 2008). Ultraviyole ve görünür bölgede bulunan elektromanyetik dalgaların sahip oldukları enerji sayesinde maddenin yapısındaki temel haldeki atomların bağ elektronları uyarılarak uyarılmış titreşim ve dönme enerji seviyelerine ulaştırılır.

1.5.1. UV/GB spektroskopisi bileşenleri

Bir UV/GB spektrofotometresi'nde, bir ya da birden fazla ışın kaynağı, dalga boyu seçici, numune kabı, dedektör, sinyal ve okuma işlemlerinin gerçekleştiği bir kaydedici bulunmaktadır (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.1.1. Işın Kaynağı

UV/GB spektroskopisi ile absorpsiyon ölçümlerinin yüksek doğrulukla gerçekleştirilmesi için ışın kaynağının bazı koşulları sağlaması gerekmektedir. Işın kaynağı, oldukça geniş dalga boyu aralığında ışın yayınlatabilen, ışın şiddetinde ani değişimler olmayan kararlı bir yapıya sahip olmalıdır (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.1.1.1. Görünür bölge ışın kaynakları

Tungsten telli lambalar, görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgesi için en çok tercih edilen ışın kaynağıdır. Çalışma temeli absorpsiyon ölçümüne dayanan birçok cihazda, tungsten lambasının çalışma sıcaklığı 2870 K' dir. Tungsten lambalar, 320-2500 nm arasındaki bütün ışınları yayımlarlar (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.1.1.2. UV bölgesi ışın kaynakları

Ultraviyole bölgede, düşük basınçlı hidrojenin ya da döteryumun elektriksel olarak uyarımı sonucunda sürekli bir spektrum oluşur. Genellikle hidrojen lambalarına nazaran daha çok döteryum lambaları tercih edilir. Bu lambalarda ışın demetinin geçtiği bölüm kuvars malzemeden yapılmıştır. Yüksek voltajlı lambalarda 2000-6000 volt aralığında gerilim uygulanırken, voltajı düşük lambalarda 2-40 volt aralığında bir doğru akım uygulanır. Düşük ve yüksek voltaja sahip bu iki tür lamba da 180-370 nm aralığında sürekli olarak ışın yayımlarlar (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.1.2. Dalga Boyu Seçicileri

Spektroskopik yöntemlerin birçoğunda ışın kaynağından saçılan ışının dalga boyunun sürekli olarak değiştirilmesi gerekmektedir. Sürekli ışını dalga boylarına ayıran dalga boyu seçicileri, monokromatörler ve filtreler olmak üzere iki gruba ayrılır (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.1.2.1. Filtreler

Filtreler, belirli bir dalga boyu aralığında bulunan ışıktan tek dalga boylu ışın elde etmek amacıyla kullanılan araçlardır. Monokromatörlere kıyasla daha ucuz ve basit yapıya sahip olan filtreler, görünür bölge spektrumundaki bant seçimlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.1.2.2. Monokromatörler

Monokromatör, spektral taramalar yapmak için kullanılan bir sistemdir. Monokromatör yapısında kullanılan malzemelerin dalga boyu aralığı dikkate alınarak seçilmektedir. Yarık, monokromatörün performans özelliklerini ve kalitesini belirlemede önemli rol oynayan ve ışına yol veren ayarlanabilir bir alandır. Monokromatörün, biri içeride diğeri dışarıda olmak üzere iki yarığı vardır. Çoğu spektrofotometre değişken yarık aralıklarına sahiptir. Dar absorpsiyon ve emisyon bantlarını ayırmak için minimum bir yarık genişliği gerekmektedir. Öte yandan, dar yarıklar ışın gücünü azaltır ve doğru ölçümleri zorlaştırır. Bu nedenle geniş yarıklar kantitatif analiz için uygunken, dar yarıklar kalitatif analiz için daha uygundur (Sayar, 1997; Skoog vd., 1998).

1.5.2. Lambert-Beer yasası

Optik absorpsiyon, bir atom, iyon veya molekül üzerine yollanan ışığın şiddeti (I_0) ile madde içerisinden geçen ışığın şiddeti (I) arasındaki farkın ölçülmesine dayanır. Lambert Beer, ışığın soğurulmasının, ışığın çarptığı atomların, iyonların veya moleküllerin konsantrasyonuyla orantılı olarak değiştiğini öne sürmüştür. Işık absorpsiyonu, gelen ışığın şiddetine bağlı olarak değişkenlik göstermezken, ışığı absorbe eden maddenin miktarı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bir maddenin ışık absorpsiyonu derecesini ölçmek ve çözelti konsantrasyonunu hesaplamak için, konsantrasyon ve absorpsiyon arasındaki ilişkinin saptanması gerekmektedir. Şiddeti I_0 olan bir ışın, b cm kalınlığa sahip tüp içerisindeki çözeltinin bir molekülü tarafından absorplandığında, şiddeti azalarak I şiddetiyle tüpten dışarıya çıkar. Bir molekül seçilen bir dalga boyunda ışığı absorpladığında, çıkan ışığın yoğunluğunda meydana gelen azalma Lambert-Beer denklemi ile ifade edilir. Bir çözeltinin içerisinden geçen ışığın

miktarı, absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Ancak, ışığın çözeltinin içerisinde kat ettiği mesafe ve çözeltinin konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılıdır.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon l C} \quad (1.36)$$

Yukarıda verilen denklem 1.36'da;

I = Numuneyi terk eden ışığın şiddetini

I_0 = Numune üzerine gönderilen ışığın şiddetini

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısını

C = Absorplayan türün konsantrasyonunu

l = Işığın numune kabı içerisinde katettiği yolu ifade etmektedir.

Eşitliğin eksi logaritması alınır ise;

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon l C \quad (1.37)$$

eşitliği elde edilir. Burada, $\log(I/I_0)$ absorbans değerini ifade eder ve "A" ile gösterilir. Böylelikle eşitlik kısaca;

$$\log(I/I_0) = A \quad (1.38)$$

$$A = \epsilon l C \quad (1.39)$$

olarak ifade edilebilir ve bu eşitlik kullanılarak derişim rahatlıkla hesaplanabilir.

Bu bağlamda, absorbans değerine karşılık (A), absorlayan madde konsantrasyonu (C) grafiği çizildiğinde eğimi ϵl olan bir doğru elde edilir. Elde edilen doğru sürekli olarak artma eğiliminde değildir ve bu olay Lambert-Beer yasasında; sapma olarak adlandırılır. Lambert-Beer yasası yüksek konsantrasyon değerlerine doğru çıkıldıkça doğrusallıktan sapar. Çünkü; ışığı absorplayan yüksek konsantrasyona sahip maddenin moleküller arası uzaklığı azalır ve molekülün yük dağılımı bozulur. Sapmanın giderilmesi için; kullanılacak olan çözeltiler seyreltilerek kullanılmalıdır (Ünlü, 2012).

1.5.3. UV ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisinin uygulamaları

1.5.3.1. Nitel Analiz

UV/GB spektrofotometrisinin, kalitatif analizlerin gerçekleştirilmesi için kullanıma elverişli olduğu söylenemez. Nitel analize elverişli olmamasının başlıca sebepleri; absorpsiyon tepe noktalarının ve minimumlarının çok düşük olması, moleküllerin absorpsiyon bantlarının çok geniş olması ve birçok kromoforun absorpsiyon bantlarının birbiriyle örtüşüyor olmasıdır.

Kalitatif analizde, analiz edilecek yapısı bilinmeyen analit saflaştırılır, uygun bir çözücü içerisinde çözülür ve spektrumu kaydedilir. Kayıt altına alınan bu spektrum, aynı koşullar altında spektrumu kaydedilen bilinen bileşiklerin spektrumları ile karşılaştırılır. UV spektrofotometrisinde kullanılan çözücüler; su, %95 saflıkta etanol, sikloheksan ve 1,4-dioksandır. Görünür aralık spektrofotometrisi için renksiz solventlerin kullanımı uygundur (Skoog vd., 1998; Gündüz, 2007; Ünlü, 2012).

1.5.3.2. Nicel Analiz

Absorpsiyon spektroskopisi, kantitatif analiz için en kullanışlı ve yaygın olarak kullanılan araçlardan biridir. Özellikle tıbbi alanda gerçekleştirilen kantitatif ölçümlerin yaklaşık %95'inin UV/görünür bölge spektrofotometrisi ile gerçekleştirildiği tahmin edilmektedir. Nicel analizin ilk adımı; analiz edilecek maddenin nitel olarak analiz edilerek hangi madde olduğunun saptanmasıdır. Nicel analizin başlıca özellikleri şunlardır:

1. Hem organik hem de inorganik sistemler için uygulanabilir olması,
2. Analiz süresinin kısa olması,
3. 10^{-4} M 'den 10^{-5} M 'ye kadar değişen tipik duyarlılık değerleri,
4. Maddelerin tümünün kendine ait bir absorpsiyon spektrumu olması sebebiyle yüksek seçiciliğe sahip bir analiz yöntemi olması,
5. Analiz sonuçlarının yüksek doğruluk derecesinde olması,
6. İstenilen analiz değerlerine rahatlıkla ulaşılabilmesidir.

Aşağıdaki gruplardan bir veya daha fazlasını içeren organik bileşiklerin spektrofotometrik ölçümleri mümkün olsa da, bazı inorganik türler ışığı emer ve doğrudan tespit edilebilir. Bunlar bazı geçiş metallerini içerir.

- Çifte bağ,
- Üçlü bağ,
- Nitro grubu,
- Nitrozo grubu (-NO),
- Azo grubu,
- Amit grubu,
- Karboksil grubu,
- Karbonil grubu,
- Fenol grubu,
- Aromatik grup,
- Ester grubu,
- Ve diğerleri (Ünlü, 2012; Skoog vd., 2015).

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MNK Sentezi

MNK' lerin eldesi için ilk olarak CuO, Fe₃O₄ ve ZnO nanopartikülleri sol-jel tekniğiyle sentezlenmiştir. Daha sonra çeşitli ön işlemlerden geçen biyomalzeme; GT ve CS yapıya eklenmiş ve birlikte çöktürme metodu ile kompozit nanoparçacıklar oluşturulmuştur. MNK1 ve MNK3 sentez mekanizmasında biyomalzeme olarak GT, MNK2 yapısında ise CS kullanılmıştır.

2.1.1. Biyomalzeme ön işlemleri

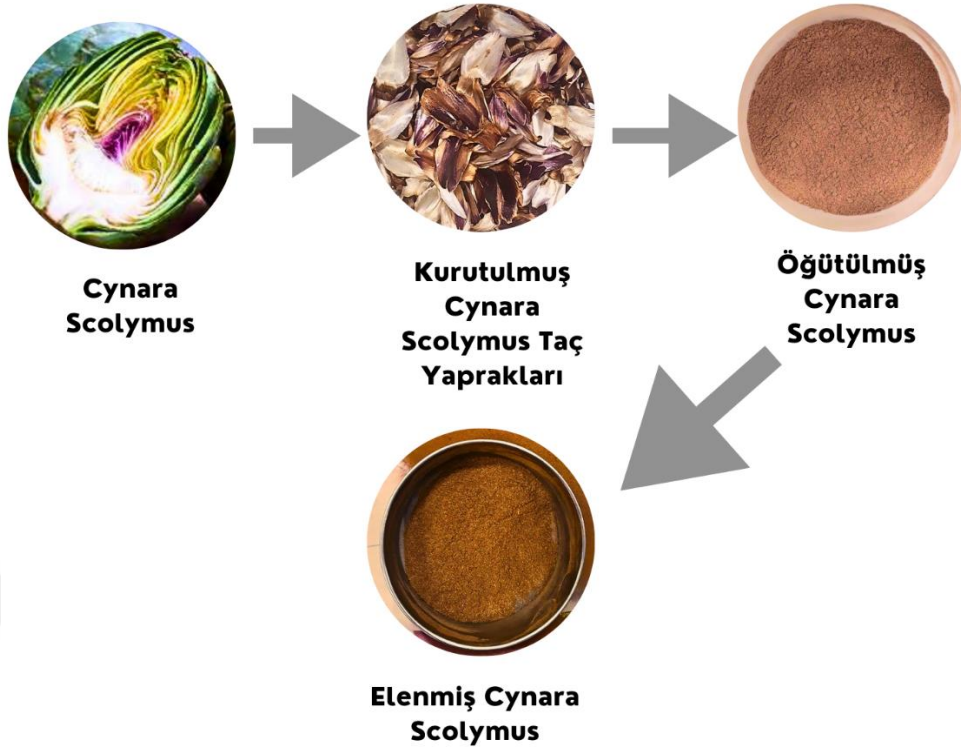
2.1.1.1. GT Ön İşlemi

Biyomalzeme olarak kompozit yapısına eklenecek GT, Amasya ili Merzifon ilçesinde bulunan ağaçlardan toplanmıştır. Daha sonra 2 kez distile su ile yıkanmış ve 70°C sıcaklıkta etüvde 1 gece boyunca kurutulmuştur. Kabuklar kuruduktan sonra kabuk içerisindeki çekirdekler ayrıştırılmıştır. Sentez mekanizmasında GT' nin kabuk kısmı kullanılmıştır. Kabuklar, laboratuvar tipi öğütücü ile öğütülerek toz hale getirildikten sonra 150 µm' lik elekten elenmiştir (Şekil 2.1).



2.1.1.2. CS Ön İşlemi

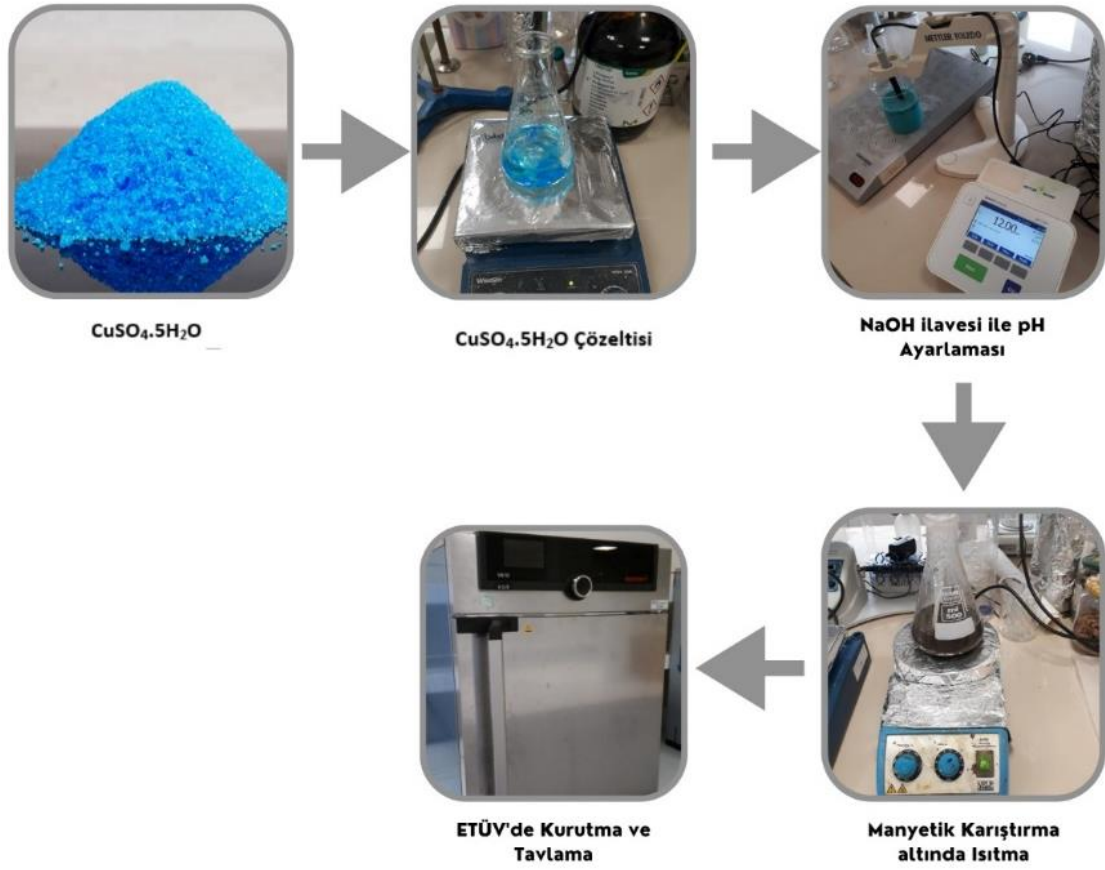
İzmir ilinden temin edilen CS bitkisinin taç yaprakları sentez için kullanılmak üzere ayıklanmıştır. Daha sonra 2 kez distile su ile yıkanmış ve 70°C sıcaklıkta etüvde 1 gece boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş taç yapraklar, laboratuvar tipi öğütücü ile öğütülerek toz hale getirildikten sonra 150 µm' lik elekten elenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. CS' nin hazırlanması

2.1.2. Sol-jel tekniği ile CuO NP' lerin sentezi

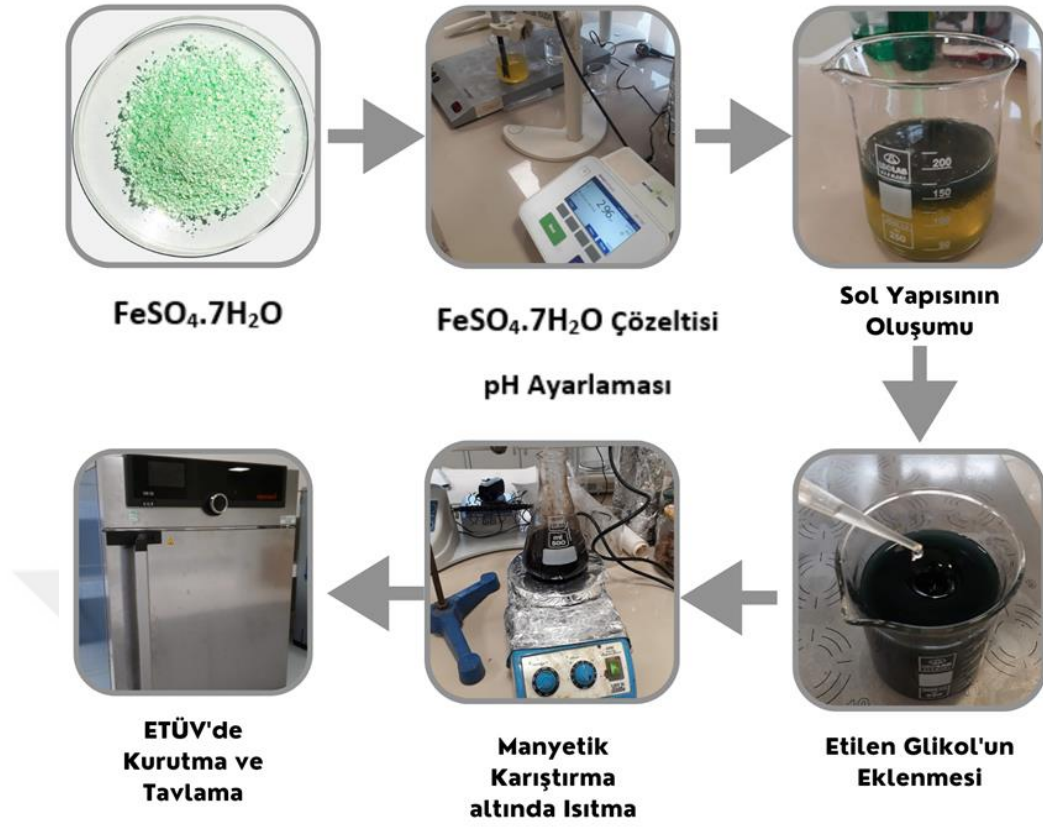
- 1. Adım:** MNK1 ve MNK2 sentezi için; 0,025 mol, MNK3 için; 0.125 mol bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)/100 ml distile su içerisinde manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında çözündürülmüştür.
- 2. Adım:** 0,05 mol NaOH/150 ml distile suda ve ultrasonik banyo içerisinde çözünene dek bekletilmiştir (Şekil 2.3).
- 3. Adım:** NaOH (0,05 mol/ 150 ml distile su) çözündükten sonra $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine pH 12 olana kadar damla damla eklenmiştir.
- 4. Adım:** pH ayarı yapıldıktan sonra 80°C sıcaklıkta ve 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ısıtıcıda yüksek devirde karıştırılarak çözelti jel kıvamına getirilmiştir.
- 5. Adım:** Oluşan jel çözelti 80°C sıcaklıkta 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.
- 6. Adım:** Daha sonra 125°C sıcaklıkta 8 saat boyunca etüvde tavlınmıştır.



Şekil 2.3. CuO nanoparçacıklarının sol-jel tekniği ile sentezi

2.1.3. Sol-jel tekniği ile Fe₃O₄ NP' lerin sentezi

- 1. Adım:** 0.027 mol FeSO₄.7H₂O/100 ml distile su içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılarak oda sıcaklığında çözündürülmüştür.
- 2. Adım:** Çözeltiye pH değeri 3 olana kadar damla damla CH₃COOH eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye 30 mL etilen glikol eklenmiştir.
- 3. Adım:** pH ayarı yapıldıktan sonra, 0,054 mol NaOH /150 ml distile suda çözündürülmüştür ve damla damla demir karışımına eklenmiştir.
- 4. Adım:** Oluşan karışım 80°C sıcaklıkta 3 saat boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda yüksek devirde karıştırılarak jel kıvamına getirilmiştir.
- 5. Adım:** Oluşan jel 80°C sıcaklıkta 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur (Şekil 2.4).
- 6. Adım:** Son olarak 125°C sıcaklıkta 8 saat boyunca etüvde tavlannmıştır.



