

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ADSORBAN OLARAK KULLANILACAK NANOPARÇACIK SENTEZİ

ALİ PERK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ELÇİN DEMİRHAN YILMAZ**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ADSORBAN OLARAK KULLANILACAK NANOPARÇACIK SENTEZİ

Ali PERK tarafından hazırlanan tez çalışması 19.03.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belma ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Kadriye KIZILBEY

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün FYL-2017-3217 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bana bu çalışmayı tamamlama imkanı sağlayan herkese en içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Tez çalışmalarım süresince tezimi yöneten, beni yönlendiren, her aşamada değerli bilgilerini ve zamanını esirgemeyen lisans ve yüksek lisans hocam tez danışmanım sayın Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a ve derslerde ve laboratuvarında bana verdiği yardımlarından ötürü Arş. Gör. Sinem ŞİMŞEK KEKEVİ'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her evresinde bana maddi ve manevi her türlü destekleri koşulsuz ve sürekli veren sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu projeyi destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne şükranlarımı sunarım.

Okul hayatım süresince benim yanımda olan ve destekeyen değerli arkadaşlarım Nazım Çelik'e, Fırat Gülakan'a ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mart, 2019

Ali PERK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
NANOTEKNOLOJİ VE İÇİ BOŞ NANO MALZEME ÜRETİMİ	4
2.1 Nanoteknoloji	4
2.2 İçi Boş Malzemeler	6
2.3 İçi Boş Malzeme Üretimi	8
2.3.1 Sert Şablonla Üretim.....	9
2.3.2 Yumuşak Şablonla Üretim	10
2.3.3 Şablonsuz Üretim.....	10
2.4 Sol-Jel Üretim	10
2.5 İçi Boş Malzemelerin Kullanıldığı Alanlar	12
BÖLÜM 3	
SİLİKA VE TİTANYUM.....	14
3.1 Silika	14

3.1.1 Silika Yüzey Yapısı	14
3.1.2 Silika Üretimi.....	15
3.2 Titanyum	16
3.2.1 Titanyum Kullanım Alanları	18
BÖLÜM 4	
ADSORPSİYON VE BOYAR MADDE	19
4.1 Adsorpsiyon	19
4.1.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	20
4.1.1.1 Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı	20
4.1.1.2 pH	21
4.1.1.3 Sıcaklık.....	21
4.1.1.4 Temas Süresi	21
4.1.1.5 Adsorbat Yapısı.....	21
4.1.2 Adsorpsiyon Kapasitesi.....	22
4.1.3 Adsorpsiyon İzotermi	22
4.1.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	22
4.1.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	23
4.1.3.3 Temkin Adsorpsiyon İzotermi	24
4.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği	25
4.1.4.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli	25
4.1.4.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli	25
4.1.4.3 Elovich Kinetik Modeli.....	26
4.1.4.4 Tanecik İçi Difüzyon Modeli	26
4.2 Boyar Madde.....	27
4.2.1 Reaktif Mavi 19.....	28
BÖLÜM 5	
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	29
BÖLÜM 6	
MATERYAL VE METOT.....	34
6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	34
6.2 Malzemenin Sentezinde Kullanılan Cihazlar	34
6.3 Malzemenin Sentezi.....	35
6.4 Deney Parametreleri ve Deneysel Tasarım.....	36
6.5 Deneysel Verilerin Hesaplamaları.....	38
BÖLÜM 7	
KARAKTERİZASYON VE BULGULAR	40
7.1 Malzemenin Karakterizasyonu	40
7.2 Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonu.....	44
7.2.1 Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Modelinin İncelenmesi	44

7.2.2	Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Metodu Uygulanarak Model Denklemin Elde Edilmesi.....	45
7.2.3	Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonuna Ait Parametrelerin Adsorpsiyon Verimini Etkileyen Modellemenin 3 Boyutlu Yüzel Grafikleri	48
7.3	Reaktif Mavi 19'n Adsorpsiyon İzotermi	50
7.4	Adsorpsiyon Kinetikleri	51
BÖLÜM 8		
SONUÇ VE ÖNERİLER		55
KAYNAKLAR.....		57
ÖZGEÇMİŞ.....		62



SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi
ΔH°	Standart tepkime entalpisi
mm	Mikro metre
θ	Gaz halindeki moleküle kaplı yüzey alanlarının sayısı
σ	Standart sapma
α	Adsorpsiyonun başlangıçtaki hızını gösteren Elovich sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$),
β	Adsorbanın kaplanan yüzeyinin boyutunu ifade eden Elovich sabiti (mg g^{-1})'dir.
C	Adsorpsiyonun tabaka kalınlığını gösteren sabit
C_0	Başlangıç anında boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_t	Bir t anında sulu çözeltide bulunan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
E_a	Aktivasyon enerjisi
K	Yüzey ve gaz fazı arasındaki adsorbat dağılımı için denge sabiti
k_1	Yalancı 1. mertebe hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı 2. mertebe hız sabiti (g/mg.dk),
k_p	Parçacık içi dağılım hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-0.5}$),
k_B	Boltzmann sabiti
K_F	Freundlich sabiti
K_L	Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)
m	Adsorban kütlesi (g)
M_n	Ortalama molekül ağırlığı
M_w	Molekül ağırlığı
R^2	Regresyon (korelasyon) katsayısı
rpm	Dakikadaki dönme hızı
q_e	Denge adsorpsiyonun kapasitesi (mg/g)
q_m	Adsorbanın maksimum kapasitesi (mg/g)
Q_m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
T	Sıcaklık (°C)

KISALTMA LİSTESİ

AFTSNH	Amin fonksiyonlu titanyum / silika nano hibrit
AR14	Asit Kırmızı 14
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DDA	Deasetilasyon derecesi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HAFTSNH	Yüksek amin fonksiyonlu titanyum / silika nano hibrit
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu
LAFTSNH	Düşük amin fonksiyonlu titanyum / silika nano hibrit
NP	Nano partikül
PS	Polistiren
PVP	Polivinil pirolodin
RM19	Reaktif Mavi 19
RR198	Reaktif Kırmızı 198
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TSNH	Titanyum / silika nano hibrit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Yapıların nano boyu ile karşılaştırılması.....4
Şekil 2.2	Yapıyı tanımlamak amacıyla yapılan farklı kategorilendirme.....7
Şekil 2.3	Sert şablonla üretim.....9
Şekil 2.4	Sol-jel yöntemiyle TiO ₂ partiküllerinin üretimi.....11
Şekil 3.1	(a) Farklı yüzey silanol grupları ve (b) H-bağları aracılığıyla parçacıklar arasında agregat oluşumu.....15
Şekil 3.2	Titanyum dioksit fazları a) rutil, b) anataz, c) brokit.....17
Şekil 4.1	Reaktif Mavi 19'un yapısal gösterimi.....28
Şekil 6.1	Stiren temelli içi boş nano silika üretimi.....35
Şekil 6.2	Malzeme sentezi akış seması.....36
Şekil 6.3	Uygulanan kalibrasyon eğrisi.....38
Şekil 7.1	İçi boş nano silika FT-IR sonucu.....41
Şekil 7.2	Titanyum kaplı içi boş nano silika FT-IR sonucu.....41
Şekil 7.3	İçi boş nano silika SEM görüntüsü.....42
Şekil 7.4	Titanyum kaplı içi boş nano silika SEM görüntüsü.....42
Şekil 7.5	İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü.....43
Şekil 7.6	İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (150 nm).....43
Şekil 7.7	Reaktif mavi 19 boyar maddesinin adsorpsiyonunda deneysel ve teorik adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması.....47
Şekil 7.8	pH ve sıcaklığın % giderime etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafiği.....48
Şekil 7.9	Adsorban miktarı ve sıcaklığın % giderime etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafiği.....49
Şekil 7.10	Adsorban miktarı ve pH'ın % giderime etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafiği.....49
Şekil 7.11	Adsorpsiyonun Langmuir izotermi.....50
Şekil 7.12	Adsorpsiyonun Freundlich izotermi.....50
Şekil 7.13	Deneylerin sonucunda elde edilen yalancı 1. dereceden kinetik modellemesi.....52
Şekil 7.14	Deneylerin sonucunda elde edilen yalancı 2. dereceden kinetik modellemesi.....52
Şekil 7.15	Deneylerin sonucunda elde edilen Elovich kinetik modellemesi.....53
Şekil 7.16	Deneylerin sonucunda elde edilen partikül içi difüzyon kinetik modellemesi.....53

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6.1	Çalışma parametreleri.....36
Çizelge 6.2	Yapılan deneyler.....37
Çizelge 6.3	Kalibrasyon verileri.....38
Çizelge 7.1	Box Behnken modeline göre seviye değerleri.....44
Çizelge 7.2	Box Behnken tasarım modeli sonucu uygulanan deneyler ve reaktif mavi 19'un giderim oranları.....45
Çizelge 7.3	Uygulanan deneyler sonucu elde edilen ANOVA analiz sonuçları.....46
Çizelge 7.4	Adsorpsiyonun optimum koşulu ve bu koşulda elde edilecek giderim oranı.....47
Çizelge 7.5	Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen sabitler ve istatistiksel veriler.....51
Çizelge 7.6	Reaktif mavi 19'un adsorpsiyonu deneylerinde elde edilen verilerin kinetik sabitleri ve istatistiksel veriler.....54

ADSORBAN OLARAK KULLANILACAK NANOPARÇACIK SENTEZİ

Ali PERK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Su kirliliği problemi sanayinin hızlı genişlemesi ile artmaktadır. Endüstriler erişebilir tatlı suyun çoğunluğunu kullanmakta ve bu nedenle büyük miktarda atık su üretmekle birlikte temiz suya olan talep artmaktadır. Sanayi atık suyu boya, pestisitler, organik kimyasallar ve yüzey aktif maddeleri gibi su yaşamını ve döngüsünü tehdit eden toksit maddeler içermektedir. Nano teknolojideki gelişmeler bu sorunun bir kısmına çözüm getirmekle birlikte bu problemler nano partiküller kullanılarak azaltılmaktadır.

İçi boş malzemeler genellikle düşük yoğunluklu, geniş yüzey alanı, yüzey geçirgenliği ve içi boş yapısı gibi diğer katı malzemelerden farklı olan özellikleri sayesinde bilimsel ve teknolojik açıdan cazip hale gelmektedir.

Bu nedenlerle bu çalışmada tekstil boyar maddesi olan Reaktif Mavi 19'un sulu çözeltilerden giderilmesi için titanyum kaplı içi boş nano silikanın potansiyel kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. pH, sıcaklık ve adsorban miktarının adsorpsiyon prosesine olan etkileri ve adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen deneysel verilerin değerlendirilmesinden sonra sentezlenen nano parçacığın reaktif mavi 19 giderme yüzdesi, pH 2, 150 mg adsorban miktarı ve 45°C sıcaklıkta %98.72 olarak bulunmuştur. Ayrıca maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) 142.86 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İçi boş nano malzeme, silika, titanyum, adsorpsiyon, reaktif mavi 19



SYNTHESIS OF THE NANOPARTICLES TO BE USED AS AN ADSORBENT

Ali PERK

Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

The problem of water pollution increases with the fast-growing of the industry. Industries use majority of the accessible fresh water therefore they produce a large amount of waste water and the clean water demand is increasing. Industrial wastewater includes toxic substances that threaten aquatic life and water cycle, such as dye, pesticides, organic chemicals and surface active agents. Nanotechnological developments are solving some of these problems, also using nanoparticles reduce these problems.

Hollow materials are becoming attractive for scientific and technological areas because of their specialities such as low density, large surface, surface permeability and hollow structure are different than the other solid materials.

Due to these reasons, purpose of this study is to investigate the potential use of titanium coated hollow nano silica for removing textile dye reactive blue 19 from aqueous solutions. The effects of pH, temperature and amount of adsorbent on the adsorption process, adsorption isotherm and adsorption kinetic models were investigated.

As a result, after the evaluation of the experimental data obtained the removal of reactive blue 19 onto the synthesized nanoparticle was found to be 98.72% in the term of pH 2, 150 mg of adsorbent and 45° C. The maximum adsorption capacity (Q_m) was calculated as 142.86 mg / g.

Keywords: Nano, hollow materials, silica, titanium, adsorption, reactive blue 19



1.1 Literatür Özeti

Dünyada artan nüfusun yanında endüstriyel ve teknolojik gelişmelerin artmasıyla su tüketimi giderek artmış ve kullanılan suyun geri kazanılması büyük önem teşkil etmiştir. Birçok endüstride su en önemli kaynaklardan biri olup kullanımından sonra atık su olarak sistemden geri çıkmaktadır. Örneğin tekstil ve boya endüstrilerinde son yıllarda meydana gelen teknolojik gelişmelerle yararlı son ürünler elde edilmiş fakat yeni ve önemli çevre kirliliklerini beraberinde getirmiştir. Asidik, reaktif, bazik, azo, diazo ve metal kompleks gibi çeşitli yapısal sentetik boyalar tekstil, gıda, kâğıt ve kozmetik endüstrisinde boyar madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Atık sudaki boyalar, sudaki yaşama ve insanlara ve hayvanlara ciddi bir şekilde zarar verebilir. Gıda zincirinde bulunan organizmalara zarar verip ekolojik dengesizliğe yol açabilirler.

Bu boyar maddelerin sistemlerden çıkan atık sulardan gideriminde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler çerçevesinde en çok kullanılan yöntemler ise biyolojik oksidasyon, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyondur. Literatür tarandığında adsorpsiyonun yoğun olarak kullanıldığı ve üzerinde gelişmeler yapıldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun seçilme sebepleri araştırıldığında ise tekrar kullanılabilmesi, kullanımının kolaylığı, maliyetinin ucuz olması, çevreye zarar vermemesi ve kullanılacak malzeme seçeneğinin yaygın olması tercih sebeplerindedir.

Bu yöntemde ise yoğun kullanılacak malzeme çeşitliğinden dolayı her yaklaşım üzerinde fazla durulamaması, verimlerinin farklı sistemlerde değişmesi, büyük sistemlere geçilirken karşılaşılan zorluklar vardır. Bu tür zorlukların aşılması uygulanan yöntemlerin

üzerlerinin doldurulması, sistemlerin geliştirilmeleri, daha verimli olmaları ve büyük sistemlere geçmedeki zorlukların atlatılması şarttır.

Bu çalışmada, Reaktif Mavi 19'un sulardan arıtımı incelenmiştir. Yapılan literatür araştırmalarından Reaktif Mavi 19 gideriminde ise çok geniş yelpazede malzemeler kullanılmıştır. Yoğun olarak aktif karbonla çalışmalar yapılmıştır. Ancak aktif karbonun pahalı olması sebebiyle büyük sistemlere uyarlanmasında maliyet sorunları yaşanabilmektedir. Geri kullanılabilir ve verimli bir kaynak olarak atık sulardan boyar madde gideriminde literatürde rastlanan titanyum dioksitin kullanımı dikkat çekmiştir. Titanyum dioksit çeşitli modifikasyonlardan geçirildikten sonra adsorpsiyon kapasitesi artırılıp veriminin yükselteceği düşünülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, titanyum kaplı içi boş silikanın boyar maddenin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması, bu adsorban üzerinde sıcaklığın, ortam pH'sının, boyar madde konsantrasyonunun, adsorban madde miktarının etkileri ile adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon hız sabitlerinin belirlenmesi, adsorban üzerine adsorpsiyonunun hız ve denge çalışmalarının yapılması, deneysel adsorpsiyon izotermlerinin bulunması ve bu adsorpsiyon izoterm modelleriyle bulunan verilerin adsorpsiyon hız ve kapasiteleri açısından kıyaslanması amaçlanmıştır. Bu kıyaslar sonucunda uygun ve verimli bir maddenin eldesi göz önünde tutulmuştur.

1.3 Hipotez

Üretim arttıkça ortaya çıkan atıkların da paralel olarak artmasıyla dünyada atık suyun oluşumu giderek artmış ve atık suyun temizlenmesi konusu önem kazanmıştır. Bunun için geleneksel yöntemler üzerinde iyileştirmeler yapılması ihtiyacı doğmuş, yeni sistemler geliştirilmiş, var olan sistemlere iyileştirmeler yapılmıştır.

Bu kapsamda atık sularda boyar maddelerin gideriminde amaçlanan Reaktif Mavi 19 için yapılan literatür çalışmalarında bu iki maddenin giderimi için uygulanan yöntemler tespit edilmiş ve bunlardan çeşitli sonuçlar çıkarılmıştır. Bu çıkan sonuçlarda ortak temizleyici olarak titanyum dioksit belirlenmiş ancak bunun giderimde çok verimli olmadığı

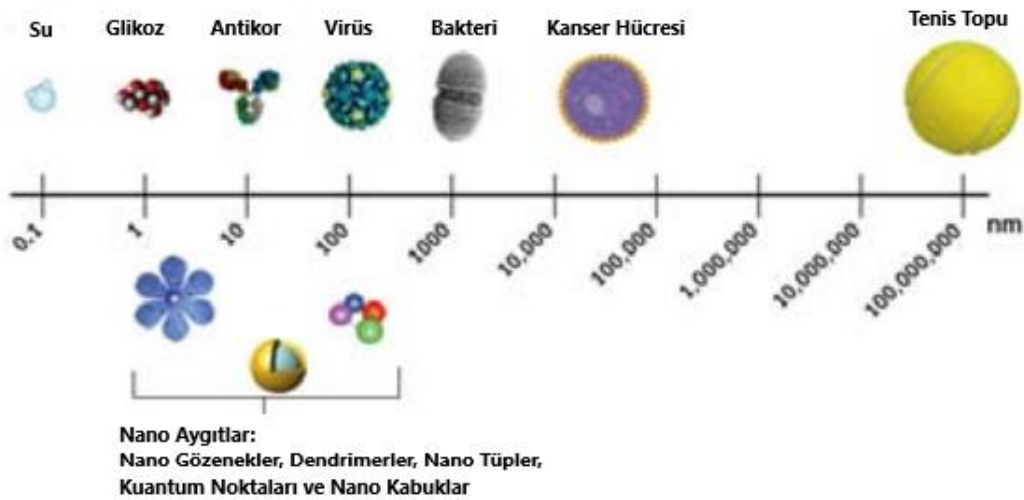
iyileştirmeye ihtiyaç duyduğu sonucuna varılmıştır. Bu amaçla adsorbent olarak özellik gösteren nano silikaların titanyum dioksitle kaplama prosesi düşünülmüş ve hem alandan kazanarak adsorpsiyon verimi artırılması amaçlanmış hem de yeni gelişmelere ışık tutması düşünülmüştür. Burada genellikle kullanılan verimi düşük ve büyük sistemlere geçişte zorluk yaşanan uygulamalara yeni bir alternatif doğması amaçlanmıştır. İncelenen literatürlerdeki bilgilerin birleştirilmesiyle bu çalışmada olumlu sonuçlar elde edilmiş, az miktarda adsorban madde ile yüksek oranda boyar madde giderimi sağlanmıştır.



NANOTEKNOLOJİ VE İÇİ BOŞ NANO MALZEME ÜRETİMİ

2.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde şekil ve büyüklüğü kontrol ederek yapıların, cihazların ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasıdır. Nanometre ölçeği 1 ile 100nm arasında tanımlanmaktadır. 1 nanometre 1 metrenin milyarda biri kadardır (10^{-9}). Boyut aralığı tek atomların veya küçük atom gruplarının nano malzeme olarak adlandırılmasının önlenmesi için minimum 1 nm olarak ayarlanmıştır. Bundan dolayı, nano teknolojiler en az bir boyutta 1nm'lik atom kümeleriyle uğraşırlar [1]. Nano malzeme nanometre ölçeğinde en az bir boyuta sahip bir nesnedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Yapıların nano boyu ile karşılaştırılması [1]

Nano partiküller, nanoyapı üretiminde en temel bileşenlerdir. Bu nano partiküller, Newton'un hareket yasaları tarafından tanımlanan gündelik dünya nesnelere göre daha küçük ama kuantum mekaniği tarafından belirtilen bir atom veya basit bir molekülden daha büyüktür [2]. Nano partikülleri tanımlamak için özel bir tanım olmamasına rağmen, genellikle 1 ile 100 nm çap arasında değişen partiküller olarak tanımlanırlar. Malzemelerin fiziksel özellikleri o boyutun altında değişmeye başlar. Nanometrik skalada olan partiküller, daha büyük boyutlarıyla karşılaştırıldığında farklı ve gelişmiş özellikler göstermektedir [3].

Malzeme nano skalaya getirildiğinde partiküllerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde değişir ve büyük partiküllerinden başka optik, manyetik veya elektriksel özelliklere sahip olmaktadır. Elektrik yalıtımı için kullanılan bazı malzemeler iletken olabilir ve diğer malzemeler şeffaf veya çözünür hale gelebilir [4]. Örneğin, altın nano partikülleri altınları oluşturan atomlar arasındaki etkileşimlerin doğası nedeniyle altın külçelerine kıyasla farklı bir renge, erime noktasına ve kimyasal özelliklere sahiptir. Nano altın külçe atın gibi görünmez, nano partikül büyüklüğüne göre turuncu, mor, kırmızı veya yeşilimsi olarak görülebilir [5]. Bu özellikler, tıbbi uygulamalar, bilgi teknolojileri, enerji üretimi ve depolama, malzeme, imalat, çevre uygulamaları ve güvenlik gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır ve kullanılacaktır [6,7]. Ayrıca makro boyuttan nano boyuta azalmada birim alan başına yüzey alanı artar, bu da mevcut yüzey alanından kaynaklanan özellikleri artırır [8,9]. Bu geniş yüzey alanı sayesinde, nanokompozit içindeki karışmış malzemeler arasında çok fazla etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimler mukavemet, ısı direnci gibi özel özelliklerin artmasına yol açar [10].

Nano partiküllere duyulan ilgi, özelliklerinin büyüklüklerinin bir fonksiyonu olması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Boyutun etkisi on yıllardır bilinmektedir. Öncü araştırma çalışmaları, 1856 yılında malzemenin fiziksel özelliklerinin büyüklüğe bağlılığını inceleyen ilk kişi olan Faraday tarafından yapılmıştır. Çözelti içinde bulunan çok küçük altın parçalarını bir arada sıkıştırıp bir araya getirerek daha büyük altın parçalarını oluşturmuştur. Faraday, bir metalin renginin belirli bir kritik büyüklüğe bağlı olduğunu fark etmiştir. Fakat bu kritik boyutun ne olduğunu ve neden farklı metaller için farklı olduğunu Faraday anlayamamıştır [11].

1959'da fizikçi ve geleceğin Nobel ödülü sahibi Richard Feynman, Amerikan fizik topluluğuna "altta bolca yer var" adında bir konuşma yapmıştır. Konuşması insanın daha küçük, güçlü aygıtlar yaratacağına nasıl inandığına odaklıydı. Bu konuşma nanoteknolojinin önemi üzerine atılmış ilk ışık olarak tarihe geçmiştir. Çip kelimesinin sözlüğe geçmesinden birkaç yıl önce aşırı minyatürleştirmenin teknolojik bir vizyonunu sunmuştur. Küçük skalada maddelerin manipülasyonu ve kontrol etme sorunu hakkında konuşmuştur. Feynman, bilinen fizik yasalarından uzaklaşarak, nano malzemeleri atomlardan veya moleküllerden oluşturarak bir teknoloji tasarlamıştır [12]. Nano teknoloji terimini kullanan ilk yayınlanmış materyal, 1986 yılında Eric Drexler tarafından yayınlanan "Yaratılışın Motorları: Nanoteknolojinin gelecek çağı" kitabında yapılmıştır. Nanoteknolojinin ilk kapsamlı tanımı bu kitapta geçmiştir. Bu kitapta, Drexler bu teknolojinin etkilerini ele almıştır [13].

Nano malzemelerin farklı büyüklük, şekil, yüzey yapısı, yük ve işlevsellik gibi birçok özellik ile sentezlenmesinde çeşitli yöntemler vardır. Nano malzemelerin sentezlenmesi ve nano yapıların üretilmesi için literatürde "yukarıdan aşağıya" ve "aşağıdan yukarıya" doğru iki ana yaklaşım kullanılmaktadır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda, atomik seviyede olan küçük bir bileşenle başlar ve nano yapı oluşumuyla sonuçlanan daha çok kendiliğinden oluşan yöntemdir. Bu yöntemde epitaksiyal büyüme sırasında kuantom nokta oluşumu ve kolloidal dispersiyondan nanopartiküllerin oluşumu gibi farklı yöntemler vardır. Öte yandan, yukarıdan aşağıya doğru yaklaşımda araştırmacılar daha büyük başlangıç maddeleri seçmektedir. Bu yapılar, maske, bilye öğütme ve ağır plastik deformasyonu uygulaması gibi yollarla nano yapıların oluşması sağlanmaktadır [14].