Şekil 2.4. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının sol-jel tekniği ile sentezi

2.1.4. Sol-jel tekniği ile ZnO NP' lerin sentezi

- 1. Adım:** 0,0125 mol ZnSO₄.7H₂O/25 ml saf suda manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında çözüldürülmüştür.
- 2. Adım:** Daha sonra 0,025 mol NaOH/50 mL distile suda çözülmüş ve ZnSO₄.7H₂O çözeltisine damla damla eklenmiştir. Oluşan yeni çözelti; "çözelti X" olarak adlandırılmıştır.
- 3. Adım:** Çözelti X, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 80°C sıcaklığa getirilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. ZnO nanoparçacıklarının sol-jel tekniği ile eldesi

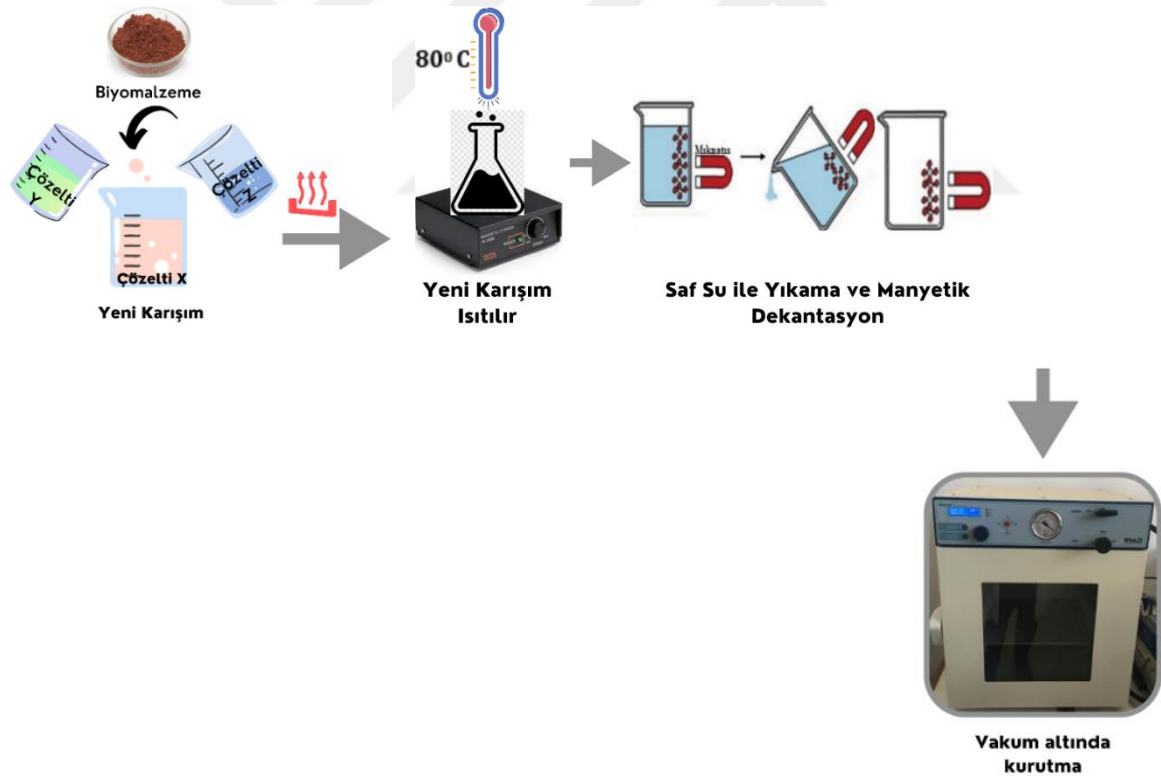
2.1.5. Birlikte çöktürme yöntemi ile nanokompozit malzeme sentezi

1. Adım: Basit bir sol-jel prosesi kullanılarak sentezlenen Fe_3O_4 ve CuO nanoparçacıkları, 25 mL etanol içinde dağıtılmıştır. Sırasıyla “çözelti Y” ve “çözelti Z” olarak adlandırılmıştır.

2. Adım: Daha sonra, öğütülmüş formdaki GT’den 5 g alınarak, çözelti Y ve Z’ nin tamamı çözelti X’ e eklenmiştir. Oluşan yeni karışım 80°C sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışımın sıvı fazının neredeyse tamamı ısıtma işlemi sırasında buharlaşmıştır.

3. Adım: Çökelen nanoparçacıklar manyetik dekantasyon ile sıvı fazdan kolaylıkla ayrılmıştır (Şekil 2.6). Sonrasında, safsızlıkların giderilmesi için saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

4. Adım: Daha sonra nihai ürün oda sıcaklığında gece boyunca beklemeye bırakılmıştır. Bir gece beledikten sonra, vakum altında 100°C sıcaklıkta 2 saat boyunca kurutulmuştur. Böylelikle molar birleşme oranı 1:1:1:1 olan; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{GT}$ (MNK1) ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{CS}$ (MNK2) nanokompozitleri; molar birleşme oranı 1:1:5:1 olan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/5\text{CuO}/\text{GT}$ (MNK3) nanokompoziti sentezlenmiştir.



Şekil 2.6. Manyetik nanokompozit malzemenin sentezi

5. Adım: Nemli toprağa benzer bir halde olan nanokompozit bir gün boyunca desikatör içerisinde bekletilir.

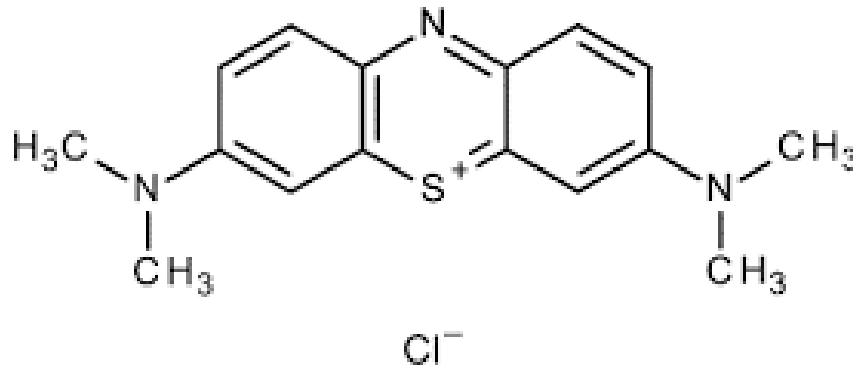
6. Adım: Desikatörden çıkarılan nanokompozit, bir öğütücü yardımıyla öğütülerek toz hale getirilir.

7. Adım: Daha homojen bir boyut dağılımının sağlanması amacıyla, nanoparçacıklar sırasıyla 300 µm ve 150 µm'lik eleklerden geçirilir.

2.2. Kullanılan Boyar maddeler

2.2.1. Metilen mavisi (MM)

MM (bazık mavi 9), 373.90 g/mol molekül ağırlığında katyonik bir boyar maddedir. Kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ biçimindedir ve açık kimyasal formülü Şekil 2.7'de görüldüğü gibidir. Metilen mavisini oluşturan toz kristaller koyu yeşil renge sahiptir. Metilen mavisi kokusuz bir boyar maddedir ve dalga boyu 625 nm'dir. Tez çalışması kapsamında metilen mavisinin tercih edilmesinin sebebi; adsorpsiyon prosesine elverişli bir boyar madde olması, tekstil, kimya, plastik ve kağıt endüstrisi başta olmak üzere sanayide yaygın olarak kullanılmasıdır (Tan vd., 2005).



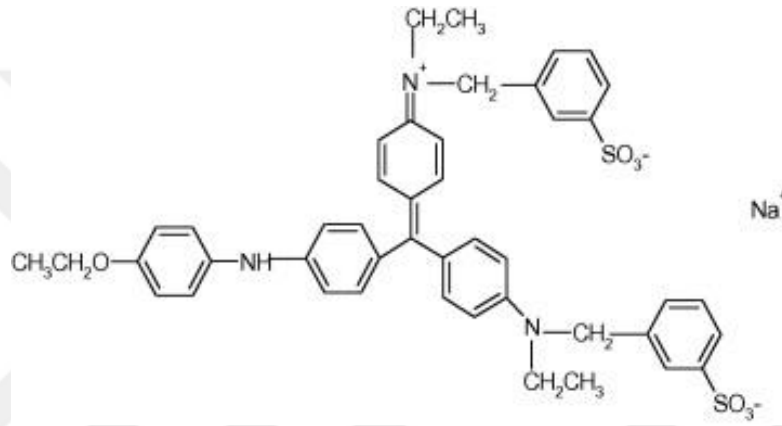
Şekil 2.7. MM boyar maddesinin açık kimyasal formülü

MM' ye maruz kalmak insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Yutulduğu takdirde mide ve bağırsak sistemine zarar verir. Mide-bağırsak sisteminin bozulması sonucu mide bulantısı, kusma ve ishal gibi semptomlar görülür. Uzun süreli maruziyetlerde gözlerde yanma,

methemoglobinemi, nefes darlığı, morarma ve kasılma hastalığı gibi rahatsızlıklara yol açmaktadır (Ravikumar vd., 2005).

2.2.2. Parlak mavi r (PMR)

PMR, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan antrakinon yapılı bir boyar maddedir (Şekil 2.8). Suya karıştığında canlıların yaşamını tehdit edecek etkilere sebep olabillen PMR'nin giderimi üzerine yapılan araştırmalar, adsorpsiyon ve fotokatalitik degradasyon yönteminin kullanılabileceğini ortaya koymuştur (Zaidi vd., 2019).



Şekil 2.8. PMR boyar maddesinin açık kimyasal formülü

2.3. Çözeltilerin Hazırlanması

MM ve PMR boyar maddeleri Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan çözeltiler boyar maddelerin 1000 mg/ L stok çözeltilerinden saf su ile seyreltilerek elde edilmiştir. Boya çözeltilerinin pH değerlerini ayarlamak için kullanılan NaOH ve HCl Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.4. Kullanılan Cihazlar

2.4.1. UV/GB spektrofotometresi

Deneyisel çalışmalarda, boyar madde çözeltilerinin konsantrasyonlarını belirlemek için Thermo Genesys 10S marka UV/GB Spektrofotometresi kullanılmıştır (Şekil 2.1).



Resim 2.1. UV/GB spektrofotometresi (<https://sarflab.com.tr/urun/spektrofotometre-uv-vis-genesys-10s/>)

2.4.2. Saf su cihazı

Sentez sırasında ve deneysel çalışmaların tümünde kullanılan saf su, Labconco Water Pro PS model saf su cihazı kullanılarak elde edilmiştir (Resim 2.2).



Resim 2.2. Saf su cihazı (<https://www.labconco.com/product/waterpro-ps-polishing-stations/83>)

2.4.3. Rotatör

Adsorpsiyon deneyleri sırasında boyar madde ile adsorbanın karışmasını sağlamak amacıyla Bio-RS 24 Model Mini Rotatör cihazı kullanılmıştır (Resim 2.3).



Resim 2.3. Rotatör (<https://www.labor.com.tr/urun/biosan-bio-rs-24-mini-karistirici>)

2.4.4. Analitik terazi

Çalışma sırasında, numune tartımları Mettler Toledo marka analitik terazide yapılmıştır (Resim 2.4).



Resim 2.4. Analitik terazi (<https://www.arifmalyer.com.tr/urun/mettler-toledo-me204-analitik-terazi/>)

2.4.5. Etüv

Sentez aşamasında yapılan kurutma işlemleri Memmert UN110 model etüv cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Resim 2.5).



Resim 2.5. Etüv (<https://www.labor.com.tr/urun/memmert-un110-etuv-5-degc-300-degc-108-l>)

2.4.6. pH metre

Gerek sentez sırasında hazırlanan çözeltilerin gerekse boyar madde çözeltilerinin pH ölçümünü yapmak için Mettler Toledo marka pH metre kullanılmıştır (Resim 2.6).



Resim 2.6. pH metre (<https://www.labor.com.tr/urun/mettler-toledo-s220-k-sevencompactm-masa-ustu-ph-iyon-metre-2-00-20-00-ph>)

2.4.7. Fiziksel öğütücü

Sentez sırasında parçacık boyutunu küçültmek ve homojen boyut dağılımını sağlamak amacıyla Ika marka A11 Basic model öğütücü kullanılmıştır (Resim 2.7).



Resim 2.7. Fiziksel öğütücü (<https://www.geminibv.com/labware/ika-a11-basic-grinding-mill/>)

2.4.8. Basınç ayarlı buhar fırını

MNK malzemelerin sentezi sırasında vakum altında kurutma işlemi WiseVen marka kurutma fırınında gerçekleştirilmiştir (Resim 2.8).



Resim 2.8. Basınç ayarlı buhar fırını

2.4.9. UVC lamba

Fotokatalitik degradasyon çalışmaları için 254 nm dalga boyunda ışık yayınlayan iki adet 9 watt (W) güce sahip Osram marka UVC lambası kullanılmıştır. Her iki lamba için de birer adet 220 volt (V) gerilime ve 11 W' lik güce sahip Philips marka güç kaynağı kullanılmıştır.

2.4.10. Elek

Sentez sırasında homojen parçacık boyutunun sağlanması için 150 μm ve 300 μm gözenek boyutlarında Retsch marka elekler kullanılmıştır (Resim 2.9).



Resim 2.9. Elek (<https://www.labor.com.tr/urun/retsche-analiz-elegi>)

2.5. MNK' lerin Karakterizasyonu

2.5.1. Mössbauer spektrometresi

Fe_3O_4 (manyetit) termodinamik olarak kararsız bir bileşiktir. Eğer oda sıcaklığında bekletilirse önce $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ' e (maghemit), daha yüksek sıcaklıklara ulaşırsa Fe_2O_3 ' e (hematit) oksitlendiği bilinmektedir (Tang ve vd., 2003). Ayrıca, manyetitin nano boyuta sahip olması kararlılığını negatif yönde etkilemektedir. Çünkü, nano boyuttan dolayı oldukça geniş bir yüzey alana sahip olur ve maghemite kolaylıkla oksitlenebilir (Scwertmann ve vd., 2006). Bu nedenle, manyetit nanopartikülleri için, oksidasyon ürünü oluşumlarının takip edilmesi önem arz etmektedir. Manyetit ve maghemitin XRD pikleri incelendiğinde, her iki madde için elde edilen piklerin kübik yapıları olduğu ve birbirlerine çok yakın açılarda kristallendiği gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkılarak XRD yöntemiyle maghemit ve manyetitin ayırt edilebilmesinin güç olduğu kanısına varılmıştır. Bu sebeple, manyetik etkiye sahip Fe_3O_4 NP' lerin yapısının, manyetik özelliklerinin ve yükseltgenme durumunun analiz edilmesinde Mössbauer spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Mössbauer spektroskopisi, demirli bileşiklerin yapısının incelenmesinde kullanımıyla bilinen hassas ve spesifik bir yöntemdir. MNK yapısındaki manyetik fazlar, Wissel Mössbauer analiz cihazının sabit hızlanma modu kullanılarak incelenmiştir. Hız kalibrasyonu, Wissel MVC 450 (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Stamberg, Almanya) lazer kalibratörüyle gerçekleştirilmiştir. Ölçülen hız değerinin doğrulanması amacıyla α -demir folyosunun 57-Fe Mössbauer spektrumu oda sıcaklığında ölçülmüştür. Yaklaşık 0.3 g MNK numuneleri ölçümlenmek üzere, 1 cm^2 kesit alanına sahip naylon numune tutucusu içerisine harici manyetik alan uygulanmaksızın yerleştirilmiştir. Spektrum, Lorentzian fonksiyonlarına Win Normos-for-Igor yazılım paketi (versiyon 6.36) kullanılarak uyumlandırılmış ve hyperfine parametreler; izomer kayma (IS), kuadrupol kayma (QS) ve mms^{-1} olarak ifade edilen çizgi genişliği (W) elde edilmiştir. İzomer kaymaları, oda sıcaklığındaki $\alpha\text{-Fe}$ ' ye göre verilmiştir.

2.5.2. Tanecik boyut dağılımı ve Zeta potansiyeli analizi

MNK' lerin ortalama tanecik boyut dağılımları ve zeta potansiyelleri (Q Zeta Sizer Nano (Nano ZSP; Malvern Panalytical Ltd, Malvern, UK) foton korelasyon spektroskopisi (DLS) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. MNK' ler ölçümler için sonikasyon tekniği kullanılarak 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ lik süspansiyonlar haline getirilmiştir. Ölçümler, 25 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta tek kullanımlık küvetlerde gerçekleştirilmiştir. Her bir MNK numunesi için 13 kez ölçüm yapılmış ve yoğunluktan yola çıkılarak boyut dağılımının oluşturulması amacıyla en küçük kareler algoritması kullanılmıştır. Bu işlem sonrasında yoğunluk verileri, her büyüklükteki popülasyonların göreceli bolluğunu karşılaştırmak ve ilgilenilen popülasyonlarda bulunan numunelerin oranını belirtmek için kütle veya hacim dağılımlarına dönüştürülmüştür.

2.5.3. SEM yüzey morfolojisi ve boyut analizi

MNK' lerin boyutları ve yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI Model Quanta 450 FEG, Hillsboro, OR, USA) ile görüntülenerek analiz edilmiştir. MNK' lerin mikroskop görüntüleri 15 kv hızlandırma gerilimi uygulanarak, 20.000 ve 80.000 kat büyütme altında fotoğraflanmıştır.

2.5.4. FT-IR analizi

MNK' lerin molekül yapılarını analiz etmek için Thermo Scientific marka, Nicolet 6700 model Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi kullanılmıştır. Çalışma sırasında sentezlenen bütün MNK' lerin yapısı FT-IR tekniği kullanılarak analiz edilmiştir.

2.5.5. MTT (3-(4,5-dimetildiyazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) testi

MTT testi, canlı hücrelerin suda çözünür tetrazolyum tuzlarını çözünmez formazan kristallerine dönüştürme yeteneğini ölçen kolorimetrik bir testtir. Tetrazolyum tuzları, NADH (Nikotinamid Adenin Dinükleotit) ve NADPH (Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat) gibi oksitleyici substratlardan veya enzimlerden elektronları çeker. MTT, mitokondriyal elektron taşıma zincirinin ubikinon, sitokrom b ve c alanlarında indirgenir ve gerçekleşen indirgeme, metabolik olarak aktif canlı hücrelerin mitokondrilerindeki süksinat dehidrogenaz enzimiyle katalize edilir. Gerçekleşen tepkime sonrasında sarı renkli tetrazolyum tuzları mavi-mor renkli formazan kristallerine dönüşür.

Sıçan mezenkimal kök hücrelerinin (MSC) metabolik aktiviteleri farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 50 ve 100 µg/mL) MNK1, MNK2 ve MNK3 ile 1, 3 ve 7 gün süreyle etkileştirildikten sonra kolorimetrik MTT testi (Serva) kullanılarak incelenmiştir. Özetle, hücreler belirlenen konsantrasyonlardaki nanobiyomalzemeye maruz bırakılmış ve maruziyet süreleri sonunda NP' lerin uzaklaştırılması amacıyla besi ortamı aspire edilerek hücreler tahrip edilmeden üç kez serumsuz besi ortamı ile yıkanmıştır. Ardından her kuyucuğa 25 µL taze hazırlanmış MTT çözeltisi (5 mg/mL) ve %1 penisilin/streptomisin içeren 225 µL DMEM (serumsuz) eklenmiş ve hücreler 37°C'de, %95 nem içeren %5 CO₂ atmosferinde 4 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında ortam dikkatli bir şekilde aspire edilmiş ve her kuyucuk içine 250 µL MTT çözücüsü (susuz izopropanol içinde 0.1 N HCl) eklenerek oluşan mavi formazan kristallerinin çözünmesi sağlanmıştır. Ardından kalan NP'ları uzaklaştırmak amacı ile 96 kuyucuklu hücre kültürü kapları 25°C'de 5 dk. boyunca 250 ×g' de santrifüjlenmiş ve süpernatantlar yeni 96 kuyucuklu hücre kültürü kaplarına aktarılmıştır. Oluşan formazan miktarı mikropilaka okuyucu (BioTek, Synergy HTX, ABD) kullanılarak 570 nm'de ölçülmüştür. Ölçülen absorbans [A] miktarı ile belirlenen formazan ürününün artan konsantrasyonu kültür

içindeki canlı hücre sayısı ile doğru orantılıdır. Bağlı hücre canlılığı (%) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

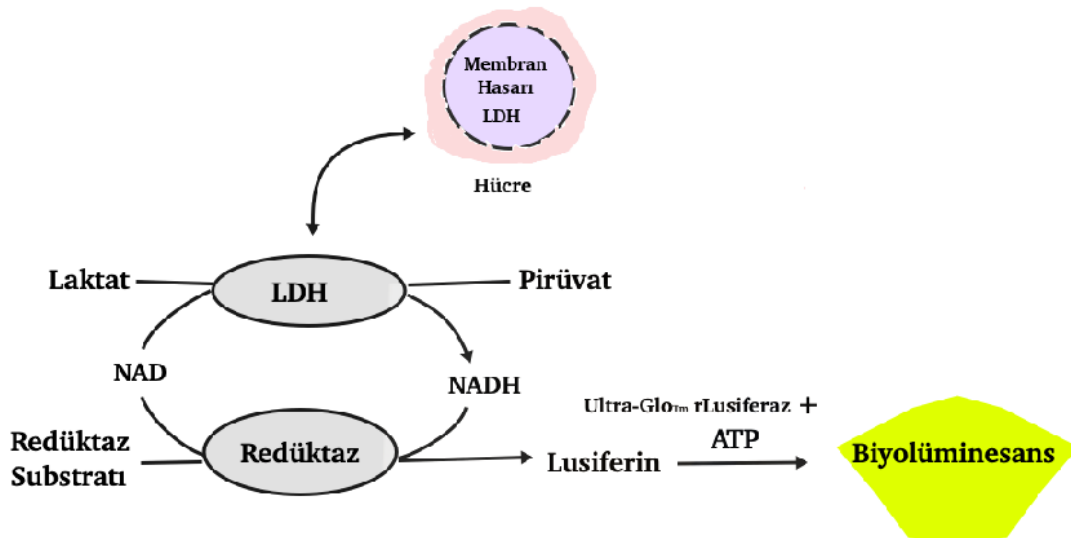
$$\% \text{ Canlılık} = \frac{(\text{Absorbans Nanokompozit} - \text{Absorbans Kör})}{(\text{Absorbans Kontrol} - \text{Absorbans Kör})} \times 100 \quad (2.1)$$

Elde edilen absorbans değerleri herhangi bir maruziyet uygulanmamış kontrol gruplarına karşı grafiğe geçirilerek istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Tüm deney grupları için aynı işlemler uygulanmıştır.