Nano teknolojinin hızlı gelişimi, özellikle çok işlevli sorunları çözmek için daha karmaşık hale gelen nano partiküllerin tasarımı ve üretimi ile desteklenmektedir. Bu tasarımlar arasında içi boş nano partiküller, yüksek yüzey alanı, yüzey geçirgenliği gibi özelliklerde diğer katı nano partiküllere göre daha iyi olduğundan cihaz üretimi için yeni bir bileşen olarak yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [15].

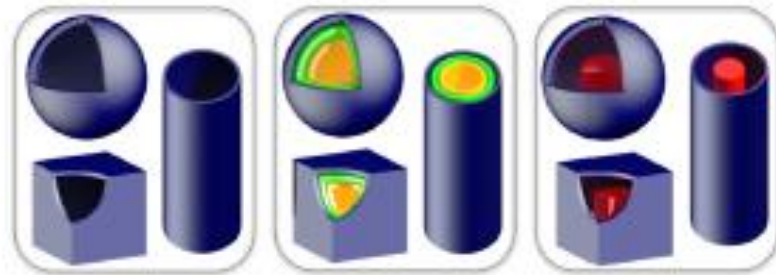
2.2 İçi Boş Malzemeler

İçi boş mikro/nano yapılar, morfolojilerine dayanarak adlandırılan özel mikro/nano malzemeler sınıfıdır. İçi boş kelimesi içeride delik veya boş alan anlamına gelmektedir.

İçinde boş alan içeren herhangi bir yapı bu tanıma dayanarak içi boş malzeme olarak sınıflandırılabilir de terim genellikle büyük miktarda içi boş olan maddelere değinmektedir [16].

İçi boş malzemeler, Kowalski ve ark. tarafından yapılan öncü çalışmalardan sonra dikkat çekmiştir [17]. Son on yıllarda, diğer katı muadillerine göre özel bir malzeme sınıfı olan içi boş malzemelere karşı ilgi arttı. Genellikle düşük yoğunluklu, geniş yüzey alanı, stabilitesi, yüzey geçirgenliği ve içi boş yapısı gibi diğer katı malzemelerden farklı olan benzersiz özellikleri sayesinde hem bilimsel hem de teknolojik açıdan cazip hale gelmektedir [18].

İçi boş mikro/nano yapılar, farklı perspektiflerden çeşitli gruplara ayrılabilir. Örneğin, içi boş küreler, tüpler, lifler, kutular gibi farklı genel şekillerle yansıtılabilirler. Dış kabukların sayısına dayanarak, bunlar tek, çift ve çok kabuklu(duvarlı) içi boş yapılar olarak adlandırılabilir. Kabuk yapılarının farklı bileşimleri göz önüne alındığında, organik ve inorganik içi boş mikro-nano yapılar veya daha spesifik olarak polimer, seramik, metal ve kompozit içi boş yapılar olarak ayrılabilirler. Çoğu zaman, farklı kategorilerdeki terimler morfolojiyi daha kesin olarak tanımlamak için birleştirilmektedir (Şekil 2.2) [16].



Şekil 2.2 Yapıyı tanımlamak amacıyla yapılan farklı kategorilendirme [16]

Malzemelerin özelliklerinin çoğunlukla yapıları tarafından belirlendiği, malzemelerin uygulamalarının ise büyük ölçüde özelliklerine göre belirlendiği bilinmektedir. Caruso ve arkadaşları tarafından 1998 yılında içi boş silika ve inorganik-polimer hibrid kürelerin üretilmesinden bu yana, benzer kalıp konseptine dayanarak birçok içi boş mikro-/nano yapı geliştirilmiştir. Bu şablonlar klasik silika koloidal partiküllerinden polimer nano mikro/nano kürelere, çeşitli inorganik ve organik mikro/nano yapılar ve hava

kabarcıkları ve sıvı damlacıkları gibi birçok alışılmamış yöntemlere gelişmiştir. Bu yeni yöntemlerle şekilleri basit kürelerden elipsoit, küp, tel, halka ve benzeri şekillere dönüşmüştür. Ayrıca kabuk bileşimi silika ve polimerlerden, metaller, metal oksitler ve kompleks bileşikler gibi daha birçok fonksiyonel materyale geliştirilmiştir. Daha da önemlisi, araştırmacılar geniş yüzey alanı, düşük yoğunluk ve yüksek yükleme kapasitesi gibi benzersiz içi boş yapılarla ilgili özellikleri hızlı bir şekilde fark ederek mikro/nanoreaktörler, kataliz, enerji, depolama, biyomedikal, sensörler gibi çok çeşitli uygulamalarda bu özellikleri göstermiştir. İç yapısının boş olması nedeniyle, içi boş yapıların yüzey alanı daha genişken yoğunluğu aynı bileşim ve büyüklükteki katı muadillerine göre daha düşüktür. Bu özellikler, içi boş mikro/nano yapıların kataliz olarak uygulanmasını önemli derecede arttırmaktadır. İçteki boşluğun farklı maddeler için depolama alanı olarak kullanılabilmesinden dolayı görüntüleme kontrast ajanı, ilaç taşıyıcı ve lityum iyon piller için anot veya katot olarak kullanılabilir. Farklı bileşimlerin manyetik ve katalitik özellikleri bulunmasından mikro/nano yapılar su arıtması, çevresel iyileştirme gibi uygulamalarda da uygulanabilmektedir. Kısacası, katı muadilleri ile karşılaştırıldığında içi boş yapılar, istenilen uygulamalarda kullanılması adına yeni fonksiyonel malzemelerin tasarımında ek olanaklar sunmaktadır [16].

Mikro ve nano içi boş malzemelerin üretimi için, kendiliğinden oluşma, yüzey aktif madde destekli solvotermal ayrışma, kolloidal kalıp yöntemi, sol-jel işlemi, emülsiyon/ara yüzey polimerizasyon stratejileri, sprej-kurutma yöntemleri, yüzey polimerizasyon işlemleri ve şablonsuz sentez yöntemleri gibi çeşitli kimyasal ve fiziko kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, şablon ile yapılan sentez yöntemi içi boş malzeme üretimde en etkili ve yaygın yöntemdir. Bu yöntem çekirdek-kabuk kompozit parçacıkların sentezine dayanan ve daha sonra bir çözücü ile çözüldürme veya ısıtma (kalsinasyon) çekirdeğin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır [19].

2.3 İçi Boş Malzeme Üretimi

İçi boş malzeme üretimini 3 ana bölüme ayırabilmekteyiz. Bunlar;

1. Klasik (sert) şablonla üretim

2.Yumuşak şablonla üretim

3.Şablonsuz üretim

2.3.1 Sert Şablonla Üretim

Geleneksel bir sert şablonlama işlemi üç ana adımı içermektedir: birincisi, şablon materyalinin oluşumu; ikincisi, oluşturulacak içi boş malzemenin öncü malzemesinin şablonla karıştırılması ve son olarak şablonun oluşturulan malzemedan uzaklaştırılması, çıkarılmasıdır [20]. Çoğunlukla sentezlenen şablon malzemenin öncü madde ile biriktirilebilmesi için kimyasal olarak uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem de şablon malzemenin yüzeyinin değiştirilmesi veya fonksiyonel hale getirilmesi ile olmaktadır [21].

Belirli sentezleri, ayarlanabilir boyutu, yüzey özellikleri ve kolay çıkarılabilme özellikleri nedeniyle koloidal SiO₂, lateks ve karbon küreler en sık uygulanan sert şablon malzemeler arasındadır. Küremsi olmayan içi boş malzemelerin sentezi, sert şablon sentezi için bile zor bir işlemdir. Çünkü küresel olmayan şablon malzemelerin eksikliği, keskin kenar ve köşelerin oluşumu gibi zorluklar bulunmaktadır. Buna rağmen, elipsoidal, kübik gibi morfolojiye sahip içi boş yapılar oluşturulmaktadır [22].



Şekil 2.3 Sert şablonla üretim [16]

Sol-jel tekniği, koloidal şablonların kaplanması ve daha sonra şablonların çıkarılmasıyla içi boş yapıların oluşturulması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni, sol-jel sentezi ile gerçekleştirilen partikül boyutu ve kabuk kalınlığı üzerindeki çok yönlülük ve kontrol kolaylığıdır. Sol bir sıvıda koloidal partiküllerin süspansiyonudur. Koloitler ise 1-1000 nm çaplı katı partiküllerdir [19]. Sol-jel ile üretim başlık 2.4’de detaylı olarak açıklanacaktır.

2.3.2 Yumuşak Şablonla Üretim

Yumuşak şablonlar üretim; sıcaklık, pH, çözeltilerin polimeritesi gibi sentez parametrelerine duyarlıdır, bu da partikül morfolojisi, boyutu veya kabuk kalınlığı gibi içi boş malzemelerin bazı yapısal özelliklerini hassas bir şekilde kontrol etmeyi zorlaştırmaktadır. Sert şablonlardan farklı olarak, yumuşak şablonlar genellikle yıkama veya buharlaştırma gibi daha basit işlemlerle çıkarılabilir ve istenen içi boş malzemenin kimyasal veya yapısal modifikasyonunun hasar görme şansını azaltmaktadır [22]. Yumuşak şablonla üretim, metal içi boş malzemelerin genel üretimi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve son yıllarda büyük bir dikkat çekip önemli ilerlemeler kaydedilmektedir. Nanometre ve mikrometre çapına sahip bazı içi boş küreler bu şablonlar kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Emülsiyon damlacıkları, yüzey aktif ve diğer süper moleküler miseller ve gaz kabarcıkları yaygın olarak kullanılan yumuşak şablonlardır [19].

2.3.3 Şablonsuz Üretim

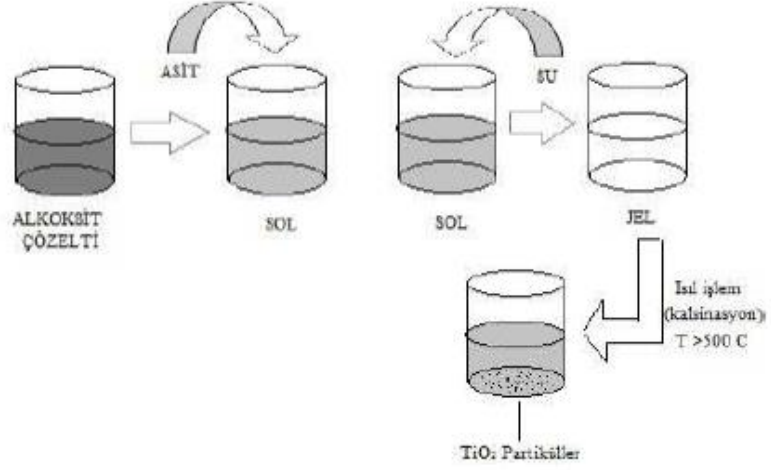
İçi boş malzemelerin üretilmesi genellikle, sert veya yumuşak şablonların kullanıldığı ve doğrudan bu şablonların uzaklaştırıldığı üretim yöntemleridir. Doğrudan şablon yöntemlerine alternatif olarak, içi boş malzemeler kimyasal olarak başlatılan dönüşümlere dayanan şablonsuz üretim yöntemleri geliştirilmektedir [23].

Ostwald ripening prosesi, aynı kimyasal tabiattaki katı partiküllerin farklı boyutlarda olsalar da ortak bir çevreleyici sıvı veya gaz fazı ile temas ettirildiklerinde küçük partiküllerin, büyük partiküllerin büyümesi için büzülmesini ifade etmektedir. Proses, farklı boyutlardaki partiküller arasında yüzey enerjisindeki farkla termodinamik olarak sürdürülür ve içi boş malzemelerin sentezlenmesinde etkili olduğu gösterilmektedir [22].

2.4 Sol-Jel Üretim

Sol-jel yöntemi kullanılarak ucuz, homojen, kolay üretilen, yüksek saflıkta molekül bir karışım oluşturabilmektedir. Bu yöntemi oluşturan sistemde moleküller arası van-der Waals ve elektriksel çekim kuvvetlerinin etkileri fazla bulunmaktadır. Yerçekimi etkisi ihmal edilebilmektedir. Sol-jel yöntemde oluşturulan kimyasal reaksiyonlar hidroliz ve

yoğunlaşmadır. Hidroliz, bir hidroksil iyonunun metal atomuna bağlandığı reaksiyon, yoğunlaşma ise hidroliz olmuş moleküllerin birbirine bağlanması sonucu oluşturulan reaksiyona denir [23].



Şekil 2.4 Sol-jel yöntemiyle TiO₂ partiküllerinin üretimi [24]

SiO₂ ve TiO₂ içi boş malzemeler, literatürde bildirilen sol-jel reaksiyonu ile oluşturulan en çok içi boş malzemeler olarak kabul edilebilmektedir. İçi boş titanyum küreleri, PS kürelerinin sol-jel yöntemiyle ile kaplanmasıyla oluşturulmaktadır. Titanyum içi boş kürelerin elde edilebilmesi için malzemenin toluen çözeltisi ile yıkanması veya kalsinasyon işlemi ile PS'nin malzemeden uzaklaştırılmasıyla oluşturabilir [19].

Bu yöntemde;

- 1- Çalışma şartlarının düşük sıcaklıkta olabilmesi,
- 2- Çözücü olarak organik yapıların kullanılabilmesi
- 3- Saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılarak moleküler seviyede homojenliğin sağlanması,
- 4- Reaksiyonda oluşan tepkimelerin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi ve böylelikle yüksek sıcaklıkta oluşabilecek buharlaşmadan oluşacak kayıpların önlenmesi,
- 5- Yöntemin uygulanmasında atmosferik koşulların ve basit cam malzemelerin kullanılabilmesi gibi birçok avantaja sahip olmasına rağmen, fotokataliz tepkimelerinde

kullanılan yarı iletkenlerin çok amaçlı kullanılmasını engelleyen dezavantajları da olmaktadır [24].

2.5 İçi Boş Malzemelerin Kullanıldığı Alanlar

İçi boş mikro/nano yapılar düşük yoğunluk, geniş yüzey alanı, gözenekli yapı ve içi boş çekirdek gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı ilaç dağıtımı, katalizör, adsorpsiyon gibi birçok kullanım alanına sahiptir.

Yüksek enerji yoğunluğu ve düşük kendi kendine deşarj oranları nedeniyle, lityum iyon piller diğer pil türlerine kıyasla şu anda taşınabilir tüketici elektroniği için baskın güç kaynağıdır. Lityum iyon piller ayrıca elektrikli ve hibrid otomobillerde de güç kaynağı olarak dünya çapında aktif bir araştırma altındadır. Yeni nesil lityum-iyon pillerin tasarlanmasındaki temel zorluklar enerji yoğunluğu, pil ömrü ve şarj/deşarj kapasite oranının artırılmasıdır. İçi boş mikro/nano yapıların yarattığı elektrokimyasal performans iyileştirmesi, gerçekte çoklu faktörler açısından açıklanabilmektedir. İçi boş yapıda bulunan boşluklar; bataryanın özgül kapasitesini arttırmak için ekstra alan, daha iyi bir kapasite için daha büyük yüzey alanı ve difüzyon mesafesinin azalmasını ve lityum iyonlarının sarj/deşarj durumlarında hacim değişimlerine karşı tamponlanmasını sağlamaktadır [25].

İçi boş yapılar, genel olarak kütle transferini arttırmak için aynı kütle diğer katalizörlere kıyasla daha uygundur. Ancak reaktif ve ürünlerin taşınmasında sınırlama olmaması için yüzey kalınlıkları çok ince hale getirilmektedir. Hidrofobiklik iyi ayarlanmışsa içi boş yapılar reaktifleri malzeme içinde bulunan boşluklarda zenginleştirebilir bu da reaksiyon hızının artmasını sağlamaktadır [22].

Nano partiküllerin ilaç dağıtımı, hücre görüntüleme ve biyomoleküllerin algılanması gibi çeşitli biyomedikal uygulamaları bulunmaktadır. Silika, biyo uyumluluk, toksik olmama ve iyi yerleşmiş biyokonjugasyon yöntemi nedeniyle ilaç taşımında popüler bir malzemedir. Gözenekli içi boş silika nano partikülleri kontrollü ilaç salınımı için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. İlaç boşluğa ve içi boş nano partiküllerin yüzeyine yüklenir ve herhangi bir kötü etkisi olmadan normal bir ilaç salınımı gözlenmektedir. Buna ek olarak, özel özelliklere sahip silika içi boş partikülleri elde edebilmek için ilave fonksiyonel

eklenebilmektedir. Ayrıca içi boş nano partiküller genetik malzemelerin hücrelere taşınmasında da kullanılmaktadır. Altın veya manyetik içi boş nanopartiküller benzersiz optik/manyetik özelliklerinden dolayı tanı ajanları olarak da kullanılmaktadır [25].

içi boş mikro/nano malzemeler geniş yüzey alanı, büyük gözenekliliği ve yüksek katalitik aktiveye sahip olmasından dolayı atık su arıtımı, organik kirletici maddelerin adsorpsiyonu, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması gibi uygulamalar için çok uygundur. Adsorpsiyon haricinde, belirli içi boş mikro/nano malzemelerin katalitik özellikleri atık su veya kirletici madde arıtımı sırasında kullanılabilir. Üstün adsorpsiyon özellikleri ile manyetik özelliklerin birleştirebildiği bazı mikro/nano malzemeler daha güçlü bir su arıtma aracı olarak kullanılabilir [16].



3.1 Silika

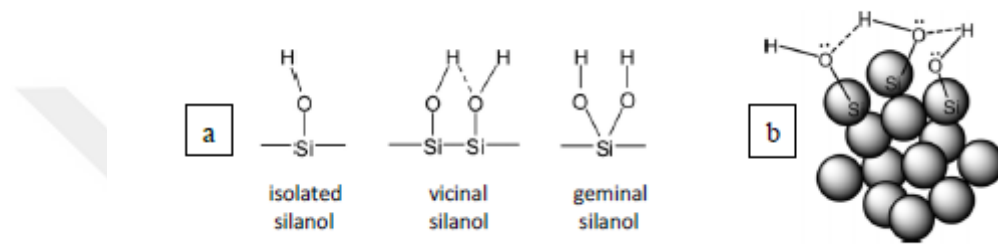
Silisyum dioksit nano yapıların sentezi için en çok tercih edilen malzemelerden biridir. Yer kabuğunda en çok bulunan maddedir ve birçok kaya, mineral, değerli veya yarı değerli taşların yapısında bulunmaktadır. Genellikle kimyasal olarak inert olan silika ancak yüksek sıcaklıkta potasyum hidroksit ve sodyum hidroksitin sulu çözeltileriyle reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon yarı iletken endüstrisinde silisyum dioksit tabakasının kaldırılması veya aşındırılması amacıyla ayrıca nanoyapıların sentezinde de kullanılmaktadır [26].

Saf formunda sentetik silika beyaz renktedir ve kozmetik, gıda ve farmasötik ürünler de dahil olmak üzere geniş bir endüstriyel yelpazede kullanılmaktadır. Silika jeller sıvı ve gazlarda nem arındırılması ve boyalar, sentetik filmlerde, plastik ve lastikler gibi birçok maddede kullanılmaktadır [27].

3.1.1 Silika Yüzey Yapısı

Silikanın yüzey yapısı, silikanın absorpsiyon, kimyasal ve katalitik özelliklerinin yüzey kimyası ve geometrisine bağlı olduğundan yoğun çalışma konusudur. Yüzeyde silanoller siloksan grupları (Si-O-Si) ile sonlanır ve çeşitli silanol grupları (Si-OH) parçacıkların hidrofilik doğasını oluşturmaktadır [28].

Yüzeydeki silanol grupları Şekil 3.1(a)'da gösterildiği gibi izole edilmiş, geminal ve visinal silanoller olabilmektedir. Bitişik parçacıklar üzerinde bulunan silanol grupları, hidrojen bağları ile Şekil 3.1(b)'de gösterildiği gibi agregatların oluşmasına neden olabilmektedir. Silanol grupları da koloidal partiküllerin yapısı içinde bulunabilir ve bunlar iç silanoller veya yapısal olarak bağlanmış su olarak adlandırılmaktadırlar. Silika yüzeyinde bulunan OH⁻ grupları ana absorpsiyon ve reaksiyon merkezleridir. Zhuravlev tarafından yapılan çalışmada ortalama silanol grupların konsantrasyonu nanometre kare başına 4.9 OH grubu olarak bulunmuştur [28].



Şekil 3.1 (a) Farklı yüzey silanol grupları ve (b) H-bağları aracılığıyla parçacıklar arasında agregat oluşumu [28]

3.1.2 Silika Üretimi

Silika partiküllerinin etkili sentez işlemi için üç farklı metot üretimi dahil edilebilmektedir. Birincisi, mikroemülsiyon yöntemi kullanılarak silika küreleri elde edilmesidir. Fakat büyük miktarlarda yüzey aktif maddesi gerektirmektedir ve dolayısıyla reaktiflerin uzaklaştırılması için partiküllerin daha fazla temizlenmesi gerekmektedir. İkinci yaklaşımda katalizör olarak amonyak kullanılarak su ile küçük silika partiküllerinin üretilmesidir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, elemental silikanın hidroflorik asit, saf su, alkol ile yıkanarak aktive edilmesi gerektiğidir ve silika dioksit filmi partikül yüzeyinden çıkarabilmek için eter ile işlem görmesi gerekmektedir. Son olarak Stöber prosesi, silika partikül yapımında en etkili ve kolay yöntemdir. Kolay kontrol edilebilir reaktanların ve kolay gerçekleştirilebilen reaksiyon koşulları bulunmaktadır [27].

Stöber ve arkadaşları 1968'de ilk olarak istenen özelliklere sahip silika partiküllerini hazırlamışlardır. Tipi bir reaksiyon karışımı silika öncüsü tetraetilen ortosilakat (TEOS), su, etanol ve amonyak içermektedir. Bu yöntemle TEOS'un hidrolizi ve

yoğunlaştırılmasıyla üretilmesi sulu çözeltide alkol çözücü ortamda katalizör yardımıyla silika partikülleri oluşmaktadır. Stöber yöntemi kullanılarak silikanın partikül boyutu ve düzgün küresel morfoloji elde etmek mümkündür [27-28].

Hidroliz reaksiyonu, alkosit gruplarının (-OR) hidroksil grupları (-OH) ile yer değiştirmesi ile ROH alkol moleküllerinin salınmasını sağlamaktadır. Tam bir hidroliz H_2O : $Si(OR)_4$ oranı 4 olduğunda gerçekleşmektedir. Kısmi hidroliz sonucu herhangi bir ara ürün oluşturulabilir. Hidrolizi takip eden yoğunlaşma reaksiyonlarında silanol grupları (Si-OH) arasında ve ayrıca silanol grupları ve alkosit grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlarda siloksan bağları (Si-O-Si) ve yan ara ürün olarak su ve alkol üretilmektedir (Eşitlik 3.1-3.3) [27].

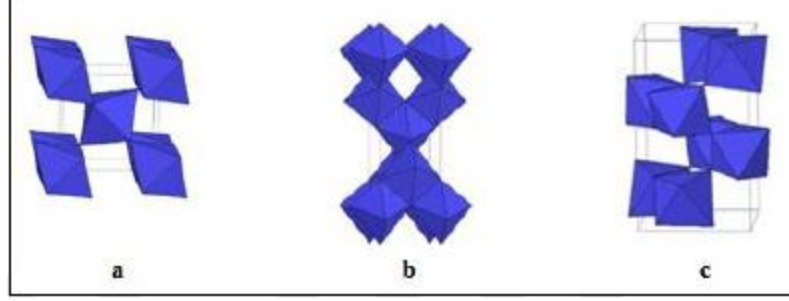


3.2 Titanyum

Titanyum yer kabuğunda bulunan bolluk yönüyle 9. elementtir. Titanyum yaklaşık bir yüzyıldır endüstrinin birçok alanında kullanılmakta ve metal halinde düşük yoğunluk, olağan üstü dayanım ve serlik özellikleri göstermektedir [29]. Yer kabuğunda %0,6 oranında bulunmaktadır ve 1789'da William McGregor tarafından bulunmuştur. 1910 yılında ise Hunter tarafından %98-99'luk saf titanyum elde edilmiştir. Oksijen, nitrojen, hidrojen ile kolay reaksiyon vermesinden dolayı titanyumun metalik olarak bulunması zordur ve genellikle mineraller ile bileşim halde bulunmaktadır [30].