2.5.6. Biyolüminesansa dayalı LDH (Laktat Dehidrojenaz) testi

Laktat dehidrojenaz (LDH), birçok hücre tipinde bulunan çözünür, kararlı bir sitozolik enzimdir. LDH, Plazma zarının bozulmasıyla hızla hücre kültürü ortamına salınır, bu nedenle sitotoksitenin belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir belirteçdir. Bu tez çalışmasında elde edilen ilaç taşıyıcı malzemenin sitotoksite analizi için yüksek hassasiyeti nedeniyle biyolüminesansa dayalı LDH testi gerçekleştirilmiştir.

Lactate Glo™ Biyolüminesansa dayalı LDH testi Şekil 2.9'da gösterildiği gibi iki adımlı bir tekniktir. İlk adımda LDH, laktatın piruvata dönüşümüyle NAD⁺ (nikotinamid adenin diükleotit)'ın NADH ve H⁺'e indirgenmesini katalizler. İkinci adımda ise, Redüktaz, NADH ve pro-lusiferin redüktaz substratını kullanarak lüsiferini oluşturur. Lusiferin ise Ultra-Glo™ rLuciferase aracılığıyla ATP varlığında reaksiyona girerek biyolüminesans oluşumunu sağlar. Oluşan biyolüminesans sinyalinin şiddeti, LDH miktarı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.9. Biyolüminesansa dayalı LDH testi mekanizması

Laktat GloTM Biyoluminesansa dayalı LDH test protokolü:

Membran hasarına uğramış cansız hücrelerden salınan LDH miktarını ölçmek için sıçan mezenkimal kök hücreleri 96 kuyucuklu plakalara (5000 hücre/kuyucuk) ekilmiştir. Ardından çalışmada sentezlenen farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 50, ve 100 µg/mL) manyetik özellikli MNK1 malzemesi 1, 3 ve 7 gün boyunca etkileştirilmiştir. Maruziyet uygulanmayan hücreler kontrol olarak kullanılmıştır. Maruziyet süresinin sonunda hücreler plakadan kaldırılmadan 50 µl hücre besi yeri alınarak başka bir kuyucuğa aktarılmıştır. Ardından eşit hacimde (50 µl) LDH reaktifi hücrelerin bulunduğu kuyucuğa eklenerek 37 °C’de 60 dk. inkübe edilmiştir. Süre sonunda lüminesans değerleri okunmuştur. Her bileşik için en az iki tekrarlı deney gerçekleştirilmiştir.

2.6. Adsorpsiyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

MNK1 adsorbanı ile, MM boyar maddesini sulu ortamdan giderimi için optimum adsorpsiyon koşulları araştırılmıştır. Maksimum boyar madde adsorpsiyonu için gereken koşulların belirlenmesi amacıyla pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç adsorban konsantrasyonu, tuz etkisi ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü parametreleri kesikli sistemde çalışılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca belirlenen optimum koşullarda gerçek atık su ortamında adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Kaydedilen veriler kinetik ve izoterm modeller kullanılarak değerlendirilmiştir.

2.6.1. pH etkisi

MNK1 adsorbanı kullanılarak MM boyar maddesinin giderimi için ortam pH’ sinin etkisi incelenmiştir. pH 2-9 aralığında 25 mg/L konsantrasyonunda boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak yapılmıştır. pH ayarı yapılan boya çözeltilerinin 25 mL’ lik hacimleri alınarak santrifüj tüplerine boşaltılmıştır. Daha sonra santrifüj tüpleri içerisine 0,05 g MNK1 eklenmiş ve rotatörde 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Karışma süresi sonunda tüplerin içerisindeki sıvı faz, neodyum mıknatıs kullanılarak manyetik dekantasyon ile katı fazdan ayrılmıştır. Adsorpsiyon sonrası ortamdan ayrılan sıvı fazın içerdiği boya konsantrasyonu ve hazırlanan boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, UV-GB spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

2.6.2. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının etkisi, 25 mL’ lik 25 mg/L MM boya çözeltisinin optimum pH değerinde çalışılmıştır. Ortama eklenen adsorban miktarı 0,0025-0,05 g arasında değiştirilerek oda

sıcaklığında ve 60 dk temas süresinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon sonrası sıvı faz katı fazdan manyetik dekantasyonla ayrılarak UV-GB spektrofotometresinde ölçümlenmiştir.

2.6.3. Temas süresinin etkisi

Boyar maddenin adsorpsiyonla giderimine temas süresinin etkisi, oda sıcaklığında, belirlenen optimum pH ve adsorban miktarında, 5-60 dk zaman aralığında 25 mL' hacminde 25 mg/L' lik MM boya çözeltisiyle çalışılmıştır. Elde edilen veriler kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmiştir.

2.6.4. Tuz etkisi

Atık sular genellikle yüksek konsantrasyonlarda tuz içermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmalarında ortama tuz eklenerek boyanın adsorpsiyonuna olası etkileri incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında, belirlenen optimum koşullarda 0,01-0,20 M aralığındaki derişimlerde NaCl tuzu boya çözeltisine eklenmiş ve adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Daha sonra sıvı faz katı fazdan manyetik dekantasyonla ayrılarak UV-GB spektrofotometresinde boya konsantrasyonu ölçümlenmiştir.

2.6.5. Sorbat konsantrasyonu

Boyar madde çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon verimini etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle, 5-500 mg/L aralığında değişen derişimlerde boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve ortama adsorban eklenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözelti katı fazdan manyetik dekantasyonla ayrılarak UV-GB spektrofotometresinde boya konsantrasyonu ölçümlenmiştir. Elde edilen veriler izoterm modeller kullanılarak değerlendirilmiştir.

2.6.6. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü

Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü, kesikli sistemde çalışılmıştır. Adsorban miktarı 0,1 g olarak kullanılmıştır. Diğer adsorpsiyon parametrelerinde herhangi bir değişiklik yapılmamıştır. Adsorpsiyon süreci sonunda sıvı faz katı fazdan manyetik dekantasyonla ayrılarak UV-GB spektrofotometresinde boya konsantrasyonu ölçümlenmiştir. Desorpsiyon için, katı faz olarak adlandırılan adsorban 25 mL 0,1 M derişimli NaOH çözeltisi içerisine eklenip 1 saat boyunca rotatörde karıştırılmıştır. Yapılan bu işlem 1 döngüyü ifade etmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 24 kez tekrarlanmıştır.

2.6.7. Gerçek atık su uygulaması

Bir tekstil fabrikasının çıkış suyundan alınan örnek içerisine son derişimi 25 mg/L olacak şekilde MM boyası eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile optimum adsorpsiyon koşullarında giderim çalışması yapılmıştır.

2.7. Fotokatalitik Degradasyon İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

MNK3 fotokatalizörü ile PMR boyar maddesi sulu ortamından fotokatalitik olarak giderilmeye çalışılmıştır. Maksimum boyar madde degradasyonu için gereken koşulların belirlenmesi amacıyla pH ve temas süresi parametreleri kesikli sistemde çalışılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir.

2.7.1. pH etkisi

MNK3 fotokatalizörü kullanılarak PMR boyar maddesinin giderimi için ortam pH' sinin etkisi incelenmiştir. pH 2-9 aralığında 25 mg/L konsantrasyonunda boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak yapılmıştır. pH ayarı yapılan boyar madde çözeltilerinin 10 mL' lik hacimleri alınarak tüplere boşaltılmış ve tüplerin içerisine 0,05 g MNK3 eklenmiştir. Fotokatalitik etkinin adsorpsiyon etkisiyle karıştırılmaması ve adsorpsiyon denegesine ulaşılması amacıyla 60 dk boyunca karanlık ortamda rotatörde karıştırılmıştır. Daha sonra fotokatalitik degradasyon deneyleri iki adet UVC lamba ışığı altında 60 dk bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Karışma süresi son bulunduğunda tüplerin içerisindeki sıvı faz manyetik dekantasyon ile katı fazdan ayrılmıştır. Fotokataliz sonrası ortamdan ayrılan sıvı fazın içerdiği boya konsantrasyonu ve hazırlanan boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, UV-GB spektrofotometresi kullanılarak ölçümlenmiştir.

2.7.2. Temas süresinin etkisi

Temas süresinin 10 mL' lik 25 mg/L derişiminde PMR boyar madde çözeltisinin fotokatalitik giderimine etkisi, 2 adet UVC lambası varlığında oda sıcaklığında, belirlenen optimum pH değerinde çalışılmıştır. Fotokatalitik etkinin adsorpsiyon etkisiyle karıştırılmaması ve adsorpsiyon denegesine ulaşılması amacıyla 60 dk boyunca karanlık ortamda MNK3 ile PMR çözeltisi rotatörde karıştırılmıştır. Süreye bağlı olarak fotokatalitik giderim 0-120 dk zaman aralığında çalışılmıştır. Süre deneylerinin tamamı 4 farklı koşulda çalışılmıştır. Bu koşullar; MNK3 ve UVC lambaları varlığında giderim, MNK3 varlığında karanlık ortamda giderim, fotokatalizör olmadan karanlık ortamda boyar madde çözeltisinin kendiliğinden bozunması,

fotokatalizör olmadan UVC lambaları varlığında boyar madde çözeltisinin kendiliğinden bozunması olarak seçilmiştir.



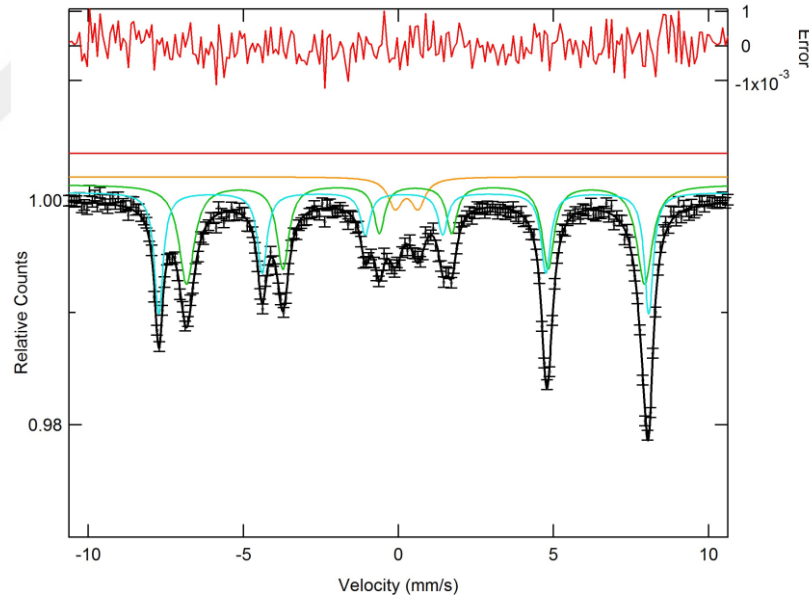
3. BÖLÜM

SONUÇLAR

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. Mössbauer spektroskopisi sonuçları

İki manyetik zeeman altılı ve bir paramanyetik ikili ile donatılmış $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{GT}$ (MNK1) NP' lerin RT Mössbauer spektrumu Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Kimyasal izomer kayması, nükleer yarıçaptaki değişiklik ve farklı kimyasal ortamlar nedeniyle oluşur. Manyetik olarak düzenlenmiş fazda, Fe' nin değerliliğinin esas olarak izomer kaymasıyla (Fe^{2+} için; 0,6–1,7 mms^{-1} , Fe^{3+} için; 0,05–0,5 mms^{-1} ve Fe^{4+} için; -0,15–0,05 mms^{-1}) ayırt edilmesi gerektiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle izomer kayma değerleri, A ve B bölgelerindeki Fe^{3+} yük durumunun özelliklerine karşılık gelir. QS değeri, kristal kafesin simetrisi ve yerel bozulmaları hakkında bilgi sağlayabilir.



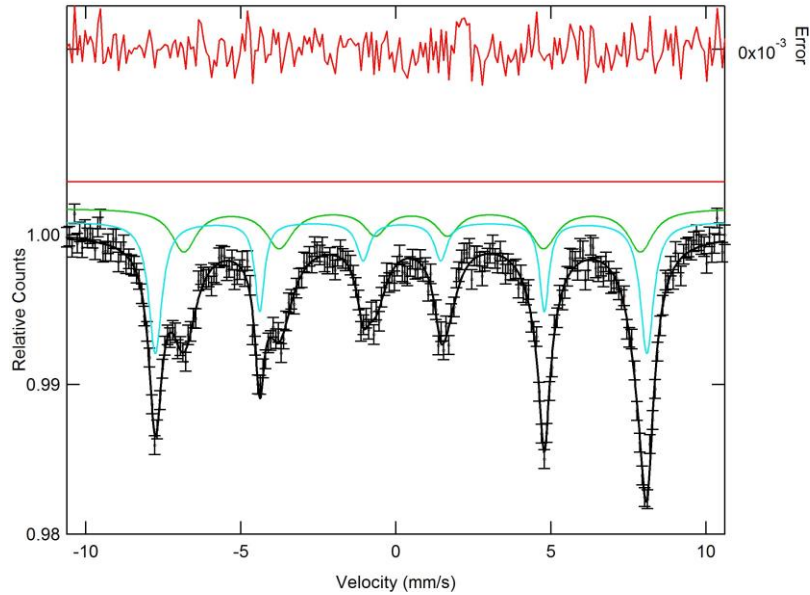
Şekil 3.1. MNK1' in RT Mössbauer spektrumu

Parametreler oktahedral B bölgesinde $\text{Fe}^{2.5+}$ (H_{hf} : 45.792 T) (oktahedral koordinasyonda hızlı elektron değişimine uğrayan Fe^{2+} ve Fe^{3+} karışımı) ve tetrahedral bölgede Fe^{3+} (H_{hf} : 48.988 T) varlığını göstermektedir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. MNK1' in Mössbauer spektrumuna ait parametreleri (IS; izomer kayma, QS; kuadrupol yarıılma, H_{hf} ; aşırı ince manyetik alan, Γ ; Maksimum yarı hızda tam genişlik (FWHM))

Örnek	Spektral Bileşen	IS (mm s^{-1}) (± 0.003)	QS (mm s^{-1}) (± 0.006)	H_{hf} (T) (± 0.02)	Γ (mms^{-1}) (± 0.04)	Alan (%)
MNK1	Sx-A: Fe^{+3}	0.284	-0.008	48.988	0.373	36.161
	Sx-B: $\text{Fe}^{2.5+}$	0.66	0.001	45.792	0.411	53.651
	Db: Fe^{+3}	0.374	0.73	-	0.557	10.189

İki manyetik zeeman altılı ve bir paramanyetik ikili ile donatılmış MNK2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zno}/\text{CuO}/\text{CS}$) NP' lerin oda sıcaklığında alınan Mössbauer spektrumu Şekil 3.2' de gösterilmektedir.



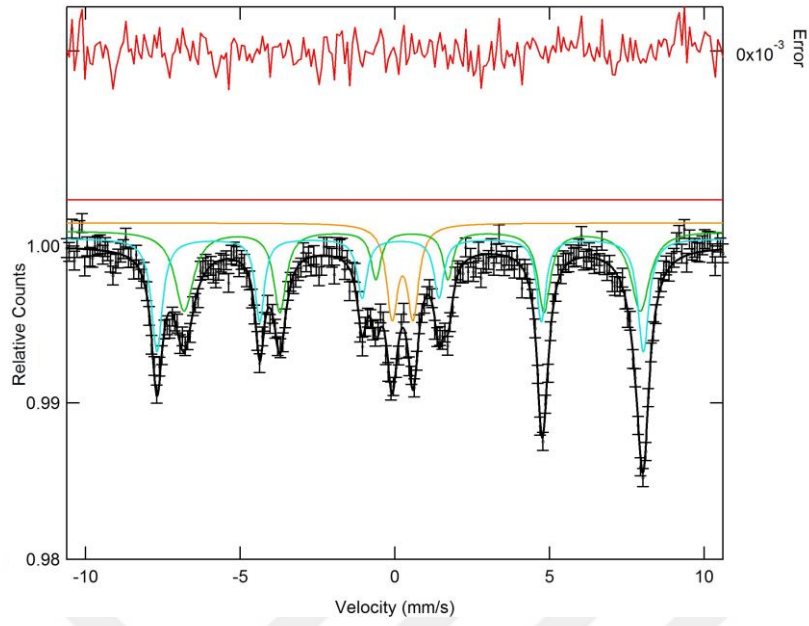
Şekil 3.2. MNK2' nin Mössbauer spektrumu

Parametreler, oktahedral bölgelerde $\text{Fe}^{2.5+}$ 'nın (H_{hf} : 45.619 T) (oktahedral koordinasyonda hızlı elektron değişimine uğrayan Fe^{2+} ve Fe^{3+} karışımı) ve tetrahedral bölgelerde Fe^{3+} 'nın (H_{hf} : 49.122 T) varlığını göstermektedir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. MNK2' nin Mössbauer spektrumuna ait parametreleri (IS; izomer kayma, QS; kuadrupol yarıılma, H_{hf} ; aşırı ince manyetik alan, Γ ; Maksimum yarı hızda tam genişlik (FWHM))

Örnek	Spektral Bileşen	IS (mm s^{-1}) (± 0.003)	QS (mm s^{-1}) (± 0.006)	H_{hf} (T) (± 0.02)	Γ (mms^{-1}) (± 0.04)	Alan (%)
MNK2	Sx- A: Fe^{+3}	0.292	-0.028	49.122	0.494	39.5
	Sx- B: Fe^{+3}	0.623	0.024	45.619	0.874	60.5

İki manyetik zeeman altılı ve bir paramanyetik ikili ile donatılmış MNK3 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zno}/5\text{CuO/GT}$) NP' lerin RT Mössbauer spektrumu Şekil 3.3' de gösterilmektedir. MNK3'ün Mössbauer spektrumuna ait parametreler incelendiğinde, oktahedral bölgelerde $\text{Fe}^{2.5+}$ 'nın (H_{hf} : 48.737 T) ve tetrahedral bölgelerde Fe^{3+} 'nın (H_{hf} : 45.708 T) varlığını göstermektedir (Tablo 3.3).