Titanyumun en stabil oksit formu titanya olarak da bilinen titanyumdioksittir. En önemli yükseltgenme basamağı +4, TiO_2 de en önemli birleşigidir. Sentetik olarak üretilen titanyum dioksit doğal olarak da bulunmaktadır. Doğada bulunan titanyum dioksit demir, krom gibi içerdiği maddelere göre kırmızı veya koyu kahverengi renkli olabilmektedir ama sentetik olarak üretildiğinde veya saflaştırıldığında beyaz renkli görünmektedir [31].

Titanyum dioksitin doğada Şekil 3.1’de gösterildiği gibi rutil, anataz ve brokit olarak üç ayrı farklı fazı vardır. Yapısal ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak her farklı fazın uygulama alanları farklıdır [32].



Şekil 3.2 Titanyum dioksit fazları a) rutil, b) anataz, c) brokit [30]

Rutil fazı termodinamik olarak en karlı formudur. Bu nedenle anataz ve brokit sırasıyla 750°C ve 915°C sıcaklıklarda yeniden düzenlenmektedirler. Bu modifikasyonlar yaklaşık 1830°C ile 1850°C ‘de erime noktasına kadar stabil haldedir. Her üç fazda titanyum atomları oksijen atomları tarafından çarpık bir şekilde oktahedral olarak çevrelenmektedir. Bu çevreleme her fazda farklılık göstermektedir.

Titanyum dioksitin genel özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Yüksek mekanik dayanım
- Düşük özgül ağırlık (4,5 gr/cm³)
- Düşük ısıl genleşme katsayısı
- Yüksek erime sıcaklığı
- İyi derecede korozyon dayanımı (asidik ve bazik)
- İyi ısıl mukavemet
- Yüksek mukavemet
- İyi yorulma dayanımı
- Yüksek tokluk
- Düşük çatlak ilerleme hızıdır [29].

3.2.1 Titanyum Kullanım Alanları

Titanyum dioksit 20. yüzyıl başlarında beyaz boya pigmenti olarak kullanılan zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlanmasıyla endüstriye açıdan önemi artmıştır. Şu anda bilinen en beyaz boya olan titanyum dioksit çok bilinen bir kaplama maddesidir. Titanyum dioksit opak olması, kırılma indeksinin yüksek olması, kimyasal açıdan inert olması, daha iyi dağılıma sahip olması ve toksik olmamasından dolayı diğer bazı kurşun karbonat, çinko oksit gibi pigmentlere tercih edilmektedir [31].

Yapay yollarla elde edilen titanyum dioksit özel renk veren kimyasallardandır. Nanoteknolojide başlıca kullanılan bir madde olmakla birlikte sahip olduğu kapaticılık, beyazlık, ışık yansıtıcılığı gibi özellikleriyle fazla bir kullanıma sahiptir. Gıda renklendirici özelliğiyle birlikte nem tutucu özelliğiyle birçok gıda ürünüde beyazlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Gıda sanayinin haricinde titanyum dioksit ilaç sektörü ve kozmetik ürünlerinde de kullanılmaktadır. Güneş yağları, cilt rengini açıcı ürünler veya kalınlaştırıcılar; bütün tıbbi ilaçlar koruyucu ve kaplayıcı özellik olarak titanyumdioksit içermektedirler [31].

Titanyum dioksit nano partikülleri çevresel saflaştırma, güneş enerjisi hücreleri, gaz sensörleri, foto elektrotlar, fotokatalizörler ve elektronik cihaz gibi alanlarda dikkat çekmektedir. Boya, merhem, diş macunu gibi beyazlatmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme boyutu küçüldükçe yüzey alanı ve yüzey aktif hacim oranı büyüdüğünden dolayı titanyum dioksitlerin nanopartiküllerinin etkisi daha fazladır [29].

ADSORPSİYON VE BOYAR MADDE

4.1 Adsorpsiyon

Katı halde bulunan maddelerin sıvı veya gaz halinde bulunan maddeleri veya çözeltide bulunan çözünmüş maddeye ait molekülleri yüzeylerinde bir ya da birden fazla tabaka kalınlığında tutma olaylarına adsorpsiyon denilmektedir. Yüzeyinde tutan maddeye adsorplayıcı veya adsorban ve tutunan maddeye adsorplanan ya da adsorbat olarak tanımlanmaktadır. Taneciklerin yüzeyden ayrılma durumuna ise desorpsiyon denir. Tutunan maddenin adsorban içine doğru yayılma durumuna ise absorpsiyon denmektedir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon durumları aynı zamanda oluyorsa ya da kısmen yüzey çökmesi meydana geliyorsa buna da sorpsiyon denmektedir [33]. Adsorpsiyon histerisi ise adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirinden ayrıldığı durumlar için ifade edilmektedir. Böyle bir olayda izoterm histeris halkasına sahip olmakta ve adsorpsiyon sisteminin şeklini değiştirmektedir. Bu döngü genellikle kapiler kondensasyonun meydana geldiği mezo gözenekli katılarla ilgilidir [34].

Sulu çözeltide gerçekleşen adsorpsiyonda katı ve sıvı fazda bulunan maddelerin teması olmaktadır. Adsorplayıcı olarak bulunan katı madde hem çözücü hem de çözüneni adsorplayabilmektedir. Sadece çözünenin adsorplanabildiği durumlara pozitif adsorpsiyon denilmektedir. Ama bazı durumlarda çözücü de adsorplanabilmektedir. B durumda çözeltilinin derişimi artmaktadır ve bu adsorpsiyon durumu da negatif adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır [33].

İlk olarak adsorpsiyon terimi Du Bois-Reymond tarafından ortaya atılmışsa da literatüre Kayser tarafından geçirilmiştir. Sonrasında uygulanan birçok araştırma ve deneyler sonucunda, sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon ölçüm sonuçlarını açıklayabilmek için izoterm ve izoterm eğrisi terimlerinden yararlanmanın ihtiyaç olduğu anlaşılmıştır [34].

Adsorpsiyon fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyinde tutan kuvvet gaz molekülleri arasında bulunan Van der Waals kuvvetleri türündendir. Adsorpsiyon ısısı düşük olup 20 kJ/mol veya bundan daha düşük olabilmektedir. Bu tür fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla tabaka kalınlığındadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan molekül ile adsorbanın yüzeyi arasında bulunan moleküller veya atomlar arasında bir reaksiyondan oluşmaktadır. Gerçekleşenen adsorpsiyon ısısı 300-500 kJ/mol kadardır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon sadece tek tabakadan meydana gelmektedir [34].

4.1.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

4.1.1.1 Adsorbanın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorplama gücü yüksek olan katı adsorbanların deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıları bulunmaktadır. Adsorbanın içinde ve dış yüzeyinde bulunmakta olan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklar gözenek olarak adlandırılmaktadır. Genişlikleri 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olan mezo gözenek ve 50 nm'den büyük olan gözeneklere ise makro gözenek adı verilmektedir. Bir gram adsorbanda bulunmakta olan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu toplam duvarların yüzeyine ise özgül yüzey alanı denilmektedir. Gözeneklerin küçülmesiyle duvar sayısı artacağından dolayı özgül yüzey alanı da artmaktadır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denilmektedir [35].

Adsorban olarak kullanılacak maddelerin geniş yüzey alanı olmalı, zehirli olmamaları, kolay edilebilir ve ucuz olması ve suda çözünmemeleri gibi özellikleri gerekmektedir [34]. Sabit adsorbant içermekte olan çözeltilerde adsorban miktarı arttıkça adsorplama yüzdesi artmakta ve belli bir süre sonra dengeye gelmektedir [36].

4.1.1.2 pH

Boyar madde adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH'tır. Çözeltinin pH değeri adsorpsiyon kapasitesine çok büyük bir etkisi bulunmaktadır [33]. Reaktif boyar maddelerle yapılmış olan birçok çalışmada çözelti pH'nın artırılmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azalmakta olduğunu görülmüştür. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları birbirini kuvvetle adsorplamakta olduklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir [36].

4.1.1.3 Sıcaklık

Sıcaklığın genel olarak adsorpsiyon üzerinde önemli iki tane etkisi bulunmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artmaktadır ve sıcaklık değişimi adsorplanma denge kapasitesini değiştirmektedir [36]. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına göre sıcaklığın etkisi değişmektedir. Ekzotermik olan adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır [35].

4.1.1.4 Temas Süresi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi adsorpsiyon için önemlidir. Temasın başlangıcında adsorpsiyon hızı yüksek olmakla birlikte süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında yavaşlama gözlenmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde optimum temas süresinin bulunması sanayi atık sularının arıtılması için büyük önemi bulunmaktadır [35].

4.1.1.5 Adsorbat Yapısı

Genellikle çözünen maddenin adsorpsiyon hızıyla sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters ilişki bulunmaktadır. Çözünürlüğün artmasıyla çözücü-çözünen bağı kuvvetlenmekte ve adsorpsiyon derecesi azalmaktadır. Yani suda çözünebilir hidrofilik bir madde, suda da az çözünebilir hidrofobik bir maddeye göre sulu çözeltilerden daha az adsorplanmaktadır [35].

4.1.2 Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon, yüzeyde tutunan çözünen derişim ile çözültide bulunan derişim dengeye gelene kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide bulunan çözünen derişime karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilmektedir. Böylece adsorpsiyon izotermi elde edilebilmektedir. Sabit sıcaklıkta Eşitlik (4.1) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

Eşitlikte bulunan q_e adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); C_0 , adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L); C_e , adsorplanan maddenin dengede bulunan derişimi (mg/L); V , çözülti hacmi (L) ve m ise adsorban ağırlığını(g) ifade etmektedir [37].

4.1.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban yüzeyinde biriken ve çözültide kalan madde konsantrasyonları arasında bulunan denge matematiksel olarak adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Gazlar için genellikle konsantrasyon mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilmektedir. Çözültilerde ise mg/L, ppm konsantrasyon birimleri olarak kullanılmaktadır [35].

4.1.3.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, aynı enerjiye sahip, adsorban yüzey üzerinde bulunmakta olan sabit sayıda alanın adsorpsiyonla tersinir olduğu düşüncesine dayanmaktadır. Adsorpsiyon dengeye geldiğinde yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızları aynı olmaktadır [34].

Langmuir izoterm modeli, Eşitlik (4.2) ile ifade edilir [33];

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'nin doğrusal şekli Eşitlik 4.3 ile ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.3)$$

Eşitlikte q_m , adsorbanın maksimum kapasitesi (mg/g); K_L , Langmuir sabiti (L/mg, L/mol); C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorplanan derişimi (mg/L); q_e ise dengede birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g).

C_e/q_e değerlerinin, C_e değerlerine göre grafiğe aktarılmasından elde edilen eğim $1/q_m$ ve grafiğin kesim noktası $1/K_L * q_m$ 'dir. Grafikten bulunan q_m , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ait bir sabittir ve bu değer büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin büyük olduğunu ve adsorplayıcının geniş bir yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir [33].

Adsorpsiyon ısı artmaya başladıkça K_L sabiti artmaktadır. Çözültiden adsorpsiyona ait entalpi değişimi adsorpsiyona göre uyarlanmış Clausius-Clapeyron eşitliği yardımı ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 4.4) [33].

$$\log K_L = \log A - \frac{\Delta H}{2,303RT} \quad (4.4)$$

Ayrıca Langmuir teorisinde mesafe artışıyla moleküller arası çekim kuvvetlerinin hızla düşüşüyle ilgilidir. Bundan ötürü Webber ve Chakkravorti tarafından ayırma faktörü olarak da bilinmekte olan R_L boyutsuz sabiti belirlenmiştir ve Eşitlik 4.5'de görülmektedir [35]:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4.5)$$

Buradaki C_0 , adsorplanan maddenin başlangıç derişimidir (mg/L).

Bu eşitlikte bulunan düşük R_L değeri adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu ifade etmektedir. Ayırma faktörü değerinin aldığı değerlere göre, olumsuz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), olumlu ($0 < R_L < 1$) veya tersinmez ($R_L = 0$) olarak ifade edilmektedir [35].

4.1.3.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Çoğu sistem Langmuir izoterm denkleminde sapmalar göstermektedir. Çoğunlukla bunun sebebi olarak yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin gerçekleşmesidir. İdeal olmayan sistemler Freundlich adsorpsiyon izotermine uyarlanabilmektedir. Genel olarak, van der Waals adsorpsiyonunda

gerçekleşen deney sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında Freundlich izotermi yardımı ile ifade edilebilmektedir [36].

Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktarı artar ve adsorpsiyonu tamamıyla deneysel olarak veren Freundlich izoterminde adsorplanan miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir bağlantı bulunmaktadır [33].

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.6)$$

Eşitlikte bulunan q_e ; denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e ; denge derişimi (mg/L), k_F ; adsorpsiyon kapasitesi ve n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir. Adsorpsiyon kapasitesi sabiti adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile ve adsorpsiyon yoğunluğu sabiti ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denkleminde bulunan q_m ve K_L terimleri sırasıyla k_F ve n terimlerine karşılık gelmektedir [33].

Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusal şekli;

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7 kullanılarak $\ln C_e$ değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, grafik eğimi $1/n$ ve kesim noktası $\ln k_F$ değeridir [33].

4.1.3.3 Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin adsorpsiyon izoterminde adsorban yüzeyine adsorplanan moleküllerin arasında bulunan ekileşimlerden ötürü yüzeyde bulunan moleküllerin tamamının adsorpsiyon ısısının yüzeyin kaplanmasıyla doğru orantılı olarak azalacağı ifade edilmektedir. Temkin adsorpsiyon izotermi gösteren eşitlik aşağıda verilmiştir;

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A C_e) \quad (4.8)$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali eşitlik 4.9'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (4.9)$$

Bu eşitlikte A , denge bağlanma sabiti (L/g); b adsorpsiyon ısı ile ilgili sabit (j/mol) ve R ve T ise sırasıyla evrensel gaz sabiti ve mutlak sıcaklıktır [38].

4.1.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı bir süreçtir ve çözültiden adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı-adsorplanan denge temas süresi bulunmaktadır ve bu adsorplayıcı-adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere göre değişmektedir. Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana kadar geçen süre denge temas süresidir ve adsorpsiyon hızı ile orantılıdır. Çözültiden adsorpsiyonda adsorpsiyon hız sabitleri bulunurken genellikle yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci dereceden tepkime hız denklemleri deneysel verilere uygulanmaktadır [33].

4.1.4.1 Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmadığı ilk aşamalar için kullanılan bu model Lagergren tarafından ortaya konulmuştur. Bu adsorpsiyon hız eşitliği;

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4.10)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir. Eşitlik $t=0, q=0, t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.11)$$

şeklini almaktadır. Burada q_e ve q_t sırasıyla dengede ve herhangi bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarlarını göstermektedir; k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci derece hız sabitidir [38].

4.1.4.2 Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeli

Birçok adsorpsiyon mekanizmasında yalancı-birinci dereceden kinetik modeli tepkime hız denklemleri dengeye gelene kadar geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanamamaktadır. Ama yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli denge temas süresinin herhangi bir anı için uygulanabilmektedir [33]. Yalancı ikinci derece kinetik modelinin eşitlik 4.12'de verilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.12)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.13)$$

şeklini almaktadır. Bu eşitlikte k_2 (g/ mg min), ikinci mertebeden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafikte bir doğru elde edilebiliyorsa, bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebe kinetik modelin uyumluluğunu göstermektedir [38].

4.1.4.3 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modeli, kimyasal adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için kullanılmaktadır ve şu şekilde ifade edilmektedir;

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.14)$$

Bu eşitlikte, α başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dk), β desorpsiyon sabiti (g/mg)'dir [33].

4.1.4.4 Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Birinci ve ikinci derece kinetik modeller kullanılarak tam olarak açıklanamayan difüzyon mekanizmalarında, Weber ve Morris tarafından geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli kullanılmaktadır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [38];

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (4.15)$$

Eşitlikte geçen k_{dif} ve C terimleri sırasıyla tanecik içi difüzyon hız sabiti ve sınır tabaka kalınlığını ifade eden sabitlerdir.

Tanecik içi difüzyon modeline göre adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyor ise $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_t değerleri ile grafik çizildiğinde orjinden geçen bir doğru elde edilmektedir. Bu durumda gözenek difüzyonu hız belirleyici basamaktır [33].

Bu modelden elde edilen eğrinin orjinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını göstermektedir. Tanecik içi difüzyonu ve sınır tabaka difüzyonu basamaklarının her ikisinin de etkili olduğu durumda eğri orjinden geçmemekte ve kesim yeri sınır tabaka difüzyonun etkisini göstermektedir [33].

4.2 Boyar Madde

İnsanoğlunun boyayı ilk olarak kullanışı binlerce yıl öncesine dayandığı hatta ilk olarak Neanderthallerin kullandığına inanılmaktadır. Buna rağmen bulunan en eski boya kalıntısı 4 bin yıl öncesinden mısır mezarlığında bulunmuştur. 19. yüzyılın ortalarına kadar boyalar organik olarak üretilmiş çeşitli bitki ve böceklerden elde edilmekteydi ama daha sonrasında ilk sentetik boya yapımı keşfedilmiş ve büyük oranlarda üretilmesi yapılmıştır [39].

Boyar maddeler 400 ile 700 nm arasında ışığı absorbe ederek karakterize edilirler. Çok farklı yapıda olan ve birçok amaçla kullanılan bu maddelerin çeşitli sınıflandırmaları vardır. İnorganik ve organik boyar maddeler olarak iki büyük gruba ayrılmaktadırlar. Renklendiriciler boyar maddeler veya pigmentlerdir. Pigmentler sulu ortamda çözünmezler. Boyar maddeler ise su ortamında tamamıyla çözünür saç, tırnak ve tekstil maddeleri gibi birçok maddede kullanılabilirler. Pigmentler farkı olarak boyaların maddelere göre değişik ilgi göstermeleridir [36].

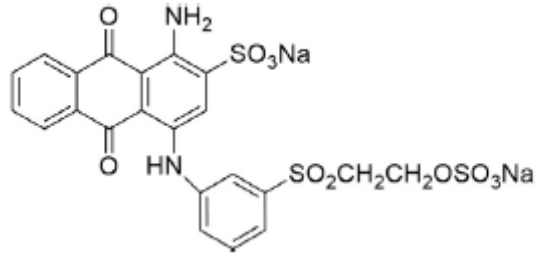
Çift bağlarda bulunan elektronların kolayca aktifleşmeleri sebebiyle görünür spektrum bölgesinde gerçekleşecek adsorpsiyon için bileşik bir çift bağların bulunması gerekmektedir. Günümüzde kullanılmakta olan sentetik boya maddelerinin çoğunda çift bağ bulunan molekül olarak naftalin, benzen, antrasen gibi aromatik çekirdekler bulunmaktadır. Mor ötesi ışıkların absorbe ederek aktifleştirme sebebiyle bu moleküller yalnız olarak renksiz görünmekte fakat yakın ultraviyole ışınlarını gören böcekler bunları renkli olarak görmektedir [34].

Boyalar iki önemli bileşen içerir: kromofor grup boyanın rengini veren grup, fonksiyonel grup ise boyanın kumaşa bağlanmasını sağlayan gruptur [39]. Normal zamanlarda hidrokarbonlar renksizdirler, bunlara kromofor adı verilen gruplar bağlandığında ise renkli olarak görünmektedirler. Kromofor bağlanmış hidrokarbonlara kromojen adı verilmektedir. Bunların tam olarak boyar madde özelliği sağlanabilmesi için ikinci bir grup molekül olarak oksokrom grubun bağlanması şarttır. Bu gruplar molekülün renk şiddeti ve renk denkliliğini daha da arttırmaktadır. Ayrıca boyar maddenin çözünebilmesini sağlamak amacıyla asidik ve bazik özellikte çözüldürücü madde

gruplara ihtiyaç duymaktadır. Bu gruplar da genellikle tekstil sektöründe kullanılmakta ve boyanın kumaşa bağlanmasında yardımcı olmaktadır [34].

4.2.1 Reaktif Mavi 19

Reaktif mavi 19 çok kararlı ve dirençli boyalardan biridir ve remazol parlak mavi olarak da bilinmektedir. Endüstride kullanılan yaklaşık 10 000 farklı boyar maddeden bir tanesidir ve anyonik olarak suda çözünen antrakinon reaktif koyu mavi renkli bir boyarmaddedir. Selülozik yapıya sahip lifler reaktif mavi 19 kullanılarak renklendirilmektedir. Boya yıkama suyunda RM 19 boya hidrolize edilmiş halde bulunmaktadır [40]. RM 19'un kimyasal yapısı şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Reaktif Mavi 19'un yapısal gösterimi [40]

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda atık suların canlıların üzerinde olumsuz etkilere neden olmasından dolayı bu yönde yapılan bilimsel araştırmalar artmaktadır. İçi boş nano malzeme olarak silika ve titanyumun adsorban olarak boyar maddelerin gideriminde kullanılması hakkında literatür çalışması yapılmıştır. Bu bölümde çalışmada temel alınan bazı materyallerin özetleri bulunmaktadır.

Wiśniewska ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışmada, 80:20 oranındaki SiO₂-TiO₂'nin, sulu çözeltideki asit sarı 219'un giderimindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylere dayanarak Freundlich ($R^2 = 0.929$) modelinin deney verilerinin Langmuir ($R^2 = 0.920$) ve Tempkin ($R^2 = 0.848$) modellerine göre daha uygun olduğu görülmüştür. 20 mg / L içeren sistemde adsorban tarafından 120 dakikada adsorbe edilen boya miktarı 9.7 mg / g'dır. Deney verileri incelendiğinde yalancı ikinci dereceden model ($R^2 = 0.999$) in uygun olduğu görülmüştür. Çalışmada ayrıca anyonik, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerin boyanın adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Adsorbe edilen boyar madde miktarı, anyonik ve iyonik olmayan (Triton X-100) yüzey aktif cisimleri gibi artan katkı maddelerinin konsantrasyonuyla azalmıştır. Katyonik yüzey aktif cismi varlığında, bu durumun tersi gözlenmiştir. Anyonik boya ilaveleri, karışık oksit partiküllerinin yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın yapısını etkilemektedir [41].

Gorsd ve arkadaşlarının 2015'de yaptığı çalışmada, polistirenin şablon ve TEOS'un silika öncüsü olarak kullanımı ile içi boş nano silika elde edilmiştir. Polistirenin

oluşturulmasında polivinilpirolidin (PVP) ve stiren kullanılmıştır. Bu çalışmada polistiren şablonunun uzaklaştırılmasında iki prosedür uygulanmıştır. Bu işlemlerde farklı sıcaklarda kalsinasyon ile bir işlemde tolüen kullanılarak ön yıkama işlemi uygulanırken diğerinde sadece kalsinasyon yapılmıştır. Bu işlemlerin ortak sonucu olarak kalsinasyon sıcaklığının arttırılmasıyla birlikte elde edilen maddelerin yüzey alanları artmıştır. SEM analizleri göstermiştir ki tolüen ile ön yıkama işlemi yapılan malzemelerde istenmeyen yüzey çatlakları görülmüştür. Buna karşılık sadece kalsinasyon ile oluşturulmuş silikalarda bozulmamış bir kabuk yapısı elde edilmiştir [42].

Sandberg ve arkadaşları tarafından 2013’de yapılan çalışmada, polistiren şablonu kullanılarak içi boş nano silikalar ısı yalıtımı uygulamalarında kullanılmıştır. Boyutları kontrol edilebilir polistiren küreleri düz ve basit bir prosedürle sentezlenmiştir. Silika öncüsü olarak TEOS kullanımı ile polistiren kürelerinin sentezinde stiren, pvp ve potasyum persülfat kullanılmıştır.