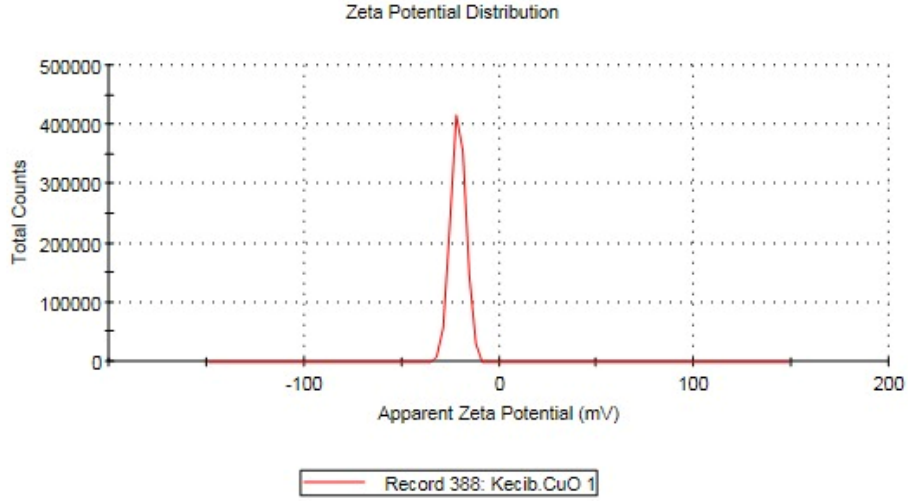
Şekil 3.3. MNK3' ün RT Mössbauer spektrumu

Tablo 3.3. MNK3' ün Mössbauer spektrumuna ait parametreleri (IS; izomer kayma, QS; kuadrupol yarıлма, H_{hf} ; aşırı ince manyetik alan, Γ ; Maksimum yarı hızda tam genişlik (FWHM))

Örnek	Spektral Bileşen	IS (mm s ⁻¹) (±0.003)	QS (mm s ⁻¹) (±0.006)	H_{hf} (T) (±0.02)	Γ (mms ⁻¹) (±0.04)	Alan (%)
MNK3	Sx- A: Fe ⁺³	0.285	-0.0012	48.737	0.379	38.258
	Sx- B: Fe ⁺³	0.665	0.009	45.708	0.383	44.521
	Db: Fe ⁺³	0.359	0.675	-	0.437	17.221

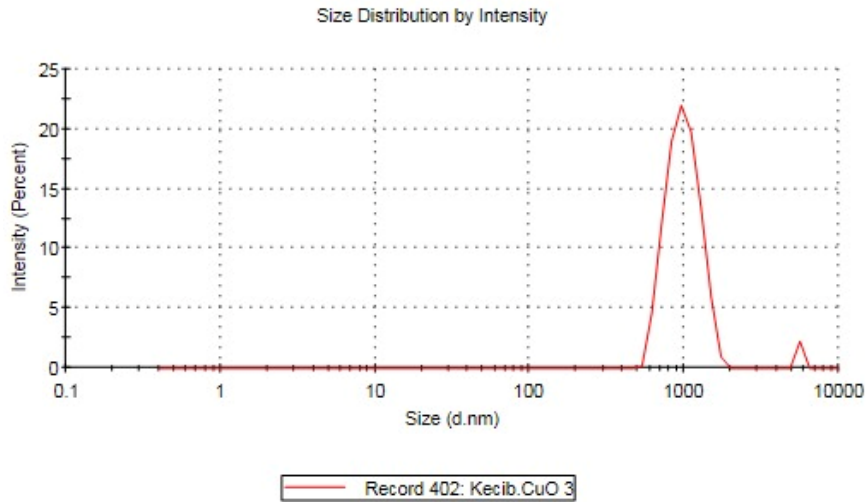
3.1.2. Tanecik boyut dağılımı ve Zeta potansiyeli analizi

Sentezlenen MNK1, MNK2 ve MNK3 materyallerinin tanecik boyut dağılımı ve Zeta potansiyel analizi ölçüm sonuçları Tablo 3.4' de verilmiştir.



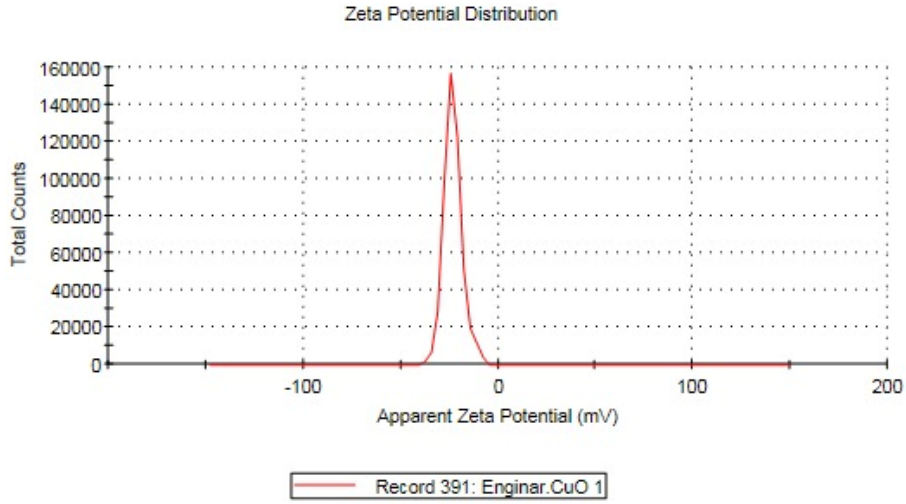
Şekil 3.4. MNK1 Zeta potansiyeli dağılım grafiği

MNK1, MNK2 ve MNK3'ün in Zeta potansiyeli dağılım grafikleri (Şekil 3.4, 3.6, 3.8) incelendiğinde, her üç malzemenin Zeta potansiyel değerleri topaklanma/agregat oluşturma potansiyeline sahip olduğu göstermektedir. Ayrıca, MNK1 ve MNK2'nin yüzey yükünün negatif , MNK^'ün ise pozitif olduğu belirlenmiştir.

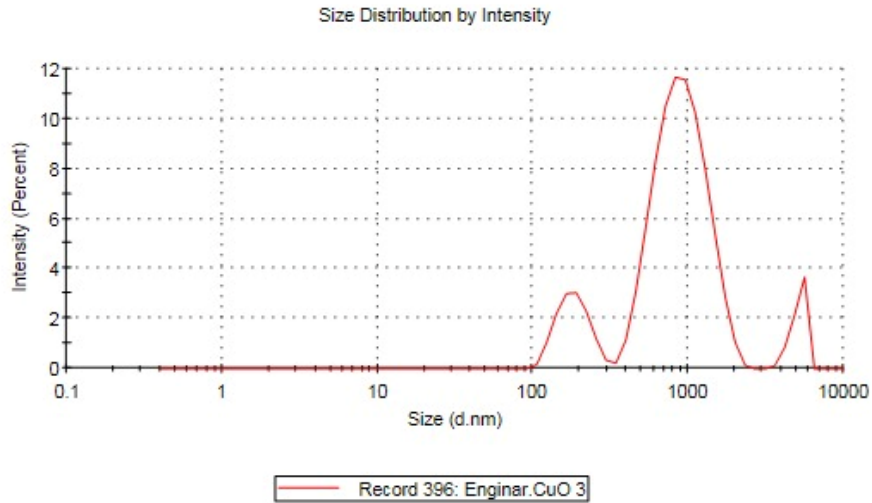


Şekil 3.5. MNK1 tanecik boyut dağılımı grafiği

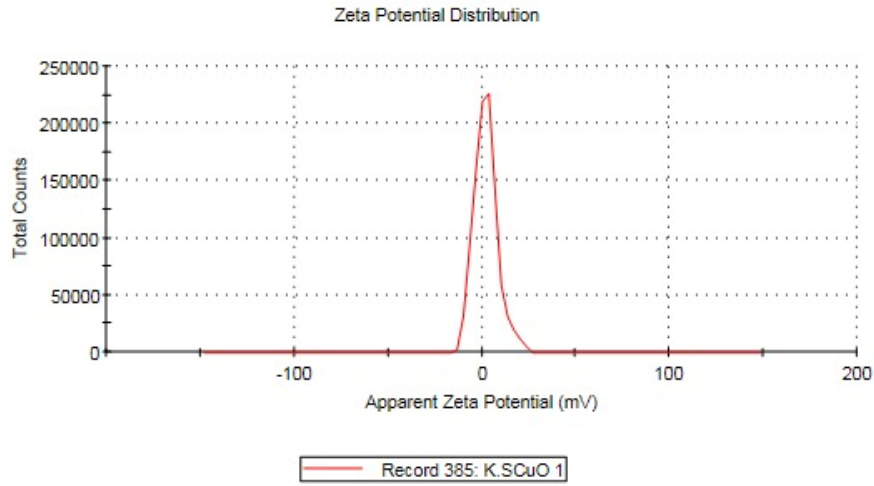
MNK1, MNK2 ve MNK3'ün in parçacık boyut dağılımı grafikleri (Şekil 3.5, 3.7, 3,9) incelendiğinde ise, MNK1 ve MNK2'nin MNK3'e göre daha geniş bir parçacık boyut aralığına sahip olduğu görülmektedir (Tablo 3.4)



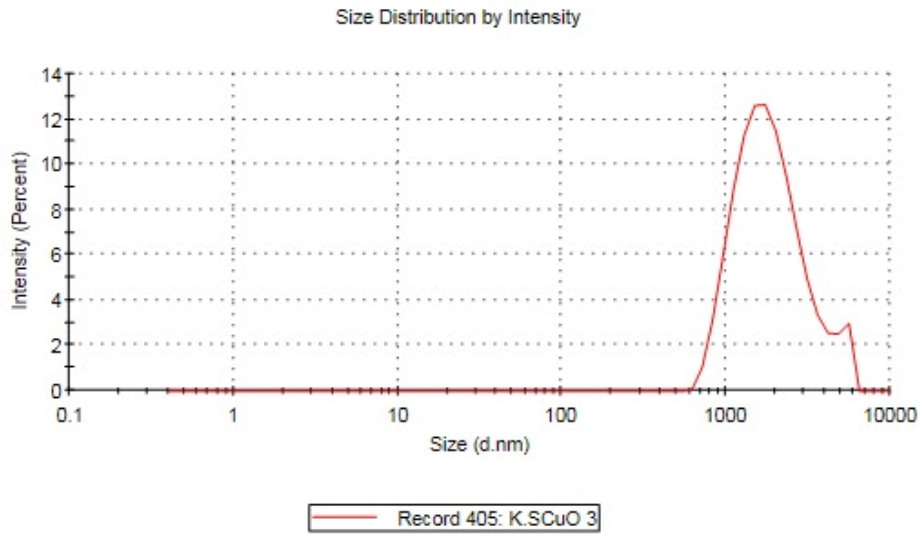
Şekil 3.6. MNK2 Zeta potansiyeli dağılım grafiği



Şekil 3.7. MNK2 tanecik boyut dağılımı grafiği



Şekil 3.8. MNK3 Zeta potansiyeli dağılım grafiği



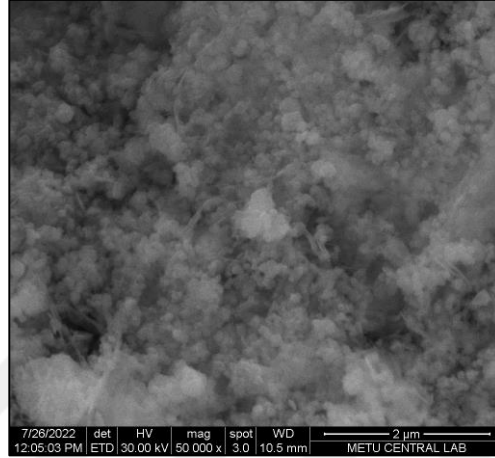
Şekil 3.9. MNK3 tanecik boyut dağılımı grafiği

Tablo 3.4. Zeta potansiyeli ve tanecik boyut dağılımı karakterizasyon değerleri

	MNK1	MNK2	MNK3
Zeta Ortalaması	1437	739,2	1736
Zeta Potansiyeli (ζ) (mV)	-21,0	-23.1	2,15
Polidispersite İndeksi (PDI)	0,652	0,441	0,246

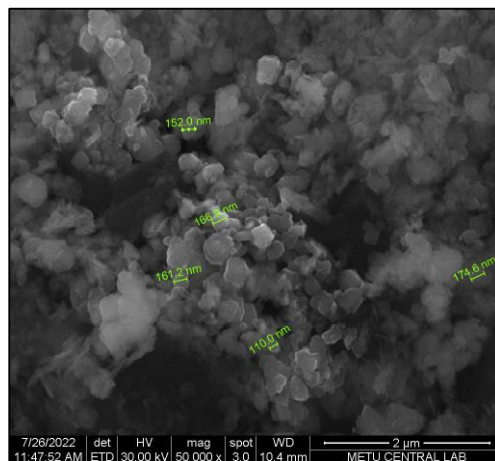
3.1.3. SEM yüzey morfolojisi ve boyut analizi

Sentezlenen nanobiyokompozit malzemelerin yüzey morfolojisi ve boyutsal özellikleri SEM analizi tekniği ile belirlenmiştir. MNK1, MNK2 ve MNK3' e ait SEM mikrografları sırasıyla Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12'de verilmiştir. Ayrıca öğütülmüş haldeki saf GT ve CS'ye ait SEM görüntüleri de Şekil 3.13 ve 3.14'te sunulmuştur.



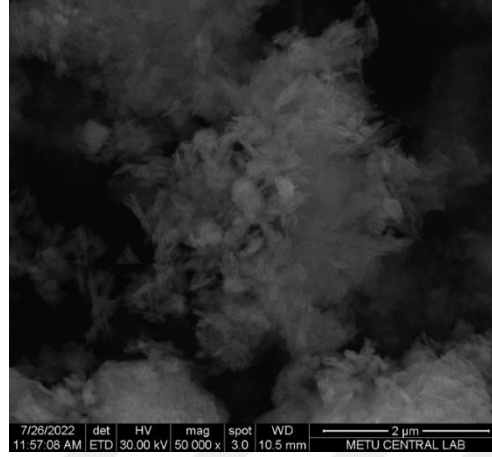
Şekil 3.10. MNK1' in SEM görüntüsü

MNK1 yüzey morfolojisi incelendiğinde gözenekli bir yüzeye sahip olduğu, bazı bölgelerinde daha homojen parçacık dağılım gösterdiği bazı bölgelerde ise topaklanmaların gözlemlendiği söylenebilir (Şekil 3.10). Yüzeydeki parçacık ve gözenek boyutlarının nano düzeyde olduğu görülmektedir.



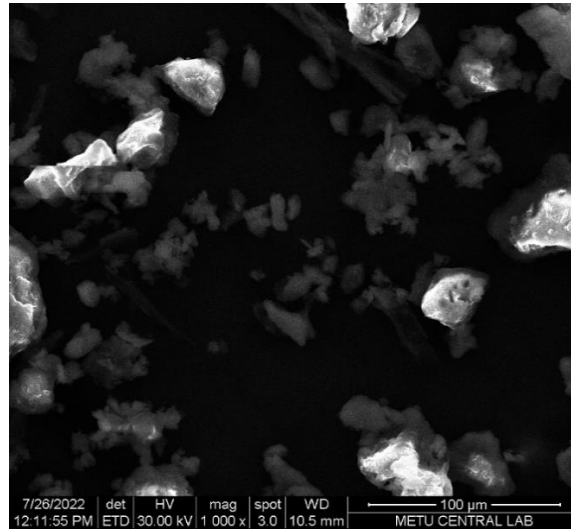
Şekil 3.11. MNK 2' nin SEM görüntüsü

Şekil 3.11’den görüleceği üzere, MNK2 yüzey morfolojisi küresel parçacıklardan oluşmaktadır. Parçacık boyutları birbirlerine yakın büyüklüktedir.



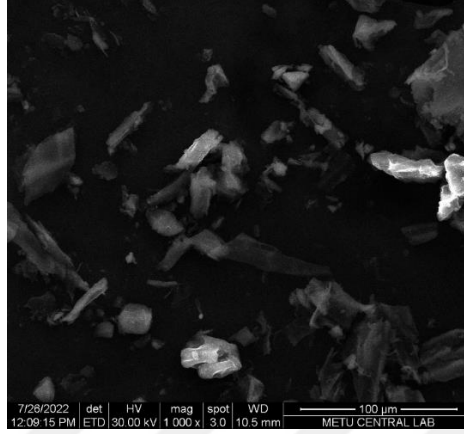
Şekil 3.12. MNK3’ün SEM görüntüsü

MNK3 yüzey morfolojisi incelendiğinde (Şekil 3.12), yüzeyin girintili çıkıntılı ve gözenekli yapısının diğer iki MNK’ya göre daha küçük parçacıklardan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.13. GT SEM görüntüsü

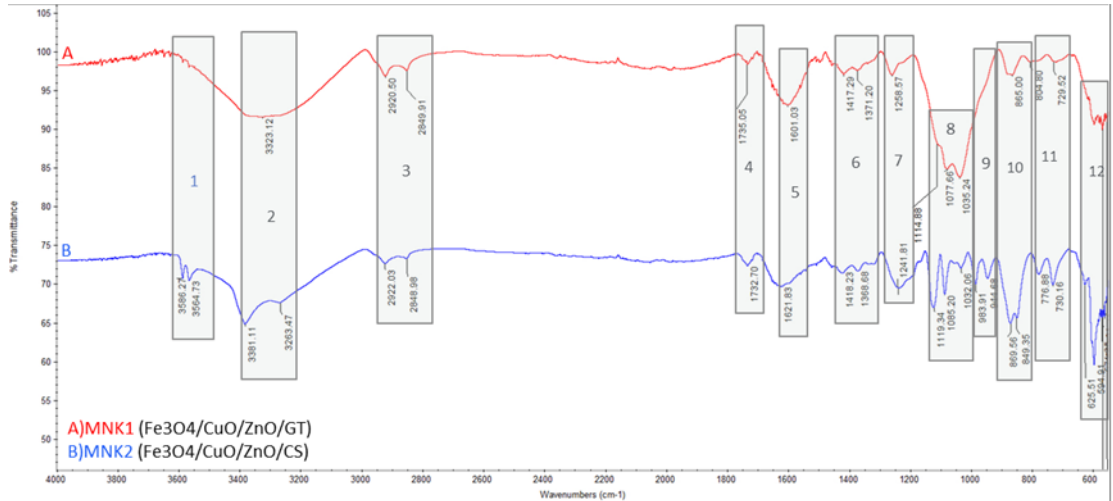
Şekil 3.13' de GT biyomalzemesinin küresel yapıya benzer parçacıklara sahip olduğu görülmüştür. Yapı içerisinde çubuğa benzeyen parçacıklar ve saçaklı parçacıklar görülmektedir.



Şekil 3.14. CS SEM görüntüsü

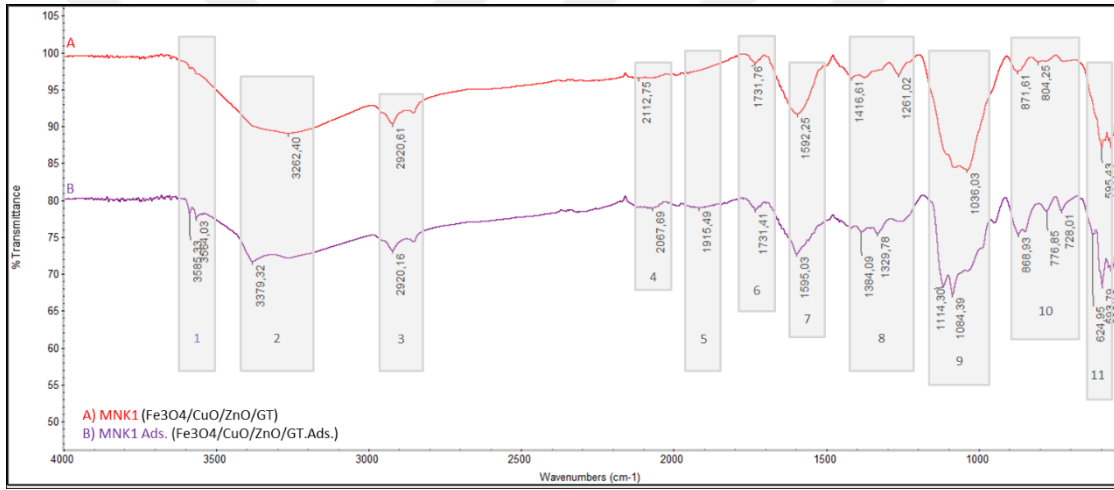
Şekil 3.14' de CS biyomalzemesinin karmaşık şekillerdeki parçacıkları gösterilmektedir.

3.1.4. FT-IR analizi



Şekil 3.15. MNK1 ve MNK2' nin FT-IR analizi

Şekil 3.15 incelendiğinde, MNK2 yapısında; 3586.27-3564.73 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler hidroksil gerilmesi, 983.91-944.68 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler (Tablo 3.5) ise ikame edilmiş alken olarak yorumlanmıştır. Yalnızca MNK2 yapısında gözlenen bu piklerin, CS biyomalzemesinin kendi karakteristik yapısına bağlı olarak kompozit yapısındaki diğer bileşenlerle girdiği etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.15’ den de görüleceği üzere, piklerin gözlemlendiği alanlar numaralandırılmıştır. Şekil 3.15’ de 4,5,6,7,10 ve 11 olarak numaralandırılan alanlarda MNK1 ve MNK2 pikleri aynı fonksiyonel grupların varlığını işaret etmektedir. Çünkü; bu alanlardaki pikler karşılaştırıldığında pik yüksekliklerinde anlamlı bir değişim görülmemektedir. Şekil 3.15’ de 2, 3 ve 8 numaralı alanlarda MNK1 ve MNK2 piklerinin yüksekliklerinde farklılaşma görülmüştür. Pik yükseklikleri arasındaki farklar iki MNK yapısının birbirine benzer olduğunu ve yapıya eklenen biyomalzemelerin varlığını doğrulamaktadır.

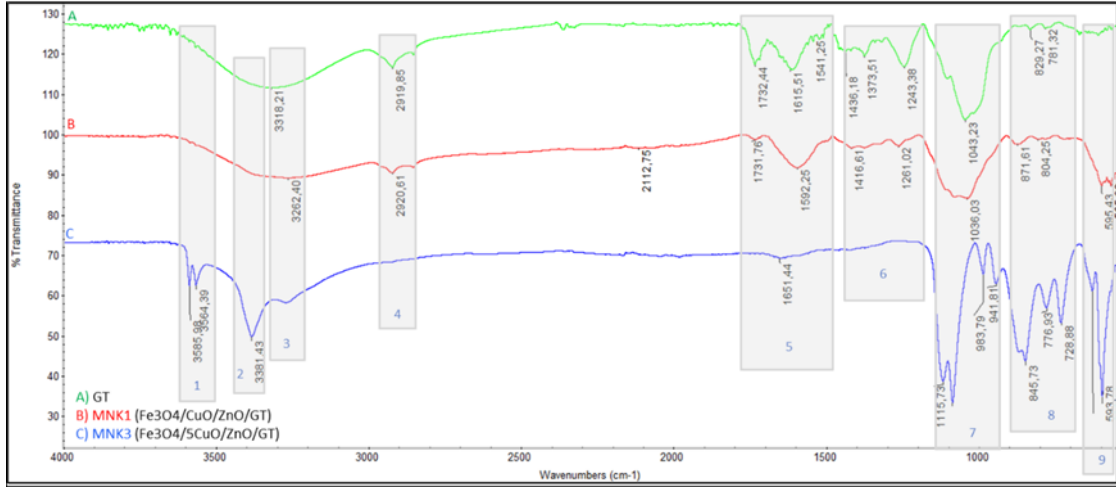


Şekil 3.16. MNK1’in A) Adsorpsiyon öncesi B) Adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumu

Şekil 3.16’ da; MNK1 ve adsorpsiyon sonrası MNK1’e ait FT-IR pikleri incelendiğinde, adsorpsiyon sonrasında belirginleşen 3585.98 ve 3564.39 pikleri hidroksil gerilmesi olarak yorumlanmıştır. Yine adsorpsiyon sonrası belirginleşen 3379.32 piki O-H bağlarına atfedilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında belirginleşen keskin 1114.30 ve 1084.39 pikleri C-O bağı olarak yorumlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası keskinleşen 1595.03 piki, C=C bağ titreşimlerinin artmış olmasına bağlanmıştır. Adsorpsiyon öncesinde görülmeyen 776.85 ve 728.01 pikleri H bağlarına atfedilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde 595.43 ve 565.93; adsorpsiyon sonrasında ise 624.95 ve 593.79 olarak beliren pikler ise metal bağları olarak yorumlanmıştır (Tablo 3.6) (Habibi ve Pahrizkar, 2014; Stoa vd., 2016). MNK1 ve adsorpsiyon sonrası MNK1’e ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

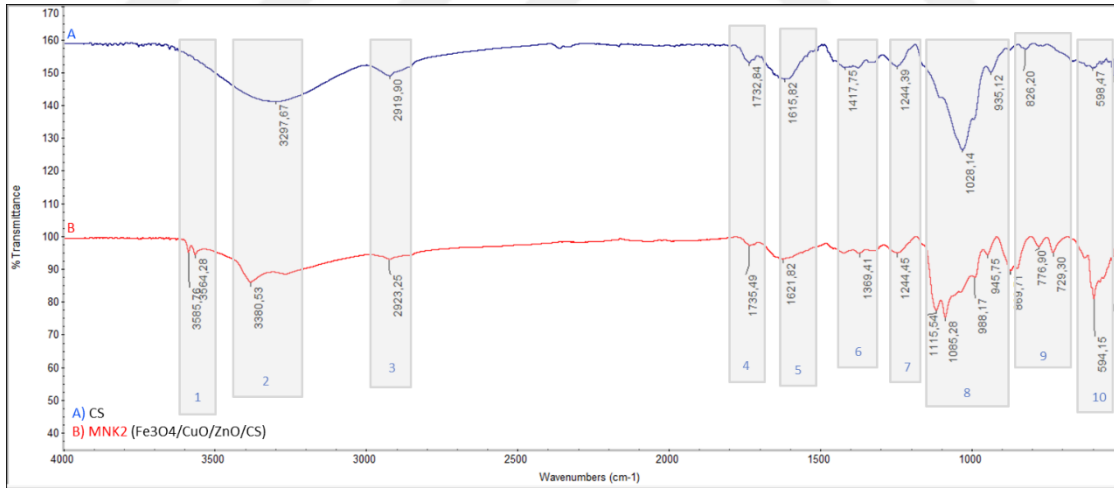
Tablo 3.5. MNK1 ve MNK2 yapılarının FT-IR analizi değerleri ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK1	Fonksiyonel grup	Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK2	Fonksiyonel grup
-	-	(3586.27) (3564.73)	hidroksil gerilmesi
(3323.12)	hidroksil gerilmesi	(3381.11) (3263.47)	O-H bağlantısı ve C-H esnemesi
(2920.50) (2849.91)	alkanlarda C-H gerilmesi	(2922.03) (2848.98)	metil grubu
(1735.05)	C=O	(1732.70)	C=O
(1601.03)	C=C bağlantı titreşimleri	(1621.83)	C=C bağlantı titreşimleri
(1417.29) (1371.20)	CH ₃	(1418.23) (1368.68)	CH ₃
(1258.57)	Ar-O	(1241.81)	Ar-O
(1114.88) (1077.66) (1035.24)	Metil, -CH ₃ , grubunun titreşimleri	(1119.34) (1085.20) (1032.06)	C-O gerilme titreşimi
-	-	(983.91) (944.68)	İkame edilmiş alken
(865.00)	C-H	(869.56) (849.35)	C-H
(804.80) (729.52)	H bağları	(776.88) (730.16)	H bağları



Şekil 3.17. A) GT B) MNK1 ve C) MNK3'e ait FT-IR spektrumları

GT, MNK1 ve MNK3'e ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, yalnız MNK3'te gözlemlenen 3585.33 ve 3564.03 bantları hidroksil gerilmesi olarak yorumlanmıştır (Tablo 3.7). MNK1 ve MNK3'ün spektrumlarında gözlemlenen sırasıyla 595.43, 565.93 ve 626.38, 593.78 bantları metal gruplarına aittir ve GT spektrumunda gözlenmemiştir. MNK3 spektrumunda ise GT ve MNK1'de görülen 1243.38 ve 1261.02 bantlarındaki C-O bağlarına atfedilen pikler mevcut değildir (Şekil 3.17).



Şekil 3.18. A) CS ve B) MNK2'ye ait FT-IR spektrumları

CS ve MNK2'ye ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, MNK2'nin 3585.33 ve 3564.03 bantlarında hidroksil gerilmesi olduğu düşünülmektedir (Tablo 3.8). Bu pikler CS spektrumunda mevcut değildir. MNK2'de gözlemlenen 869.71, 776.90, 729.30 ve 594.15 bantlarının metalik bağlara ait olduğu düşünülmektedir. Bu pikler CS spektrumunda belirgin değildir (Şekil 3.18).

Tablo 3.6. MNK1'in adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FT-IR spektrumu pik frekansları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK1	Fonksiyonel grup	Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK1 Adsorpsiyon Sonrası	Fonksiyonel grup
-	-	(3585.98) (3564.39)	Hidroksil gerilmesi
- (3262,40)	-	(3379.32) -	O-H bağı
(2920.61)	C-H gerilmesi alken	(2920.16)	C-H gerilmesi alken
(1731.76)	C=O	(1731.41)	C=O
(1592.25)	C=C bağı titreşimleri	(1595.03)	C=C bağı titreşimleri
(1416.61) (1261.02)	C-H eğilmesi	(1384.09) (1329.78)	C-H eğilmesi
(1036.03)	Ar-O	(1114.30) (1084.39)	C-O
(871.61) (804.25)	C-H & H bağları	(868.93)(776.85)(728.01)	H bağları
(595.43) (565.93)	Fe-O, Cu-O ve Zn-O	(624.95) (593.79)	Fe-O, Cu-O ve Zn-O

Tablo 3.7. GT, MNK1 ve MNK3'e ait FT-IR spektrumu pik frekansları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar

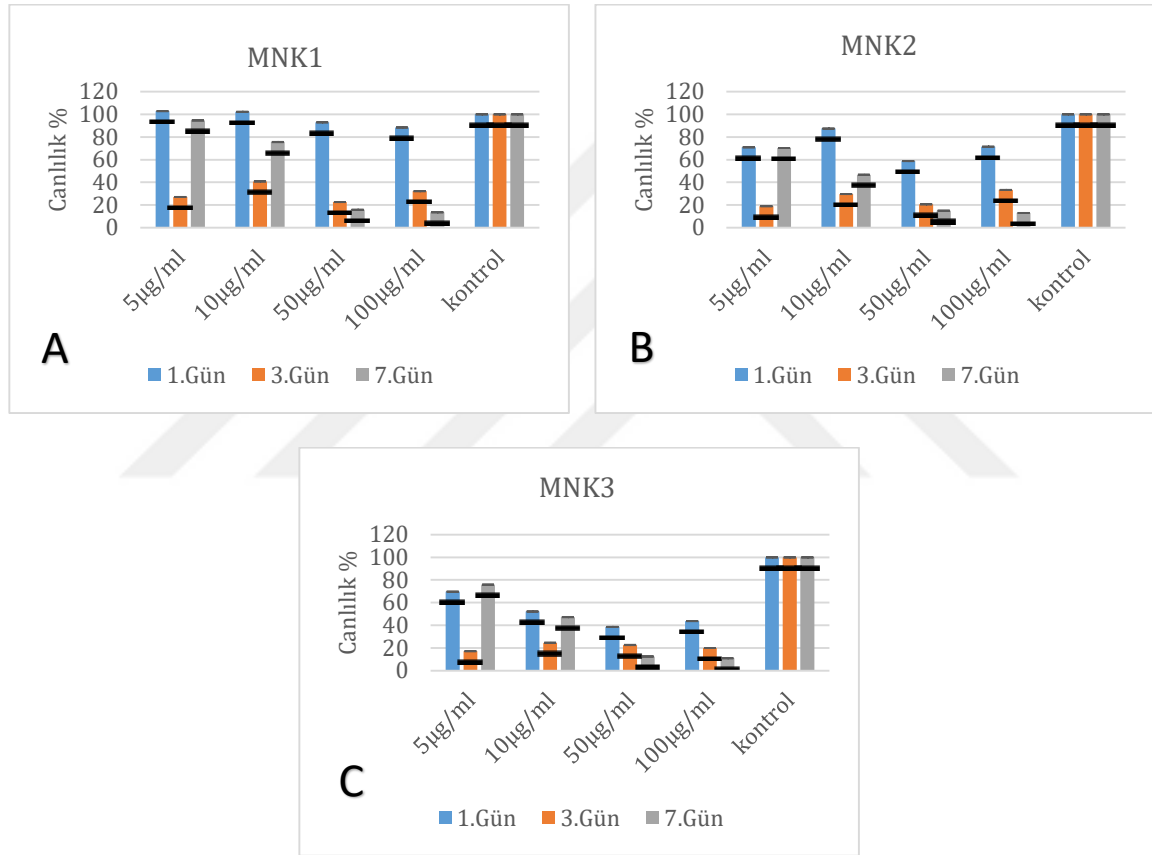
Frekans aralığı (cm ⁻¹) GT	Fonksiyonel grup	Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK1	Fonksiyonel grup	Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK3	Fonksiyonel grup
-	-	-	-	(3585.33)	CH ₃
-	-	-	-	(3381.43)	O-H bağı & C-H gerilmesi
(3318.21)	OH gerilmesi	(3262,40)	OH gerilmesi	-	-
(2919.85)	C-H gerilmesi alken	(2920.61)	C-H gerilmesi alken	-	-
(1732.44)	C=O	(1731.76)	C=O bağları	(1651.44)	C=C bağı
(1615.51)	C=C bağı	(1592.25)	C=C bağı		titreşimleri
(1541.25)	titreşimleri		titreşimleri		
(1436.18)	C-H eğilmesi	(1416.61)	C-H eğilmesi	-	-
(1243.38)	C-O	(1261.02)	C-O		
(1043.23)	C-O	(1036.03)	Ar-O	(1115.73)	C-O bağları
				(983.79)(941.81)	OH eğilmesi
(829.27)	C-H düzlem	(871.61)	C-H & H	(845.73)(776.93)(728.88)	C-H düzlem
(781.32)	dışı eğilme	(804.25)	bağları		dışı eğilme
-	-	(595.43)	Cu-O ve Zn-O	(626.38) (593.78)	Cu-O ve Zn-O

Tablo 3.8. CS ve MNK2'ye ait FT-IR spektrumu pik frekansları ve karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Frekans aralığı (cm ⁻¹) CS	Fonksiyonel grup	Frekans aralığı (cm ⁻¹) MNK2	Fonksiyonel grup
-	-	(3585.33) (3564.03)	Hidroksil gerilmesi
(3297.67)	OH gerilmesi	(3380.53)	O-H bağı & C-H gerilmesi
(2919.90)	C-H gerilmesi alifatik	(2923.25)	C-H gerilmesi alifatik
(1732.84)	C=O	(1735.49)	C=O
(1615.82)	C=C bağı titreşimleri	(1621.82)	C=C bağı titreşimleri
(1417.75)	C-H eğilmesi	(1369.41)	C-H eğilmesi
(1244.39)	C-O gerilmesi	(1244.45)	C-O gerilmesi
(1028.14)	C-O gerilmesi	(1115.54) (1085.28)	C-O gerilmesi
(935.12)	OH düzlem dışı eğilme	(988.17) (945.75)	OH düzlem dışı eğilme
(826.20)	OH düzlem dışı eğilme	(869.71) (776.90) (729.30)	Fe-O, Zn-O, Cu- O

3.1.5. MTT analizi

MNK1, MNK2 ve MNK3 için elde edilen MTT analizi sonuçları Şekil 3.19'da verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, her üç malzeme için konsantrasyona bağlı bir toksik yanıt gözlemlenmiştir. Özellikle 50 ve 100 µg/mL maruziyet dozlarında zamana bağlı toksik yanıt görülmektedir. Malzemeler arasında en düşük canlılık verileri MNK3 için elde edilirken, MNK1 ve MNK2 için benzer canlılık verileri elde edilmiştir (Şekil 3.19). MNK1 en düşük dozlar olan 5 ve 10 µg/mL maruziyet dozlarında 7 günlük süre sonunda sırasıyla %100'e ve %75'e yakın nispeten yüksek canlılık düzeyleri sergilemiştir.

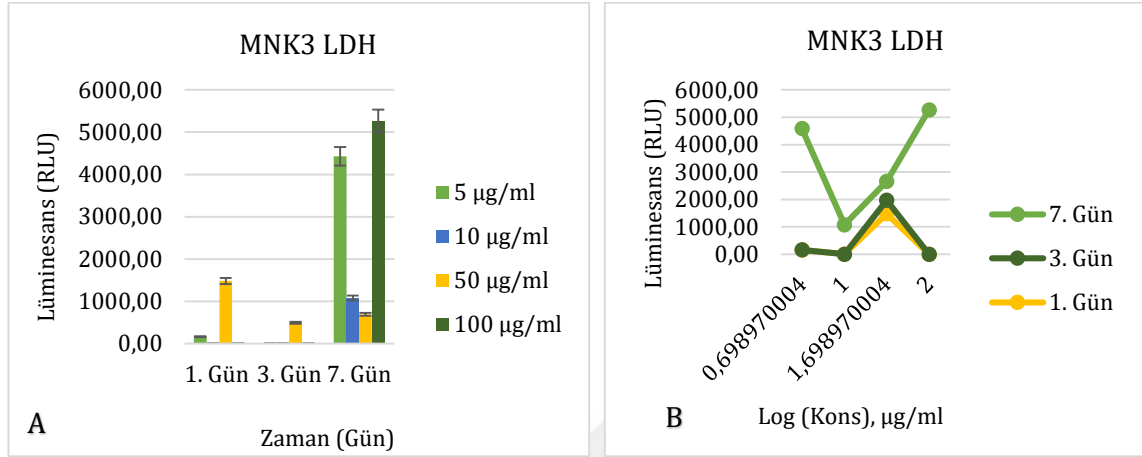


Şekil 3.19. a) MNK1 b) MNK2 ve c) MNK3'e ait MTT analizi verileri

3.1.6. Biyolüminesansa dayalı LDH (Laktat Dehidrogenaz) testi

MNK3'ün MTT verileri, MNK1 ve MNK2'ye kıyasla daha yüksek bir toksisite oluşturduğunu göstermektedir, bu nedenle MNK2 için ek bir toksisite analizi olarak biyolüminesansa dayalı LDH testi yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Okunan biyolüminesans değerlerinin zamana ve log [konsantrasyon] değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen MNK3'e

ait LDH analizi bulgularına ait grafikler Şekil 3.20’de verilmiştir. Kontrol grubundan düşük LDH salımı değerleri sıfır olarak kabul edilmiştir.



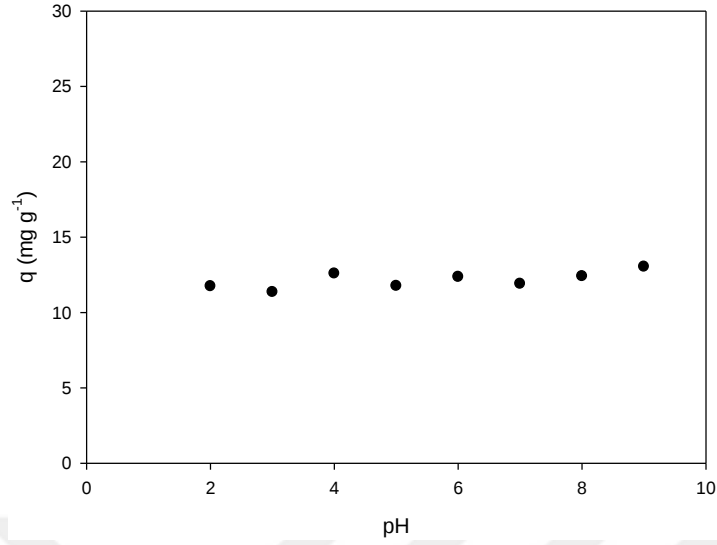
Şekil 3.20. MNK3’e ait LDH analizi verileri a) zamana karşı luminesans b) zamana karşı log (konsantrasyon)

Elde edilen grafik incelendiğinde, LDH miktarında zamana bağlı bir artış gerçekleştiği görülmektedir. Maruziyetin 1. ve 3. günlerinde yalnız iki konsantrasyon değerinde LDH salımı gerçekleşirken, 7. Günde tüm konsantrasyon değerlerinde kontrol grubuna göre LDH salımında artış olmuştur.

3.2. Kesikli Sistemde MNK1 ile MM Adsorpsiyonu

3.2.1. pH etkisi

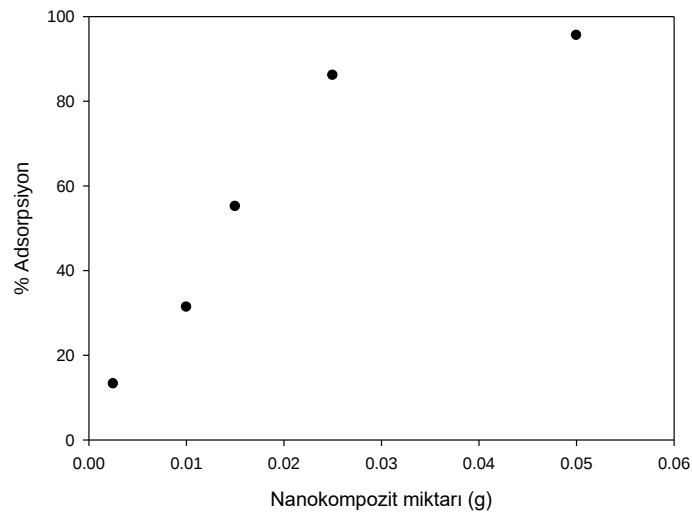
Ortam pH' si, boyar maddelerin adsorpsiyonla giderimine etki eden önemli bir parametredir. Düşük pH değerlerinde, boyar madde çözeltisi pozitif yüklü hale gelir. Buna bağlı olarak H⁺ iyonları, pozitif yüklü boya katyonlarıyla rekabet içerisine girebilir ve adsorplanan boyar madde miktarını azaltabilir. pH değerinde artış olduğunda ise, H⁺ iyonlarının pozitif yüklü boya katyonlarıyla olan rekabeti azalarak boyar madde adsorpsiyonu artabilir. Adsorpsiyon çalışmaları, boyar madde çözeltilerinin pH değerleri (2-9) aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.21’ de verildiği üzere, pH değeri arttıkça boyar madde adsorpsiyonunda çok az miktarda artışlar gözlemlenmiştir. Ancak bu değerler adsorplanan madde miktarında anlamlı bir artışı temsil etmemektedir. Bu sebeple optimum pH değeri, MM boyar maddesinin orjinal pH değeri 7,03 olarak seçilmiştir.