Sentezlenen polistiren kürelerinin çapları 180nm ile 900nm arasında olmakta ve PVP/stiren ağırlık oranı arttırılarak küçük çapta küreler elde edilmiştir. Burada oluşturulan polistiren küreleri içi boş nano silika kürelerinin üretimi için geçici şablon görevi görmüştür. Negatif yüklü polistiren ve silika iyonlarının etkileşimi için ortamda belirli bir miktarda PVP bulunmuştur. PVP/stiren ağırlık oranının çok düşük olduğu sentezlerde silika iyonlarının polistiren kürelerinin yüzeyleriyle etkileşime girmediği gözlenmiştir [43].

Kim ve arkadaşlarının 2012’de yaptığı çalışmada, anti-monoklonal antikorları (herceptin) ile modifiye edilen içi boş silika/titanyum nano partiküllerin kamptotesin maddesinin insan göğüs kanser hücreleri (SK-BR-3) hücrelerine salınımı üzerinde araştırma yapılmıştır.

İçi boş silika/titanyum nano partiküllerin sentezinde SiO₂ koloidal çözeltisi Stöber methoduna göre hazırlanmıştır. Silika öncüsü olarak kullanılan TEOS; titanyum öncüsü olarak da TTIP kullanılmıştır. Oluşturulan silika/titanyum yapı amonyum ile işlem görmüştür. İçi boş nano partikül yapı silikanın tersinir bir proses olan çözünme ve çökme işlemi ile oluşturulmuştur.

Kamptotesin yüklü nano partiküller fosfat tamponlu çözeltide 24 saatte kamptotesinin salınımı olmamıştır fakat hidrofobik çözücü içerisinde nano partiküller yüklü oldukları bütün kamptotesinleri salıvermiştir. Kanser hücrelerinde 24 saat sonunda %60'a kadar azalma görülmüştür ve antikor ile modifiye edilmiş içi boş silika/titanyum nano partiküllerin ilaç salınımı uygulamalarına uygun olduğu gözlenmiştir [44].

Mahmoodi ve Najafi'nin 2012 yılında yaptığı çalışmada, titanyum/ silika nano hibrid (TSNH) ve amin fonksiyonlu titanyum / silika nano hibrit (AFTSNH) (LAFTSNH: düşük amin fonksiyonlu titanyum / silika nano hibrit ve HAFTSNH: yüksek amin fonksiyonlu titanyum / silika nano hibrit) sentezlenmiş ve bunların boyar madde giderimindeki etkileri incelenmiştir. Adsorbanların fiziksel özellikleri Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gözlenmiştir. Boyar madde olarak Reaktif Kırmızı 198 (RR198) ve Asit Kırmızı 14 (AR14) olarak kullanılmış, sentezlenen maddelerin boya adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiştir. Adsorbent dozajı, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve tuz gibi operasyonel parametrelerin boya uzaklaştırma üzerindeki etkileri değerlendirilmiş ve boyaların adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur. TSNH, LAFTSNH ve HAFTSNH'nin maksimum boya adsorpsiyon kapasitesi (Q0), AR14 için 0.232, 270.270 ve 315.500 mg / g'ye, RR198 için sırasıyla 0.027, 116.279 ve 138.889 mg / g olarak ölçülmüştür. Sırasıyla Langmuir ve Freundlich izotermi ile her iki boya için TSNH, LAFTSNH ve HAFTSNH üzerine boya adsorpsiyonu araştırılmıştır. Sonuçlar, AFTSNH'nin, boyar maddelerin sudan gideriminde uygun bir alternatif olabileceğini göstermiştir. TSNH'ın ise bu boyaları gidermede oldukça yetersiz olduğu anlaşılmıştır [45].

Wan-Kyu Oh ve arkadaşlarının 2010'da yaptığı çalışmada, içi-boş silika titanyum nano partiküllerinin insan meme kanseri (SK-BR-3) ve fare alveoler makrofaj hücrelerine karşı toksisitesini ve doğal immun tepkisi sistematik olarak araştırılmıştır. İçi-boş silika-titanyum nano partikülleri boyuta bağlı olarak hücrel tepkileri değerlendirmek amacıyla çözünme ve çöktürme yöntemiyle 25, 50, 75, 100 ve 125 nm homojen çaplarda üretilmiştir. Nano partiküllerin yüzeyi katyonik, anyonik ve nötr fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiştir.

İçi boş silika-titanyum nano partikülleri başlangıç malzemesi olan silika-titanyum çekirdek-kabuk nano partiküllerinde bulunan silikanın tersinir bir reaksiyon olan çözünme ve çöktürme methodu ile oluşturulmuştur. Çekirdek yapıyı oluşturan silika nano partikülleri Stöber methodu esas alınarak üretilmiştir. Farklı sıcaklıklarda silika öncüsü olarak kullanılan TEOS, etanol ve ammonyum hidroksit ve su ile karıştırılarak sol-gel reaksiyonu oluşturulmuştur. Silika-titanyum yapısı ise titanyum iyonlarının silika yüzeyine kaplanmasıyla oluşturulmuştur ve titanyum öncüsü olarak TTIP kullanılmıştır. Bu reaksiyonda amonyum iyonları titanyum iyonları ile silika yüzeyi arasında elektrostatik etkileşimi sağlamakla birlikte sentez sırasında katalizör görevi görmüştür. İçi boş bir yapının oluşumunda sodyum hidroksit kullanılmıştır. Burada hidroksit iyonları silikon bağlarının zayıflatmasında görev almıştır [46].

Wang ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada, tek bir kapta kimyasal bir şablon olarak silis koloidal küreler kullanılarak mikro/nano ölçekli magnezyum silikat içi boş küreler sentezlenmiştir. Oluşturulan yapıların nano ölçekli içi boş küresel yapı olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen yapılar yüksek yüzey alanından dolayı organik ve ağır metal içeriklerini adsorbe edebilecek özelliğe sahiptir. Bu prosesteki önemli etkenlerden biri de atık sudan giderim yapmış adsorbanlar kalsiyum ile rejenere edilerek tekrar kullanıma sunulabilmektedir. Yapılan analizler de 75 ppm'lik hazırlanan metilen mavisi çözeltisinden 40 mL alınmış ve 20 mg adsorban ile boyar madde giderimi gözlenmiştir. 10. dakikada boyar maddenin %90 oranında giderildiği gözlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen maddenin boyar maddenin boyar madde gideriminde etkili olduğu ifade edilmiştir [47].

Messina ve Schulz'un 2006 yılında yaptığı çalışmada, metilen mavisi ve rodamin B'nin sulu çözeltiden giderimini silika/titanyum bileşiği ile yapılmıştır. Farklı çözelti sıcaklıklarında (25, 35 ve 45 °C) elde edilen adsorpsiyon verileri, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azaldığını göstermiştir. TiO₂ varlığı, adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum, boya molekülünün adsorban iç kısmındaki TiO₂ partikülleri ile temas halinde oluşabilecek olası bozulması nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Hem Langmuir hem de Freundlich izoterm denklemleri deneysel verilere uygulanmıştır. Elde edilen parametreler ve korelasyon katsayıları, iki reaktif boyanın adsorban sistemlerdeki üç çalışma sıcaklığında, adsorpsiyon izotermine, Langmuir izotermine daha uygun

olduğu gözlenmiştir. Kinetik adsorpsiyon verileri, adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için birinci ve ikinci dereceden iki basitleştirilmiş kinetik modelin uygulanmasıyla işlendi. Bu kinetik modellemede birinci dereceden yalancı kinetik modellemenin sisteme daha uygun olduğu görölmüştür [48].



MATERYAL VE METOT

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez aşamasında kullanılan tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), stiren ($\geq 99\%$), polivinil piroolidon (PVP), potasyum persülfat (KPS), amonyum hidroksit, etanol ve titanyum izopropoksit (TTIP, %97) Sigma-Aldrich'den alınmıştır.

Boyar madde adsorbanı deneylerinde kullanılmak üzere seçilen Reaktif Mavi 19 boyası (Renk indeks numarası 61200) Gülerçin Kimya A.Ş.'den temin edilmiştir.

6.2 Malzemenin Sentezinde Kullanılan Cihazlar

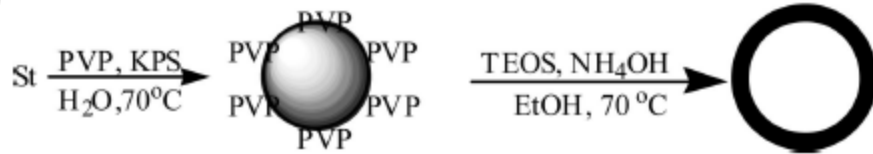
Bu çalışmada kullanılan cihazlar listelenmiştir;

- Manyetik karıştırıcı olarak IKA markasının RCT basic modeli ısıtıcılı manyetik karıştırıcısı
- Hassas terazi olarak Radwag markasının AS220.R2 model numaralı cihazı
- pH metre olarak Hanna markasının HI2211 model numaralı cihazı
- Elma markasının Transsonic Ti-H-5 model numaralı ultrasonik banyosu
- Yüksek sıcaklık fırını olarak Protherm markasının PLF serisinin 140-160 model numaralı cihazı
- Santrifüj olarak HETTICH markasının MICRO 20 cihazı
- IKA KS 3000 i markalı, maksimum 500 rpm ve 80°C'ye ayarlanabilir orbital çalkalayıcı

- Shimadzu markasının UV-1800 model numaralı UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.

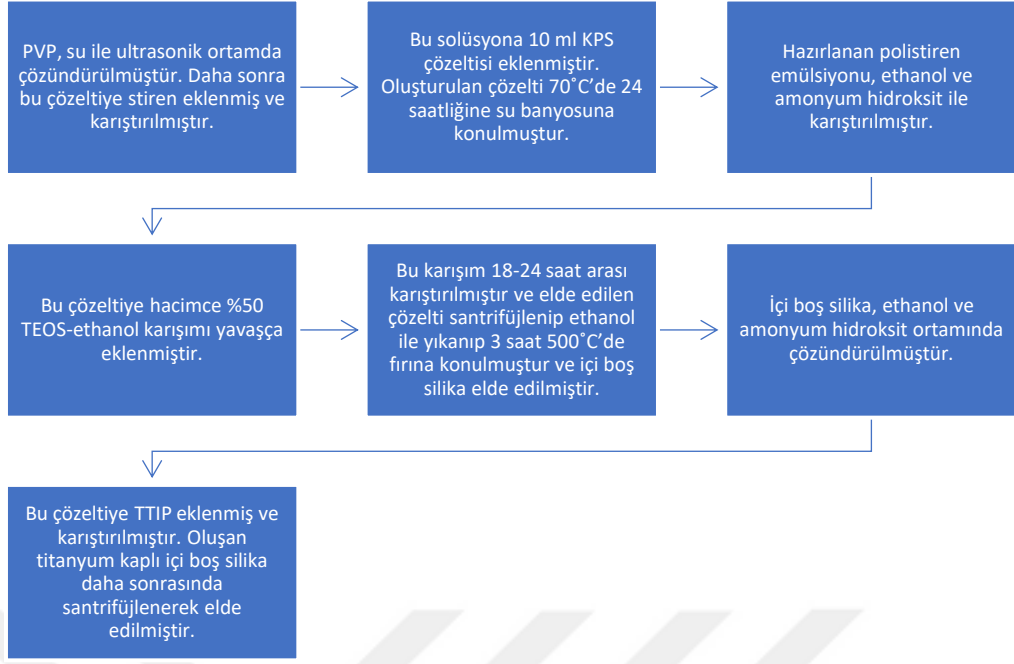
6.3 Malzemenin Sentezi

Adsorban olarak kullanılacak titanyum kaplı içi boş silika sentezinde polistiren kullanılmıştır ve polistiren de sentezlenerek elde edilmiştir. Polistiren sentezinde; 2 gr PVP (polyvinyl pyrrolidone) 100 ml su ile ultrasonik ortamda çözündürülmüştür. Daha sonra bu çözeltiliye 10 gr stiren eklenmiş ve 500 rpm'de karıştırılmıştır. Bu solüsyona 10 ml KPS (potasyum persülfat) çözeltisi (0.15 gr KPS ve 10 ml su) eklenmiştir. Oluşturulan çözelti 70°C'de 24 saatliğine su banyosuna konulmuştur. 24 saat sonrasında alınan çözelti oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Daha sonrasında hazırlanan polistiren emülsiyonunun 6 gramı, 120 ml ethanol ve 4 ml amonyum hidroksit ile karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiliye hacimce %50 olan 10 ml TEOS-ethanol karışımı yavaşça eklenmiştir. Bu karışım 18-24 saat arası 500 rpm'de karıştırılmıştır ve elde edilen çözelti santrifüjlenip ethanol ile yıkanıp 3 saat 500°C'de fırına konulmuştur ve içi boş silika elde edilmiştir [42-43,49]. Şekil 6.1'de içi boş nano silikanın üretimi gösterilmektedir.