Şekil 3.21. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna pH' nin etkisi

3.2.2. Adsorban miktarının etkisi

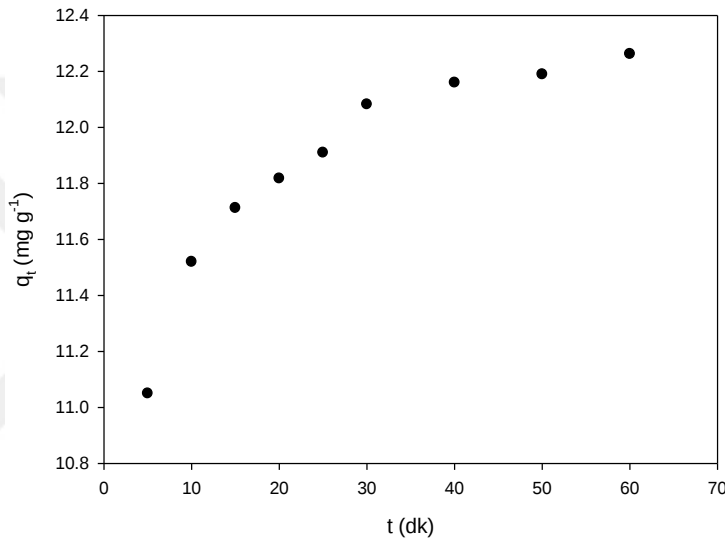
MNK1 miktarının adsorpsiyon verimine olan etkisi 0,0025-0,05 g aralığında adsorban miktarı kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.22' den de görüldüğü üzere, adsorban miktarının 0,0025 g' den 0,05 g' ye artırılmasıyla adsorpsiyon miktarında önemli bir artış gözlemlenmiştir. Adsorban miktarındaki artış ile adsorpsiyonun gerçekleşebileceği alan artmakta ve bu sebeple de adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.22. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

3.2.3. Temas süresinin etkisi

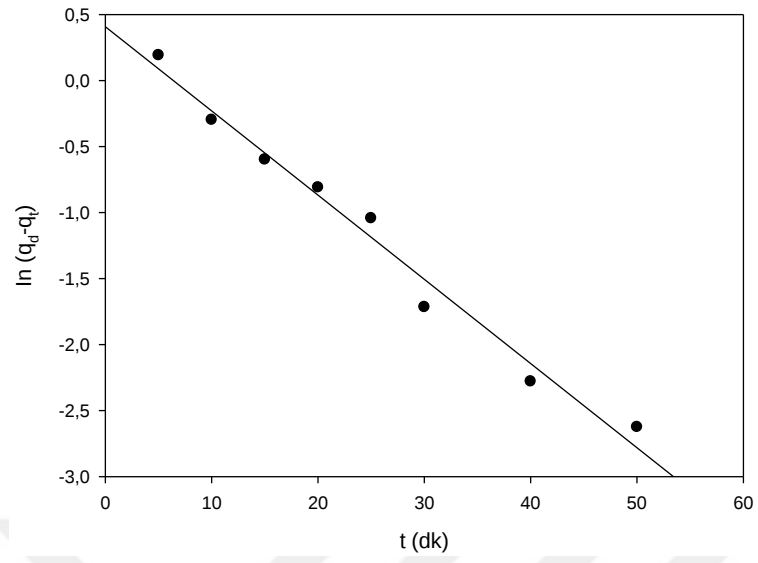
Düşük maliyetli bir adsorpsiyon prosesinde, temas süresi adsorpsiyon kapasitesine önemli ölçüde etki etmektedir. Adsorpsiyon dengesine ne kadar sürede ulaşıldığının bilinmesi gereksiz zaman kayıplarının önüne geçmektedir. Bu sebeplerden dolayı temas süresi parametresine ilişkin adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi adına mutlaka çalışılmalıdır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, 5-60 dk aralığında temas süresi çalışılmıştır. Şekil 3.23’ de görüldüğü üzere, adsorpsiyon dengesine 60 dk gibi kısa bir sürede ulaşılmıştır. Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinin tamamı optimum temas süresinde (60 dk) gerçekleştirilmiştir.



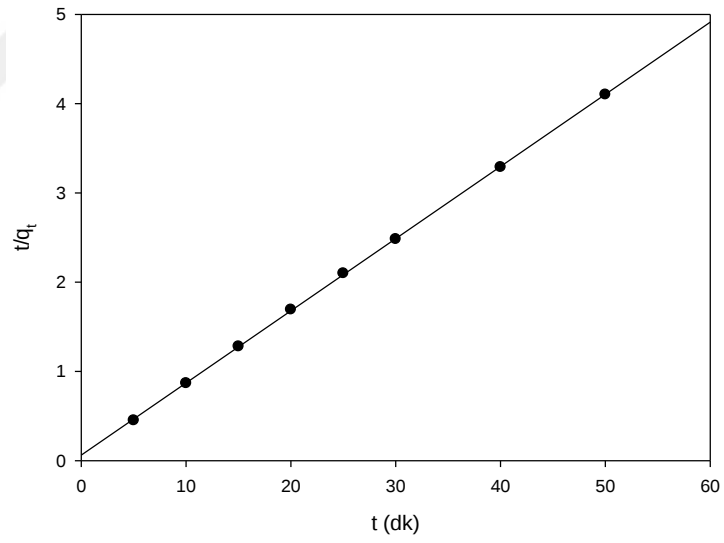
Şekil 3.23. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

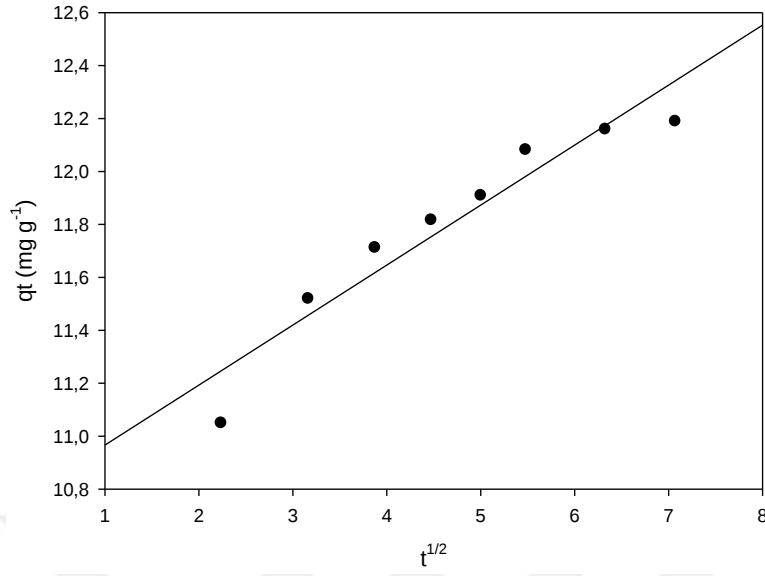
Bir adsorpsiyon sisteminde, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacı ile, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon sürecini de içine alan birçok kinetik model oluşturulmuştur. Yalancı- birinci- dereceden (Lagergren, 1898) ve yalancı- ikinci- dereceden (Ho ve Mckay, 1999) kinetik modelleri, ağır metallerin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada en çok kullanılan kinetik modellerdir. Bu tez çalışmasında MM boyar maddesinin MNK1 ile adsorpsiyonunda hız sabitleri ve adsorpsiyon hızını tespit edebilmek amacı ile deney sonuçlarından elde edilen veriler yalancı- birinci- dereceden , yalancıikinci- dereceden ve tanecik içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmış ve bu modellerin sabitleri ile korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 3.6’da verilmiştir. Ayrıca doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikler kullanılarak elde edilen model grafikler Şekil 3.24 ve Şekil 3.25 ve Şekil 3.26’ da verilmiştir. Korelasyon katsayısının 0,999 olması yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uygunluğu göstermektedir.



Şekil 3.24. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği



Şekil 3.25. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği



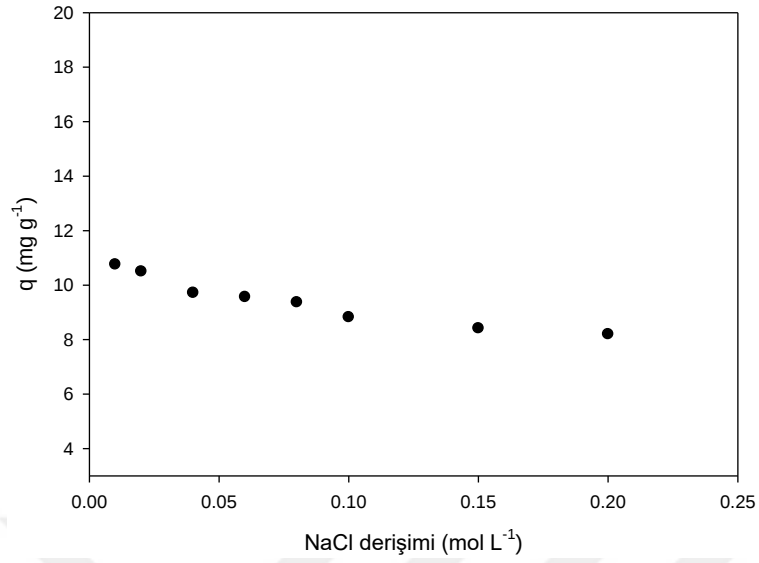
Şekil 3.26. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon kinetik grafiği

Tablo 3.9. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı-birinci-dereceden		Yalancı-ikinci-dereceden		Partikül-içi-difüzyon	
q_e (mg g ⁻¹)	1,503	q_e (mg/g)	12,376	C (mg/g)	10,739
k_1 (dk ⁻¹)	$6,37 \times 10^{-2}$	k_2 (g/mg . dk)	$1,04 \times 10^{-1}$	Kp (mg/g.dk ^{1/2})	$2,26 \times 10^{-1}$
r^2	0,980	r^2	0,999	r^2	0,911

3.2.5. Tuz etkisi

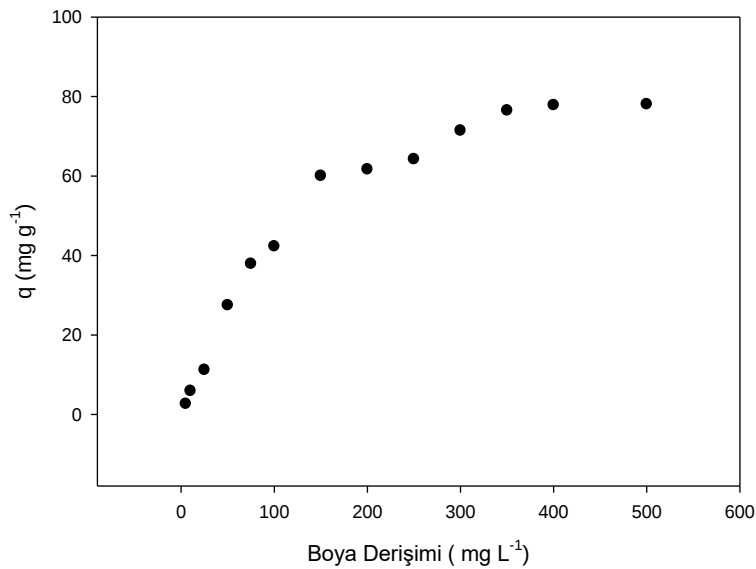
Atık sular genellikle yüksek konsantrasyonlarda tuz içermektedir. Bu sebeple MM boyar maddesinin MNK1 üzerine adsorpsiyonu NaCl tuzu varlığında çalışılmıştır. NaCl derişimi 0,01-0,20 M aralığında olacak şekilde 25 mg L⁻¹ derişiminde boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 3.27' de görüleceği üzere, NaCl derişiminin artmasına bağlı olarak boyar madde gideriminde bir miktar azalma meydana gelmiştir. Özellikle, 0,15 M ve 0,20 M NaCl varlığında gerçekleşen adsorpsiyon miktarının optimum adsorpsiyon kapasitesine kıyasla daha az olduğu söylenebilir.



Şekil 3.27. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna tuz etkisi

3.2.6. Sorbat konsantrasyonunun etkisi

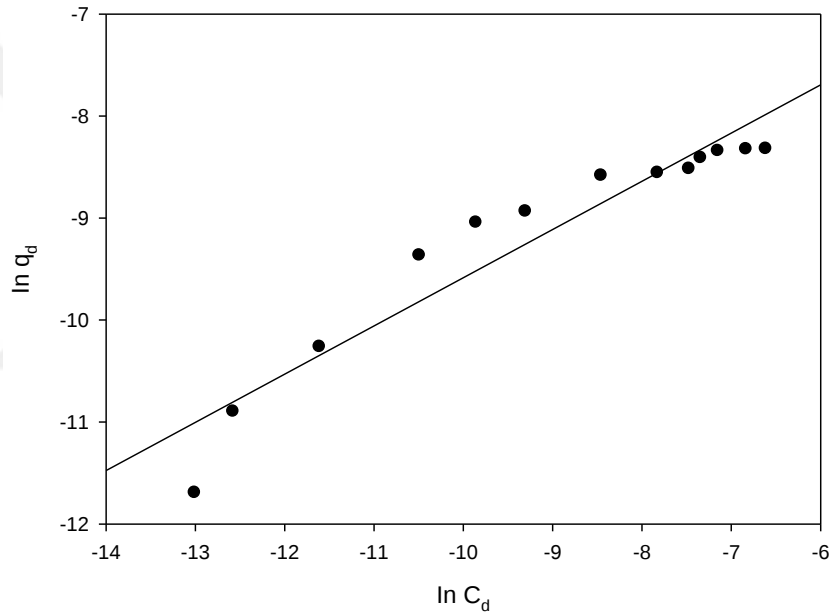
Boyar madde çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon verimini etkileyen önemli bir parametredir. Bu nedenle, 5-500 mg/L aralığında değişen derişimlerde boyar madde çözeltileri hazırlanmış ve MNK1 ile giderimi çalışılmıştır (Şekil 3.28).



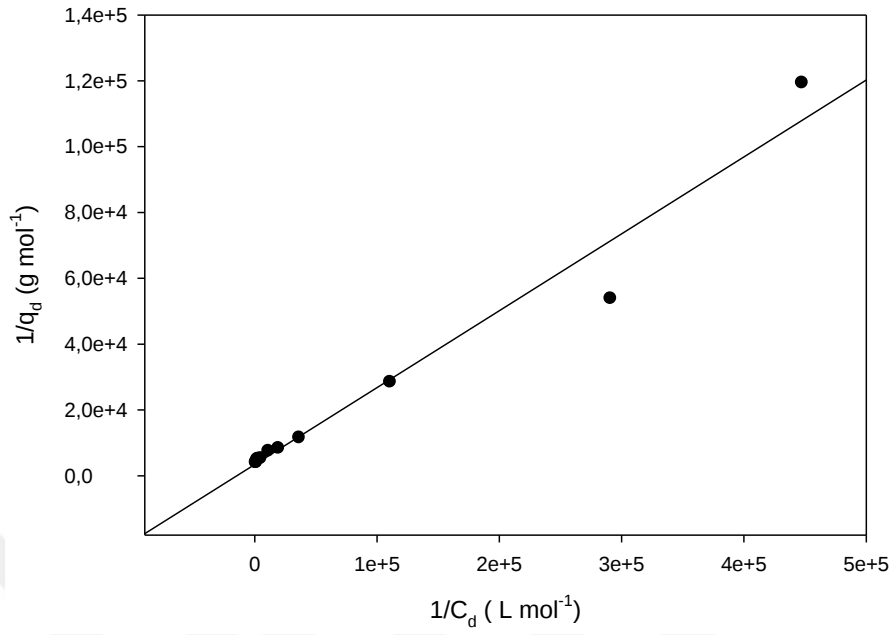
Şekil 3.28. MNK1 ile MM adsorpsiyonuna sorbat konsantrasyonunun etkisi

3.2.7. Adsorpsiyon izotermi

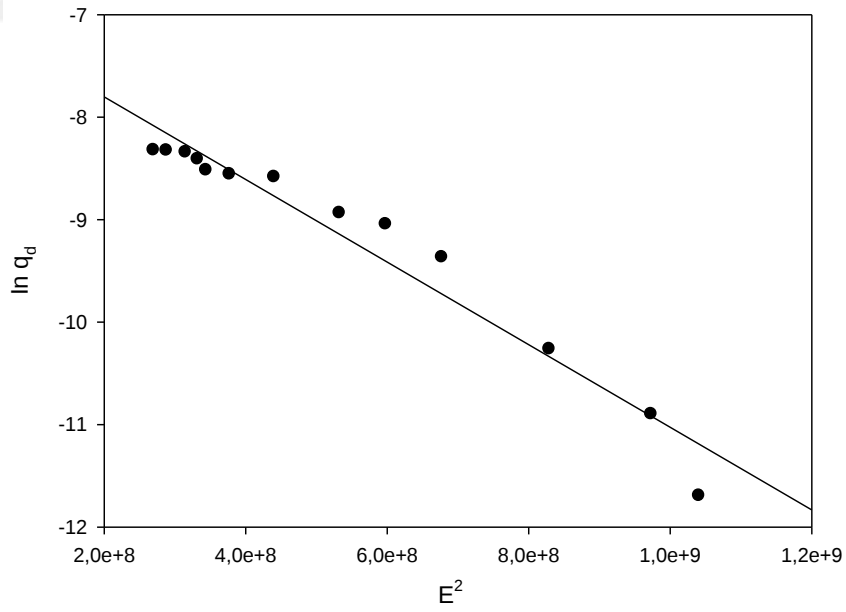
Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacı ile literatürde bir çok farklı izoterm modeli kullanılmaktadır. Bu çalışmada farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modelleri ile değeriendirilmiştir. Bu modellere ait doğrusal ve doğrusal olmayan grafikler Şekil 3.29, Şekil 3.30 ve Şekil 3.31 'de verilmiştir. Tablo 3.7' de ise bu grafikler yardımıyla hesaplanan korelasyon katsayısı (R^2) değeri ve çeşitli izoterm sabitlerini içermektedir. Tablo 3.7 incelendiğinde Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerinin MNK1 MM adsorpsiyon sürecini Freundlich izoterme göre daha iyi açıkladığı görülmektedir. Özellikle, Langmuir izotermine R^2 değeri 1'e çok yakın olup, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Langmuir modeli, adsorban yüzeyindeki bütün aktif merkezlerin adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit afiniteye sahip olduklarını da ifade ertmektedir.



Şekil 3.29. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiğı



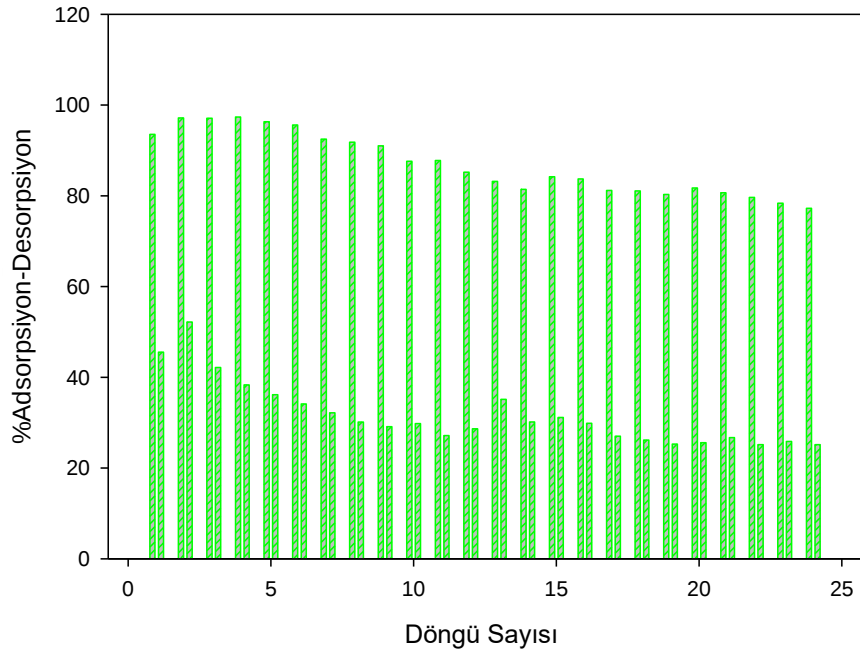
Şekil 3.30. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 3.31. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için D-R izoterm grafiği

Tablo 3.10. MNK1 ile MM adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

Langmuir izotermi		Freundlich izotermi		D-R izotermi	
$q_{\max}$ (mol g ⁻¹)	2,89x10 ⁻⁴	n	2,118	$q_{\max}$ (mol g ⁻¹)	9,14x10 ⁻⁴
$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	92,439			β (mol ² kJ ⁻²)	4,029x10 ⁻⁹
K_L (L mol ⁻¹)	1,484x10 ⁴			E (kJ mol ⁻¹)	1,114x10 ⁴
K_F (L g ⁻¹)			7,773x10 ⁻³		
r^2	0,966	r^2	0,910	r^2	0,950

3.2.8. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü**Şekil 3.32.** MNK1 ile MM adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü

MNK1 ile MM adsorpsiyonunun tekrar edilebilirliği desorpsiyon işlemi uygulanılarak çalışılmıştır. Her desorpsiyon işleminden sonra tekrar adsorpsiyon başlatılmıştır ve bu süreç 1 döngü olarak adlandırılmıştır. 20. döngüye kadar %80' nin üzerinde MM giderimi sağlamıştır (Şekil 3.32). Son olarak 24. döngüde (~%77)' lik giderim sağlanmıştır.

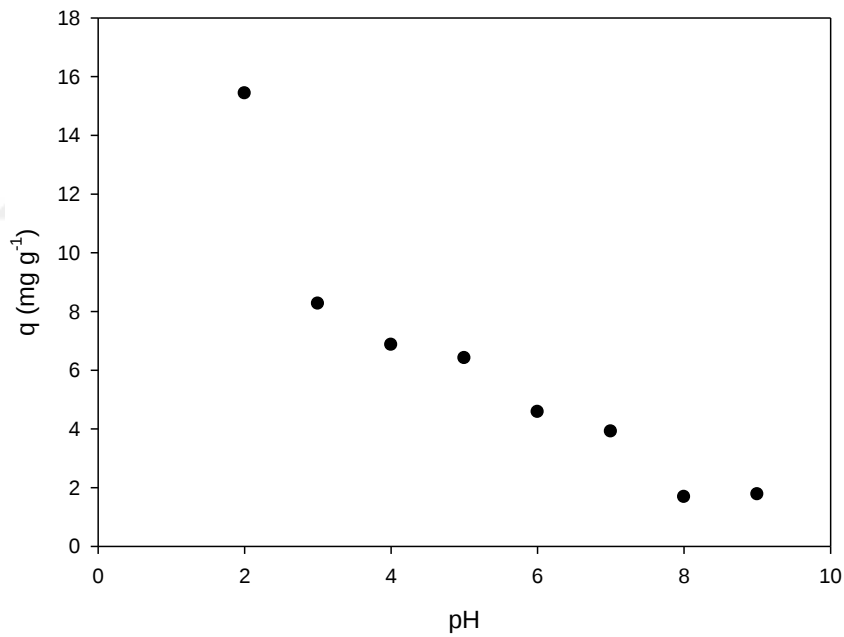
3.2.9. Gerçek atık su uygulaması

MNK1' in gerçek atık su ortamında MM giderimi 7 döngü boyunca çalışılmıştır. İlk adsorpsiyon işleminde sonra %74,17 MM giderimi sağlanmıştır. Desorpsiyon işlemi uygulandıktan sonra, ikinci (%90,95) ve üçüncü (%84,13) adsorpsiyon işlemlerinde giderim yüzdesinde artış görülmüştür. Yedinci (%39,71) adsorpsiyon işleminde, MM gideriminde ciddi bir düşüş yaşanarak adsorpsiyon verimliliği %50' nin altına düşmüştür.

3.3. MNK3 ile PMR' nin Fotokatalitik Degradasyonu

3.3.1. pH etkisi

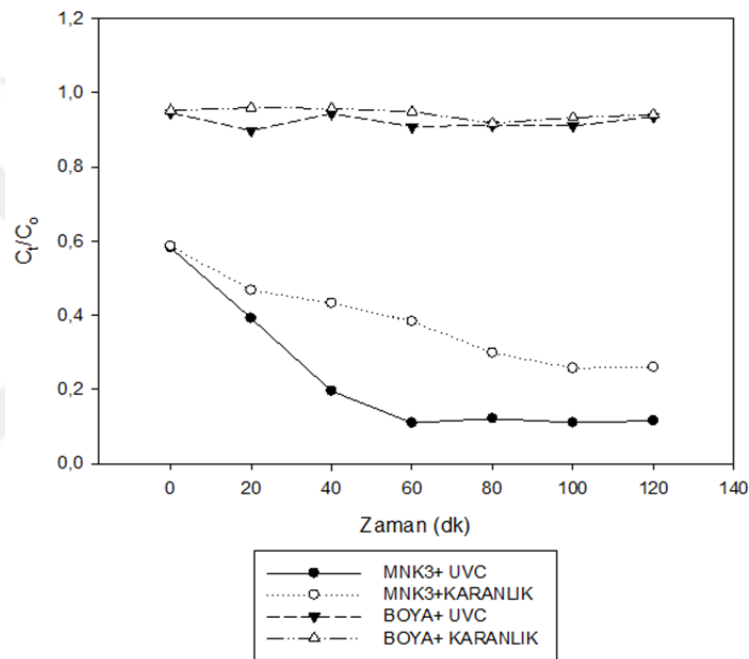
MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik degradasyonuna pH etkisi, boyar madde çözeltilerinin pH değerleri (2-9) aralığında değiştirilerek çalışılmıştır (Şekil 3.33). Fotokatalitik giderimin pH değişikliğinden çok etkilendiği görülmüştür. En yüksek giderim pH=2' de sağlanmıştır.



Şekil 3.33. MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik giderimine pH etkisi

3.2.2. Temas süresi ve ortam ışığının etkisi

MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik degradasyonu, UVC ışığı altında, karanlık ortamda, MNK3 varlığında ve yalnız PMR varlığında olmak üzere 4 farklı koşulda çalışılmıştır. Yapılan karanlık ve aydınlık ortam deneylerinde PMR' nin kendiliğinden bozunmasının söz konusu olmadığı görülmüştür (Şekil 3.34). MNK3 ile PMR' nin UVC ışınması altında giderimi incelendiğinde; 60. dk' ye kadar hızlı bir artışın olduğu, 60-120 dk aralığında ise önemli bir artışın olmadığı görülmüştür. MNK3 ile PMR' nin karanlık ortamda giderimi incelendiğinde; 0-120 dk aralığında ani artışlar yerine kademeli bir şekilde giderimin arttığı görülmüştür. Özellikle, 60-120 dk aralığında PMR gideriminde ciddi bir artış yaşanmıştır.



Şekil 3.34. MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik giderimine süre ve ışık etkisi

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, doğada yaygın bulunan CS ve GT bitkileri biyo malzeme olarak MNK sentezinde kullanılmıştır. GT, Fabaceae familyasına mensup bir bitkidir. Ortalama 15-25 metre arasında değişken uzunluklarda bulunan ve bileşik yaprakları tek katmanlı ya da çift katmanlı olan bitkilerdir (Fernandez vd., 2017). Olgunlaştıklarında kıvılcık-kahverengi renge bürünen meyveleri bakla şekline benzer bir yapıdadır. 30-40 cm boy uzunluğuna ve 2-4 cm en uzunluğuna kadar büyüyebilirler. Ağustos ve eylül aylarında meyve vermektedirler. Meyveleri mercimeğe benzer birçok tohum içermektedir. GT' nin çiçeği ve meyvesi; peyzaj, ilaç ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır (Zhang vd., 2016). GT çiçekleri, kokulu ve zengin nektar içeriğine sahip olduğundan balcılıkta kullanılmaktadır. GT meyveleri ise bazı içki türlerinin yapımında kullanılmaktadır (Sciarini vd., 2009).

CS, papatyağiller familyasına ait mavi-mor renklerde çiçek açan, kök gövde ve yapraklardan oluşan, 50-150 cm boylarında çok yıllık odunumsu bitkidir. Güney Avrupa ve Akdeniz çevresinde yetişir. CS bitkisi aslında bir deve dikenini türüdür (Aksu vd., 2013). Gıda olarak hasat edilmediği durumlarda mor renkli tek bir çiçek olarak açmaktadır. CS üzerindeki taç yaprakları soyulup ardından pişirilerek yaygın olarak tüketilen ve insan sağlığına faydalı bir besin kaynağıdır (Speroni vd., 2003). Ayrıca CS taç yapraklarının yapısında antioksidanlar bulunmakta ve bu nedenle CS taç yapraklarından çay üretilmektedir. Cynarin adı verilen bu antioksidanlar, karaciğerde birikmiş olan toksik maddelerin atılarak vücudun temizlenmesini sağlamaktadır (Wang vd., 2003).

Bu tez çalışmasında, doğada yaygın bulunan CS ve GT bitkileri biyo malzeme olarak MNK yapılarına dahil edilmiştir. Bu iki bitkisel malzeme kullanılarak daha çevre dostu ve düşük maliyetli bir malzeme sentezi yapılması hedeflenmiştir. Her iki malzeme de, elde edilen nanobiyokompozitin yapısını farklı şekilde etkilemiş ve katkıda bulunmuştur. MNK yapısının diğer bileşenleri ise bir dizi metal oksitten oluşturulmuştur. Yapıda bulunan Fe_3O_4 np' ler malzemenin manyetik etkiye sahip olmasını sağlamıştır. ZnO ve CuO ise malzemenin adsorpsiyon kapasitesini ve fotokatalitik performansını artırmak için yapıya dahil edilmiştir.

Çalışma kapsamında, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Safranin O (SO), Asit Mavi 80 (AM80), Bromfenol Mavi (BFM), MM ve PMR boyar maddelerinin adsorpsiyon ve fotokataliz prosesleri kullanılarak sulu ortamdan giderimi için ön deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ön deneme sonuçları ışığında MM ve PMR boyar maddelerinin su ortamında gideriminin araştırılmasına karar verilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere iki farklı manyetik nanokompozit sentezlenmiştir. İlk olarak sentezlenen MNK yapısı; $Fe_3O_4/ZnO/CuO/GT$ şeklindedir ve MNK1 olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen diğer adsorban yapısı; $Fe_3O_4/ZnO/CuO/CS$ şeklindedir ve MNK2 olarak adlandırılmıştır. Adsorpsiyon

çalışmaları için sentezlenen MNK1 ve MNK2' nin yapısındaki bütün bileşenler 1:1:1:1 molar oranında yapıda bulunmaktadır. Adsorpsiyon deneyleri, MM boyar maddesinin MNK1 ile sulu ortamdan giderimi için kesikli sistemde pH, adsorban miktarı, adsorbat derişimi, temas süresi, tuz etkisi, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ve gerçek atık su parametreleri çalışılmıştır. Optimum koşullar; 0,05 g adsorban miktarı, 60 dk temas süresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişimi ve boya çözeltisinin orijinal pH değeri olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar kinetik ve izoterm modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli kinetik modelleme için kullanılmıştır. İzoterm modeli olarak; Langmuir, Freundlich ve D-R modelleri araştırılmıştır.

Fotokataliz prosesinde kullanılmak üzere sentezlenen MNK ise; Fe₃O₄/ZnO/5CuO/GT yapısındadır ve MNK3 olarak adlandırılmıştır. MNK3'ün yapısındaki bileşenler 1:1:5:1 molar birleşme oranında bulunmaktadır. MNK3 yapısındaki CuO, yapıdaki diğer bileşenlere göre 5 kat daha fazla bulunmaktadır. MNK3'ün 1:1:5:1 molar oranında sentezlenmesinin sebebi yapıdaki en düşük bant boşluğu enerjisine (~1,54 eV) sahip olan CuO miktarının artırılarak fotokatalitik aktivitenin artırılmasıdır (Taufik vd., 2015). Ayrıca bu çalışma kapsamında; MNK yapısına eklenen biyomalzemenin fotokatalitik özelliğe olan etkileri araştırılmıştır. Fotokataliz çalışmalarında; iki adet 254 nm dalga boyunda ışık yayan UVC lamba aydınlatması altında MNK3 fotokatalizörü ile PMR giderimi çalışılmıştır. Fotokatalitik aktivitenin en doğru şekilde tespit edilmesi için; fotokatalizör varlığında PMR çözeltisi karanlık ortamda 60 dk boyunca adsorpsiyon dengesi için bekletilmiş, daha sonra karanlık ve aydınlık ortamda fotokatalizör varlığında ve yokluğunda boya konsantrasyonunda meydana gelen değişimler ölçümlenmiştir. Optimum koşullar; 0,02 g fotokatalizör miktarı, 120 dk temas süresi, 25 mg L⁻¹ adsorbat derişiminde pH = 2 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, malzeme yapısındaki CuO miktarının 5 kat artırılmasının fotokatalitik aktiviteyi arttırdığını göstermiştir.

İki manyetik zeeman altılı ve bir paramanyetik ikili ile donatılmış MNK1 (Fe₃O₄/ZnO /CuO/GT) NP' lerin RT Mössbauer spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir. Kimyasal izomer kayması, nükleer yarıçaptaki değişiklik ve farklı kimyasal ortamlar nedeniyle oluşur. Manyetik olarak düzenlenmiş fazda, Fe' nin değerliliğinin esas olarak izomer kaymasıyla (Fe²⁺ için; 0,6–1,7 mms⁻¹, Fe³⁺ için; 0,05–0,5 mms⁻¹ ve Fe⁴⁺ için; -0,15–0,05 mms⁻¹) ayırt edilmesi gerektiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle izomer kaydırma değerleri, A ve B bölgelerindeki Fe³⁺ yük durumunun özelliklerine karşılık gelir. QS değeri, kristal kafesin simetrisi ve yerel bozulmaları hakkında bilgi sağlayabilir. Parametreler oktahedral B bölgesinde Fe^{2.5+} (H_{hf}: 45.792 T) (oktahedral koordinasyonda hızlı elektron değişimine uğrayan Fe²⁺ ve Fe³⁺ karışımı) ve tetrahedral bölgede Fe³⁺ (H_{hf}: 48.988 T) varlığını göstermektedir. Çiftin varlığı, süperparamanyetizmanın veya demir iyonları ile paramanyetik fazın bir göstergesidir (Tablo 3.1). A bölgesi H_{hf} değerinin B bölgesine göre daha yüksek olmasının nedeni, Fe³⁺-O²⁻ bağının kovalentliğinin daha az olmasından kaynaklanmaktadır. A ve B bölgeleri için gözlemlenen Q. S

değerleri ihmal edilebilir düzeydedir. Bu, kristal yapının kübik simetriye sahip olduğunu gösterir.

İki manyetik zeeman altılı ve bir paramanyetik ikili ile donatılmış MNK2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{CS}$) NP' lerin oda sıcaklığında alınan Mössbauer spektrumu Şekil 3.2' de verilmiştir. Parametreler, oktahedral bölgelerde $\text{Fe}^{2.5+}$ ' nın (H_{hf} : 45.619 T) (oktahedral koordinasyonda hızlı elektron değişimine uğrayan Fe^{2+} ve Fe^{3+} karışımı) ve tetrahedral bölgelerde Fe^{3+} 'nın (H_{hf} : 49.122 T) varlığını göstermektedir (Tablo 3.2). MNK1 ile MNK2' nin spektrumları karşılaştırıldığında, oluşan dublet yapı nedeniyle MNK1 için parçacık boyutunun daha küçük olduğu söylenebilir. Bu bulgunun SEM analizi sonuçlarıyla da uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 3.10 ve 3.11). İki malzemenin iç manyetik alan değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. İzomer kayma değerlerindeki değişim ise demir atomu çekirdeği etrafındaki s elektron yoğunluğunun değişimiyle ilgilidir.

İki manyetik zeeman altılı ve bir paramanyetik ikili ile donatılmış MNK3 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/5\text{CuO}/\text{GT}$) NP' lerin RT Mössbauer spektrumu Şekil 3.3' de verilmiştir. MNK3'ün Mössbauer spektrumuna ait parametreler incelendiğinde, oktahedral bölgelerde $\text{Fe}^{2.5+}$ ' nın (H_{hf} : 48.737 T) ve tetrahedral bölgelerde Fe^{3+} 'nın (H_{hf} : 45.708 T) varlığını göstermektedir (Tablo 3.3). Numunedeki CuO miktarı arttıkça iç manyetik alan değeri azalmıştır. İzomer kayma değerleri hemen hemen aynı kalmıştır. Çekirdek simetrisi üzerinde CuO miktarının belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Numunede CuO miktarının artmasıyla malzemenin paramanyetik veya süperparamanyetikliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

Çalışmada elde edilen Zeta potansiyeli ve parçacık boyut dağılımı grafikleri Şekil 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9' da verilmiştir. Tablo 3.4' de ise, bu karakterizasyon sonuçlarının rakamsal değerleri verilmiştir. Bu veriler doğrultusunda; her üç MNK' nin de topaklanma/agregat oluşturma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. MNK1 ve MNK2' nin Zeta potansiyel değerleri ile yüzey yüklerinin pozitif olduğu, MNK3' ün ise, Zeta potansiyel değeri ile yüzey yükünün negatif olduğu görülmüştür. Parçacık boyut dağılımının MNK1 ve MNK2 için geniş olduğu tespit edilmiştir. MNK3 içinse, 0,246 olan PDI değeri, dar bir boyut dağılımı aralığını işaret etmektedir.

Çalışmada elde edilen SEM analizi bulguları Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12' de verilmiştir. MNK1 yüzey morfolojisi incelendiğinde gözenekli ve parçacık yapıda bir yüzeye sahip olduğu, bazı bölgelerinde daha homojen parçacık dağılımı gösterdiği söylenebilir (Şekil 3.10). Yüzeydeki parçacık ve gözenek boyutlarının nano düzeyde olduğu görülmektedir.

Şekil 3.11' den görüleceği üzere, MNK2 yüzey morfolojisi küresel uniform parçacıklardan oluşmaktadır. Parçacık boyutları birbirlerine yakın büyüklüktedir.

MNK3 yüzey morfolojisi incelendiğinde (Şekil 3.12), MNK1 ve Mnk2'ye kıyasla daha ince partiküllü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Bu bulgu PDI analizi ile de uyumludur. Daha

küçük ve homojen boyut dağılımına sahip partikül yapısının MNK3 kompozisyonundaki bakır miktarındaki 5 katlık artışın bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Şekil 3.13' de verilen GT' nin SEM görüntüsüne bakıldığında, yapı içerisinde çubuğa benzeyen parçacıklar görülmektedir. Şekil 3.14' de verilen CS' nin sem görüntüsünde farklı geometrik şekillere sahip parçacıklar görülmektedir. Bu görüntünün biyomalzemelerin senteze hazırlık aşamasında uygulanan kurutma-öğütme-eleme prosedürlerinin sonucu biyomalzemenin yapısına bağlı olarak oluştuğu söylenebilir.

Şekil 3.15' de MNK1 ve MNK2' nin FT-IR pikleri, Tablo 3.5' de ise piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar verilmiştir. Yalnızca MNK2 yapısında gözlenen, hidroksil gerilmesi ve ikame edilmiş alken olarak yorumlanan iki farklı pik kaydedilmiştir. Bu piklerin, CS biyomalzemesinin kendi karakteristik yapısına bağlı olarak kompozit yapısındaki diğer bileşenlerle girdiği etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.15' de 2, 3 ve 8 numaralı alanlarda MNK1 ve MNK2 piklerinin yüksekliklerinde farklılaşma görülmüştür. Pik yükseklikleri arasındaki farklar iki MNK yapısının birbirine benzer olduğunu ve yapıya eklenen biyomalzemelerin varlığını doğrulamaktadır.

Şekil 3.16'da verilen MNK1, MNK2 ve MNK3 için elde edilen MTT analizi sonuçları incelendiğinde, her üç malzeme için konsantrasyona bağlı bir toksik yanıt gözlemlenmektedir. Özellikle 50 ve 100 µg/mL maruziyet dozlarında zamana bağlı toksik yanıt görülmektedir. Bu dozlarda MNK3 için canlılık oranları kontrol grubu hücrelerine göre %50'nin altında bulunmuştur. MNK1 ve MNK2 ise ilk gün %50' nin üzerinde canlılık oranı oluştururken sonraki zaman noktalarında daha düşük canlılık verileri oluşmaktadır. Malzemeler arasında en düşük canlılık verileri MNK3 için elde edilirken, MNK1 ve MNK2 için benzer canlılık verileri elde edilmiştir (Şekil 3.16). MNK1 en düşük dozlar olan 5 ve 10 µg/mL maruziyet dozlarında 7 günlük süre sonunda sırasıyla %100'e ve %75'e yakın nispeten yüksek canlılık düzeyleri sergilemiştir. MNK3 için daha düşük biyoyumluluk verileri elde edilmesi, malzeme içinde 5 kat daha yüksek miktarda CuO bulunması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Malzemedeki CuO miktarının artırılması fotokatalitik aktivitenin artmasına sebep olurken toksik etkinin de artmasına yol açmıştır. MNK1 en düşük toksisite etkisi gösteren malzeme olarak tespit edilmiştir. MNK1 için 5 ve 10 µg/mL dozlarda sitotoksik etki maruziyetin 3. gününde artmakta, 7. gününde ise yeniden azalmaktadır. Hücrelerin bu dozlardaki mazlemeye zaman içinde adapte olabildikleri ve bu konsantrasyonlarda adaptasyon sonrası proliferasyonun yeniden başladığı ve hücre sayısının yeniden arttığı söylenebilir. Daha yüksek dozlarda ise, bu adaptasyon mümkün olmamakta, zamana bağlı olarak sitotoksitede doğrusal bir artış meydana gelmektedir. Benzer durum MNK2 ve MNK3 için de gözlemlenmektedir.

Sentezlenen malzemelerden en yüksek fotokatalitik etkiye sahip olan ve en fazla toksik etki gösteren malzeme olarak tespit edilen MNK3 için, biyoluminesansa dayalı LDH analizi yapılmıştır. Elde edilen LDH analizi bulgularına ait grafikler Şekil 3.17'de verilmiştir. Kontrol

grubundan düşük LDH salımı değerleri sıfır olarak kabul edilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde, LDH miktarında zamana bağlı bir artış gerçekleştiği görülmektedir. Maruziyetin 1. ve 3. günlerinde yalnız iki konsantrasyon değerinde LDH salımı gerçekleşirken, 7. Günde tüm konsantrasyon değerlerinde kontrol grubuna göre LDH salımında artış olmuştur. LDH salımında konsantrasyonun etkisinin doğrusal olmadığı görülmektedir. Maruziyetin 7. gününde en yüksek LDH salımının 5 ve 100 µg/mL konsantrasyonlarda gerçekleştiği görülmektedir. Maruziyetin 7. gününde özellikle en yüksek maruziyet dozu olan 100 µg/mL konsantrasyonda hücre membran bütünlüğünün korunamadığı ortaya çıkmıştır.

MNK1 ile MM adsorpsiyonuna pH' nin etkisi, boyar madde çözeltilerinin pH değerleri (2-9) aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Şekil 3.16' da verildiği üzere, pH değeri arttıkça boyar madde adsorpsiyonunda düşük miktarlarda artış gözlemlenmiştir. Ancak bu değerler adsorplanan madde miktarında anlamlı bir artışı temsil etmemektedir. Bu sebeple optimum pH değeri, MM boyar maddesinin orjinal pH değeri 7,03 olarak seçilmiştir. Boyar madde çözeltisinin düşük pH değerlerinde adsorplanan madde miktarının düşük olmasının, MNK1 yapısındaki fonksiyonel gruplar ile boyar madde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük pH değerlerinde çözelti içerisindeki proton yoğunluğu artmakta ve buna bağlı olarak adsorban yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğu artmaktadır. Hem adsorban yüzeyindeki pozitif yüklerin artışı hem de boyar madde çözeltisindeki pozitif yüklerin birbirlerini elektrostatik itmesi nedeniyle düşük pH değerlerinde adsorpsiyon verimi düşmektedir.

MNK1 miktarının MM adsorpsiyonuna etkisi 0,0025-0,05 g aralığında adsorban dozajı kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.17' de verildiği üzere, adsorban miktarının 0,0025 g' den 0,05 g' ye artırılmasıyla adsorpsiyon miktarında önemli bir artış gözlemlenmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlenmiştir. Ancak, 0,03 g adsorban miktarında da %80' in üzerinde bir giderim gözlemlenmiştir.

MNK1 ile MM adsorpsiyonu için, 5-60 dk aralığında temas süresi çalışılmıştır. Şekil 3.18' de verildiği üzere, 30. dk' ye kadar adsorpsiyon miktarı hızla yükselmektedir. 30-60 dk aralığında ise adsorpsiyon miktarındaki artış yatay seyretmeye başlamıştır. Maksimum adsorpsiyon 60. dk' de gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin tamamı optimum temas süresinde (60 dk) gerçekleştirilmiştir.

MM boyar maddesinin MNK1 üzerine adsorpsiyonu 0,01-0,20 M aralığındaki derişimlerde NaCl tuzu varlığında çalışılmıştır. Şekil 3.26' dan görüleceği üzere, NaCl derişiminin artmasına bağlı olarak boyar madde gideriminde azalma meydana gelmiştir. Özellikle, 0,15 M ve 0,20 M NaCl varlığında gerçekleşen adsorpsiyon miktarının optimum adsorpsiyon kapasitesine kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Atık suların yüksek konsantrasyonlarda tuz içermesi sebebiyle MNK1' in gerçek atık su ortamındaki adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar düşüş olacağı ancak bu durumun ciddi bir performans kaybına neden olmayacağı söylenebilir.

MM boyar maddesinin MNK1 üzerine adsorpsiyonu, MM' nin başlangıç konsantrasyonun 5-500 mg/L aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. (Şekil 3.22) 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon verimliliği %80' nin altına (~%74), 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon verimliliği %50' nin altına (~%44) düşmüştür. Optimum sorbat konsantrasyonu 25 mg/L olarak seçilmiştir.

MNK1 ile MM adsorpsiyonu; Freundlich, Langmuir ve D-R izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 3.24, 3.25 ve 3.26' da verilmiştir. Tablo 3.7' de verilen r^2 değerlerine bakılarak gerçekleşen adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermiyle uyum sağladığı görülmüştür.

MNK1 ile MM adsorpsiyonunun tekrar edilebilirliği desorpsiyon işlemi uygulanarak çalışılmıştır. Her desorpsiyon işleminden sonra tekrar adsorpsiyon başlatılmıştır ve bu süreç 1 döngü olarak adlandırılmıştır. 20. döngüye kadar %80' nin üzerinde MM giderimi sağlanmıştır. Son olarak 24. döngüde (~%77)' lik giderim sağlanmıştır. MNK1' in manyetik özelliği sayesinde her adsorpsiyon işleminden sonra manyetik dekantasyonla sıvı fazdan kolaylıkla ayrılmış ve madde kaybı yaşanmamıştır. Tekrar kullanılabilirliğinin bu kadar yüksek olmasının sebebi, maddenin kararlılığının yüksek olması ve işlem sırasında madde kaybının yaşanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

MNK1' in gerçek atık su ortamında MM giderimi 7 döngü boyunca çalışılmıştır. İlk adsorpsiyon işleminden sonra (%74,17) MM giderimi sağlanmıştır. Desorpsiyon işlemi uygulandıktan sonra, ikinci (%90,95) ve üçüncü (%84,13) adsorpsiyon işlemlerinde giderim yüzdesinde artış görülmüştür. Buradaki artışın, desorpsiyon işlemi sırasında malzemenin gözeneklerindeki safsızlıklardan arındırılmasına bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Böylelikle gözenek hacmi genişler ve adsorpsiyon kapasitesi artar. Yedinci (%39,71) adsorpsiyon işleminden, MM gideriminde ciddi bir düşüş yaşanarak adsorpsiyon verimliliği %50' nin altına düşmüştür.

MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik degradasyonuna pH etkisi, boyar madde çözeltilerinin pH değerleri (2-9) aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. Şekil 3.28' de verildiği üzere en yüksek giderim pH=2' de sağlanmıştır. Dolayısıyla fotokatalitik degradasyon çalışmaları pH=2' de gerçekleştirilmiştir.

MNK3 ile PMR' nin fotokatalitik degradasyonu, UVC ışığı altında, karanlık ortamda, MNK3 varlığında ve yalnız PMR varlığında olmak üzere 4 farklı koşulda çalışılmıştır. Yapılan karanlık ve aydınlık ortam deneylerinde PMR' nin kendiliğinden bozunmasının söz konusu olmadığı görülmüştür. (Şekil 3.29) MNK3 ile PMR' nin UVC ışığı altında giderimi incelendiğinde; 60. dk' ya kadar hızlı bir artışın olduğu, 60-120 dk aralığında ise önemli bir artışın olmadığı görülmüştür. MNK3 ile PMR' nin karanlık ortamda giderimi incelendiğinde; 0-120 dk aralığında ani artışlar yerine kademeli bir şekilde giderimin arttığı görülmüştür. Özellikle, 60-120 dk aralığında PMR gideriminde ciddi bir artış yaşanmıştır. UVC ışığının fotokatalitik etkiyi başlatarak PMR giderimini hızlandırdığı elde edilen veriler doğrultusunda söylenebilir. MNK3 ile PMR' nin gideriminde hızlı bir sonuç alınması isteniyorsa UVC ışık kaynağı kullanılmalıdır.

Ancak, 120 dk gibi uzun bir sürenin sonunda karanlık ortamdaki PMR gideriminde ciddi artışlar görülmektedir



KAYNAKÇA

- Ahmed, S., Raul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., & Hashib, M. A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1-2), 3-18. doi: 10.1016/j.desal.2010.04.062
- Aksu, Ö. ve Altinterim, B. (2013). Enginarın (*Cynara scolymus*) hepatoprotektif etkileri. *Bilim ve Gençlik Dergisi*, 1 (2), 44-49.
- Arıcı, Y. (2000). Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Arya S., Mahajan P., Mahajan S., Khosla A., Datt R., Gupta V., Young S. J., Oruganti S. K., (2021), "Review—Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles", *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 10 (2), 023002.
- Aslan, A. (2020). Badem Kabuğu ve Kayısı Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Sabit Yataklı Kolonda Adsorpsiyon ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi.
- Azeez H. H., Barzinjy A. A., Hamad S., (2020), "Structure, Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles: A Review", *Jordan Journal of Physics*, 13 (2), 123-135.
- Bansal, R. C., Vastola, F. J., & Walker Jr, P. L. (1970a). Studies on ultraclean carbon surfaces: II. Kinetics of chemisorption of oxygen on graphon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(2), 187-194.
- Bansal, R. C., Vastola, F. J., & Walker Jr, P. L. (1970b). Studies on ultra-clean carbon surfaces—IV. Decomposition of carbon-oxygen surface complexes. *Carbon*, 8(4), 443-448.
- Becen, N. (2017). Azo boyarmaddelerinin yasaklanması: bebek ve çocuk giysilerinde uygulanabilirliğinin araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(10), 1-6.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020a). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020b). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
- Bozdoğan, A. (1984). Atık sularındaki tekstil boyarmaddeleri renginin devrettirilen koagülant (CaO-MgCO₃) ile giderilmesi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Broadbent, A. D. (2001). Basic principles of textile coloration (Vol. 132, pp. 332-357). Bradford, UK: Society of Dyers and Colorists.
- Büyükpınar, Ç. (2011). Yüzeyi Farklı Karboksilik Asitlerle Modifiye Edilerek Yeni TiO₂ Fotokatalizörlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Cebeci, M. S., & SELÇUK, S. F. (2020). Atıksudan Fotokatalitik Yöntemle Boya Giderimi Ve Mineralizasyonu. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 8(3), 533-539.
- Christie, R., 2014. Colour chemistry. King Abdulaziz university, Saudi Arabia, 117 p.

Clark, M. (Ed.). (2011). Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes. Elsevier.

Cruz D. M., Mostafavi E., Vernet-Crua A., Barabadi H., Shah V., Cholula-Díaz J. L. and Webster T. J., (2020), "Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: a review", Journal of Physics: Materials, 3 (3), 1-38.

Çakıroğlu, E. (2011). Titanyum Dioksit Esaslı (TiO₂) Fotokatalizör Kullanılarak Toksik Madde İçerikli Atık Suların Detoksifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Çınar, Z. (2006). Aromatik kirleticilerin fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının hızlandırılması: Katekolün Fe³⁺ iyonları ile katkılanmış TiO₂ beraberindeki fotokatalitik degradasyon kinetiğinin incelenmesi.

Çirlengiç, M. (2014). Fotokatalitik Yöntemlerle Atık Floresan Lambalardan Cıva Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Çobanoğlu, K. (2022). Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ve soljel yöntemiyle sentezlenen fotokatalizör ile azo boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu.

Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157(1), 111-116.

Demir, E., & Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2), 70-79.

Demir, H. G. (2021). Bir tekstil fabrikasını gerçek atık suyunun fotokatalitik yöntemle arıtılmasında işletme parametrelerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi, Fen Fakültesi, Ankara Üniversitesi).

Dimitriev Y., Ivanova Y., Iordanova R., (2008), "History of Sol-Gel Science and Technology (Review)", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43 (2), 181-192.

Divrikoğlu, M. (2015). İmmobilize ve manyetik özellikli neurospora sitophila ile reaktif boyarmadde.

Doğan G., 2017. Doğal ve modifiye edilmiş adsorbentler kullanarak katyonik boyarmaddelerin atıksulardan gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Dörtkol, M., & Kalıpcı, E. (2014). Doğal ve modifiye kil ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi (Master's thesis, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi).

Elmas, A. (2014). Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Erdik, E. (2008). Organik kimyada spektroskopik yöntemler, 5. Baskı. Gazi Büro Kitabevi.

Erdoğan, A. Y. (2005). Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Fernandez, R. D., Ceballos, S. J., Malizia, A., & Aragón, R. (2017). Gleditsia triacanthos (Fabaceae) in Argentina: a review of its invasion. Australian Journal of Botany, 65(3), 203-213.

- Fu, X., Clark, L. A., Zeltner, W. A., & Anderson, M. A. (1996). Effects of Reaction Temperature and Water Vapor Content on The Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 97(3), 181–186, doi: 10.1016/1010-6030(95)04269-5.
- Fujino, O., Nishida, S., Togawa, H., & Hiraki, K. (1991). Determination of ytterbium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry after coprecipitation and solvent extraction. *Analytical sciences*, 7(6), 889-892.
- Gregory, P. (1990). Classification of dyes by chemical structure. *The chemistry and application of dyes*, 17-47.
- Goldberg, S. (2005). Equations and models describing adsorption processes in soils. *Chemical processes in soils*, 8, 489-517.
- Gönülay, S. G. (2007). Tekstil endüstrisi atık suyunun fotokatalitik arıtımında reaktör performansının araştırılması (Master's thesis, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Gündüz Balpetek, F., & Gülümser, T. (2014). Tekstil Ve Konfeksiyon Sektöründe Ekolojik Etiketler. *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8(2).
- Gündüz, T., 2007. *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.
- Habibi, M. H., & Parhizkar, H. J. (2014). FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe_2O_4 from CoCl_2 and FeCl_3 . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 127, 102-106.
- Haq A. N. U., Nadhman A., Ullah I., Mustafa G., Yasinzai M. and Khan I., (2017), "Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity", *Journal of Nanomaterials*, 2017 (12), 1–14.
- Hench L. L., West J. K., (1990), "The sol-gel process", *Chemical Reviews*, 90 (1), 33–72.
- Hettige, A.I., Mowjood, M.I.M., 2015. Reduction of colour in treated wastewater from textile industry using sawdusts as bio-sorbents. *Tropical Agricultural Research*, 26(4), 666-676.
- Jeevanandam J., Chan Y. S., Danquah M. K., (2016), "Biosynthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles", *ChemBioEng Reviews*, 3 (2), 55–67.
- Kabay Erkal, N. (2002). Yeni oo'-dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kagaya, S., Kosumi, S., & Ueda, J. (1994). Differential pulse polarographic determination of lead using a rapid coprecipitation technique with indium hydroxide. *Analytical sciences*, 10(1), 83-87.
- Kaneko, M., & Okura, I. (Eds.). (2002). *Photocatalysis: science and technology*. Springer.
- Kaykioğlu, G., & Debik, E. (2006). Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes. *Sigma*, 4.
- Kesen, F. (2020). Sol-Jel Yöntemi ile Grafen ve Bor Nitrür Nanotabaka ile Katkılanmış TiO_2 Nanokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Khatri, A., Peerzada, M. H., Mohsin, M., & White, M. (2015). A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, 87, 50-57.

Kızıldaş, H. (2014). Metal İyonları İlaveli Nanotüp TiO₂ Fotokatalizörlerinin Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Kitiş, M., Yiğit Ö. N., Köseoğlu, H., & Bekaroğlu, Ş. Ş. (2009). Su ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı.

Kouhpanji M. R. Z., Stadler B. J. H., (2020), "A Guideline for Effectively Synthesizing and Characterizing Magnetic Nanoparticles for Advancing Nanobiotechnology: A Review", *Sensors*, 20 (9), 1-37.

Lewis, D. M. (1999). Coloration in the next century. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 29, 23-28.

Mahmiani, Y. (2016). Ftalosiyeninle Kaplanmış Titanyumdioksidin Fotokatalitik Uygulamaları. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal, M., Saeed, R., & Ansari, T. M. (2013). Organic acids pretreatment effect on Rosa bourbonia phyto-biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous media. *Bioresource technology*, 132, 446-452.

Mehta, D., Mazumdar, S., Singh, S.K., 2015. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244 265.

Metinyurt, D. (2011). Salisilik Asit ile Yüzey Modifikasyonu Yapılmış TiO₂ Fotokatalitik Degradasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Mock, G. (2004). Synthetic Fibre Dying. Society of Dyers and Colorists, Bradford, UK, ss, 293.

Mutlu, A. (2021). Nano-manyetit/Pinus polen biyokompoziti ile victoria saf mavi bo boyar maddesinin biyosorpsiyonu (Master's thesis, Hitit Üniversitesi).

Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from wastewater using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 201-222.

Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (1999). Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34(9), 1829-1838.

Özgür, S. (2013). Reaktif Azo Boyarmaddenin TiO₂ Nanopartikülleri ile Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özler, F. B. (2007). Titanyum ve Alaşımlarının Sol-Jel Daldırma Yöntembenyle Yüzey Modifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Panda, H. (2013). A concise guide on textile dyes, pigments and dye intermediates with textile printing technology. Niir Project Consultancy Services.

Pandey, A., Singh, P., & Iyengar, L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International biodeterioration & biodegradation*, 59(2), 73-84.

Pintarić L. M., Škoc M. S., Bilić V. L., Pokrovac I., Kosalec I., Rezić I., (2020), "Synthesis, Modification and Characterization of Antimicrobial Textile Surface Containing ZnO Nanoparticles", *Polymers*, 12 (6), 1210, 2020.

Ram, C., Pareek, R. K., & Singh, V. (2012). Photocatalytic degradation of textile dye by using titanium dioxide nanocatalyst. *Int. J. Theor. Appl. Sci*, 4(2), 82-88.

Ravikumar, K., Deebika, B., & Balu, K. (2005). Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of hazardous materials*, 122(1-2), 75-83.

Sakka S., (2013), "Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties", 2 nd Edition, Elsevier Academic Press Inc.

Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO And TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65–82, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.

Sangeetha A., Jaya Seeli S., Bhuvana K. P., Abdul Kader M., Nayak S. K., (2019), "Correlation between calcination temperature and optical parameter of zinc oxide (ZnO) nanoparticles", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 91 (2) , 261-272.

Sayar, S., (1997). Çeşitli Gıda Maddelerinde Kullanılan Bazı Sentetik Organik Gıda Boyalarının UV/VIS Türev Spektrofotometresi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

Saygi, B. (2010). TiO₂ Fotokatalizörünün Fotokatalitik Aktivitesi Üzerine Ultrases Enerjisinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Sayilkan, F. (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Selçuk, Z. (2011). Modifiye Fotokatalizörlerin Sentezi, Tanımlanması ve Fotokatalitik Hidrojen Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Scheele, C.W., 1894. *Chemische Abhandlungen von Luft und Feuer (1777)* W. Ostwald's Klassiker der exalten Wissenschaften, 58, 87.

Sciarini, L. S., Maldonado, F., Ribotta, P. D., Pérez, G. T., & León, A. E. (2009). Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 306-313.

Singh, R. (2002). *Synthetic Dyes* (1. baskı). New Delhi: Mittal Publications.

Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T. A., (1998). *Introduction to spectrometric methods. principles of instrumental analysis*. Saunders Collage Publishing, Orlando, USA, 115-298.

Speroni, E., Cervellati, R., Govoni, P., Guizzardi, S., Renzulli, C., & Guerra, M. C. (2003). Efficacy of different *Cynara scolymus* preparations on liver complaints. *Journal of ethnopharmacology*, 86(2-3), 203-211.

Stankic S., Suman S., Haque F. and Vidic J., (2016), "Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties", *Journal of Nanobiotechnology*, 14 (73), 1-20.

Stoia, M., Istrate, R., & Păcurariu, C. (2016). Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 1185-1198.

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225(1-3), 13-28.

- Taufik, A., Kalim, I., & Saleh, R. (2015). Preparation, characterization and photocatalytic activity of multifunctional Fe₃O₄/ZnO/CuO hybrid nanoparticles. In Materials Science Forum (Vol. 827, pp. 37-42). Trans Tech Publications Ltd.
- Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., (2013), "General Principles of Sol-Gel", Journal of Engineering and Natural Sciences, 31 (4), 456-476.
- Tseng Y. K., Chuang M. H., Chen Y. C., Wu C. H., (2012), "Synthesis of 1D, 2D, and 3D ZnO Polycrystalline Nanostructures Using the Sol-Gel Method", Journal of Nanotechnology, 2012 (12), 1-8.
- Türkyılmaz, A. (2018). Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20(2), 413-424.
- Ünlü, İ. D. (2012). İlaç numunelerinde amilorid hidroklorid ve hidroklorotiyazid kemometrik yöntemlerle tayinleri (Doctoral dissertation, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Yuan, H. P., Zhang, J. H., Lu, Z. M., Min, H., & Wu, C. (2009). Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd²⁺ by Streptomyces sp. K33 and HL-12. Journal of Hazardous Materials, 164(2-3), 423-431.
- Yürekli, Y. (2019). NaX Nano-taneciklerin ağır metal ve boyar maddelere karşı adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 34(4), 2113-2124.
- Zahoor, M. (2011). Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon-Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- Zaidi, Z., Siddiqui, S. I., Fatima, B., & Chaudhry, S. A. (2019). Synthesis of ZnO nanospheres for water treatment through adsorption and photocatalytic degradation: modelling and process optimization. Materials Research Bulletin, 120, 110584.
- Zhang, J. P., Tian, X. H., Yang, Y. X., Liu, Q. X., Wang, Q., Chen, L. P., ... & Zhang, W. D. (2016). Gleditsia species: An ethnomedical, phytochemical and pharmacological review. Journal of Ethnopharmacology, 178, 155-171.

Zucheng, J., & Schramel, P. (1992). Determination of trace amounts of molybdenum in water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cobalt-dithiocarbamate coprecipitation. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 343, 600-603.

Wang, M., Simon, J. E., Aviles, I. F., He, K., Zheng, Q. Y., & Tadmor, Y. (2003). Analysis of antioxidative phenolic compounds in artichoke (*Cynara scolymus* L.). *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 601-608.

Wang X., (2020), "Preparation, synthesis and application of Sol-gel method", Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology: Rayong.

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://sarflab.com.tr/urun/spektrofotometre-uv-vis-genesys-10s/>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.labconco.com/product/waterpro-ps-polishing-stations/83>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.labor.com.tr/urun/biosan-bio-rs-24-mini-karistirici>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.arifmalyer.com.tr/urun/mettler-toledo-me204-analitik-terazi/>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.labor.com.tr/urun/memmert-un110-etuv-5-degc-300-degc-108-l>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.labor.com.tr/urun/mettler-toledo-s220-k-sevencompactm-masa-ustu-ph-iyon-metre-2-00-20-00-ph>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.geminibv.com/labware/ika-a11-basic-grinding-mill/>

Erişim tarihi: 22.04.2023

<https://www.labor.com.tr/urun/retsch-analiz-elegi>