Şekil 6.1 Stiren temelli içi boş nano silika üretimi [49]

Elde edilen içi boş silika ethanol ve amonyum hidroksit ortamında çözündürülmüştür ve sonrasında çözeltiliye TTIP (Titanyum izopropoksit) eklenmiş ve 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Oluşan titanyum kaplı içi boş silika daha sonrasında santrifüjlenerek elde edilmiştir [44,46]. Şekil 6.2'de malzeme sentezinin akış şeması verilmiştir.



Şekil 6.2 Malzeme sentezi akış seması

6.4 Deney Parametreleri ve Deneysel Tasarım

Yapılan kapsamlı literatür araştırması sonucu malzemenin yapısı ve reaktif mavi 19'un sudan giderilmesindeki parametreler belirlenmiştir. Bunlar; adsorban miktarı, sıcaklık ve pH'dır. Literatürde yapılan araştırmalar sonucu parametrelerin yapıya uygun olabilecek değerleri incelenmiş ve buna uygun olarak Design Expert 11.0 programında deney düzeneği çıkarılmıştır. Uygun parametreler ve Design Expert'in tasarladığı 17 deneyin koşulları Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Çalışma parametreleri

Adsorban miktarı (mg/100mL)	50	100	150
Sıcaklık (°C)	25	35	45
pH	1	2	3

Çizelge 6.2 Yapılan deneyler

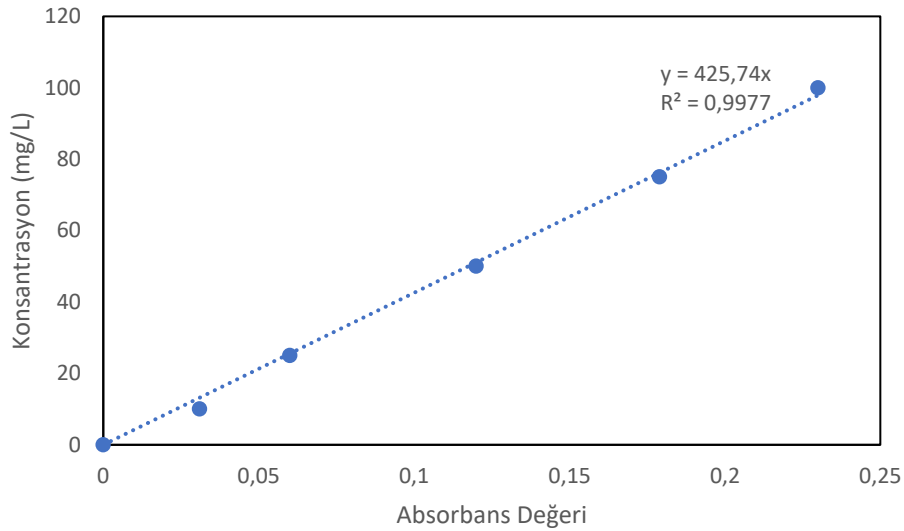
Deney Numarası	Adsorban miktarı (mg/100mL)	Sıcaklık (°C)	pH
1	50	25	2
2	50	35	1
3	50	35	3
4	50	45	2
5	100	25	1
6	100	25	3
7	100	35	2
8	100	35	2
9	100	35	2
10	100	35	2
11	100	35	2
12	100	45	1
13	100	45	3
14	150	25	2
15	150	35	1
16	150	35	3
17	150	45	2

Yapılan tasarıma göre deney düzeneği hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılmak ve tüm deneylerin aynı çözüldiden olması için öncelikle 1 litrelik 1000 ppm'lik reaktif mavi 19 çözüldisi hazırlanmıştır. Deneyi etkileyecek 3 parametreye göre 10 mL reaktif mavi 19 stok çözüldisi ve 90 ml saf su ile çözüldi hazırlanıp adsorban eklenerek deney başlatılmıştır. Deney boyunca belirli dakikalarda (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 ve 120) her çözüldiden 0.5 mL çözüldi alınmış ve epindorf tüpe konularak 14000 rpm'de 4 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Sonra çözüldilerin spektrofotometrede 595 nm [40] dalga boyunda abosrbans değerleri okunmuştur.

Yapılacak hesaplamalarda kullanılacak verilerin eldesi için çözelti konsantrasyonuna göre absorbans değerleri bulunmuş ve bunun grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon verileri Çizelge 6.3’de, grafik ise Şekil 6.10’de görülebilir.

Çizelge 6.3 Kalibrasyon verileri

Absorbans	Konsantrasyon (mg/l)
0	0
0.031	10
0.06	25
0.120	50
0.179	75
0.230	100



Şekil 6.3 Uygulanan kalibrasyon eğrisi

6.5 Deneysel Verilerin Hesaplamaları

Deney sırasında alınan örneklerin konsantrasyonları ölçülmüş, seyreltme faktörünü de işleme katarak Eşitlik (6.1) ile reaktif mavi 19’un yüzde adsorpsiyonu bulunmuştur.

$$\text{Adsorplanan reaktif mavi } 19 \% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (6.1)$$

C_0 : Başlangıç anında boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Bir t anında sulu çözeltide bulunan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)’dir.

Bir t anında adsorplanan reaktif mavi 19'un miktarıysa Eşitlik (6.2)'de gösterildiği gibi bulunur.

$$\text{Adsorbanın birim kütle başına adsorpladığı RM19(mg/g)} = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad (6.2)$$

Burada V; çözeltinin hacmi (L), M; kullanılan RM19'nun kütlesini (g) göstermektedir.



KARAKTERİZASYON VE BULGULAR

7.1 Malzemenin Karakterizasyonu

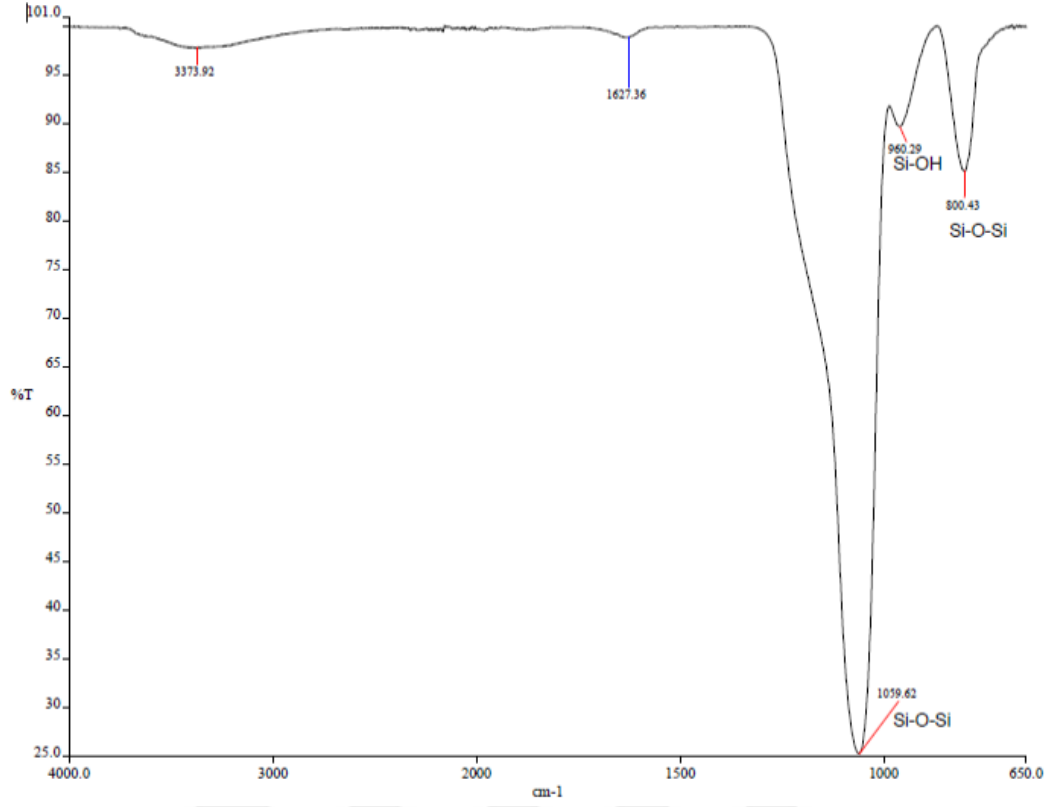
Adsorban olarak kullanılmak üzere sentezlenen titanyum kaplı içi boş nano silikaların yapısal incelenmesi yapılmıştır. Sentezlenen maddenin istenilen yapıda olup olmadığını Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile bakılmıştır. FT-IR analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile yapılmıştır. Öncelikle sentezlenen içi boş nano silika bağlarının FT-IR'da verdiği dalga boyları incelenmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Daha sonrasında titanyum ile kaplanan içi boş nano silika bağlarının verdiği dalga boyu incelenmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır.

Literatürde içi boş nano silika bağlarının incelenmesinde Si-O-Si ve Si-OH bağlarının verildiği görülmüştür ve bu bağların dalga boy aralıkları;

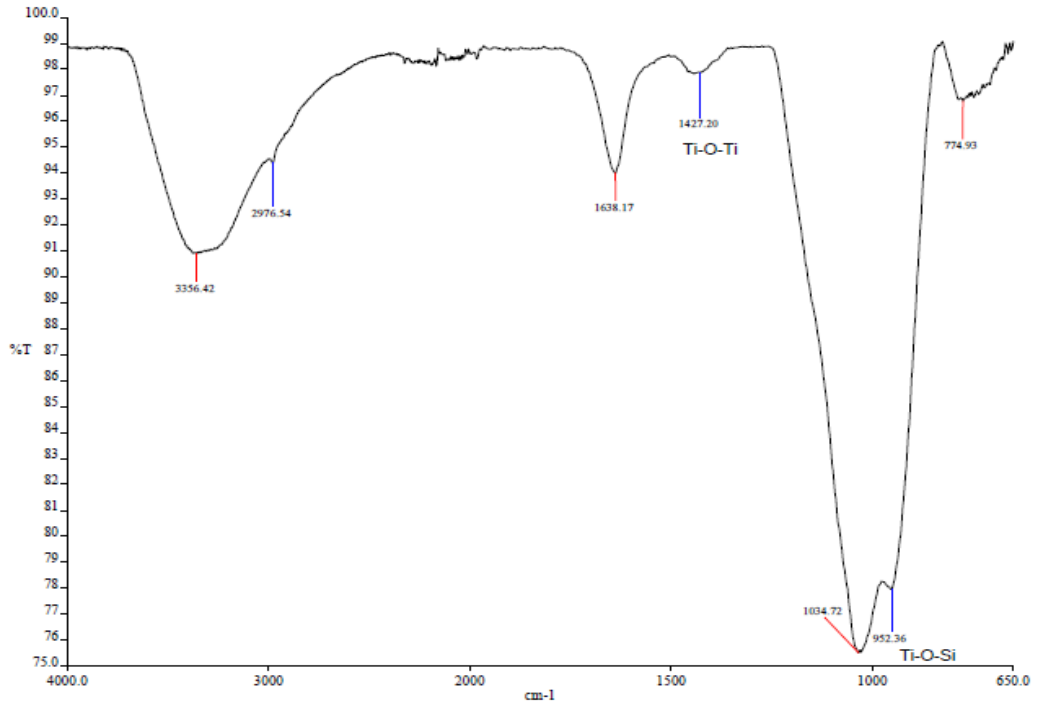
Si-O-Si 1100-1000 cm^{-1} , 800 ve 460 cm^{-1} , Si-OH 950 cm^{-1} [50-52].

İçi boş nano silika bağlarının titanyum ile kaplanmasından sonra literatürde Ti-O-Si (950 cm^{-1}) ve Ti-O-Ti (1450 cm^{-1}) olduğu görülmüştür [50,52,53].

DeneySEL çalışmada sentezlenen içi boş nano silikanın ve titanyum kaplı içi boş nano silika bağlarının verdiği dalga boyları literatürde görülen bağlar ile uygun olduğu gözlenmektedir (Şekil 7.1).

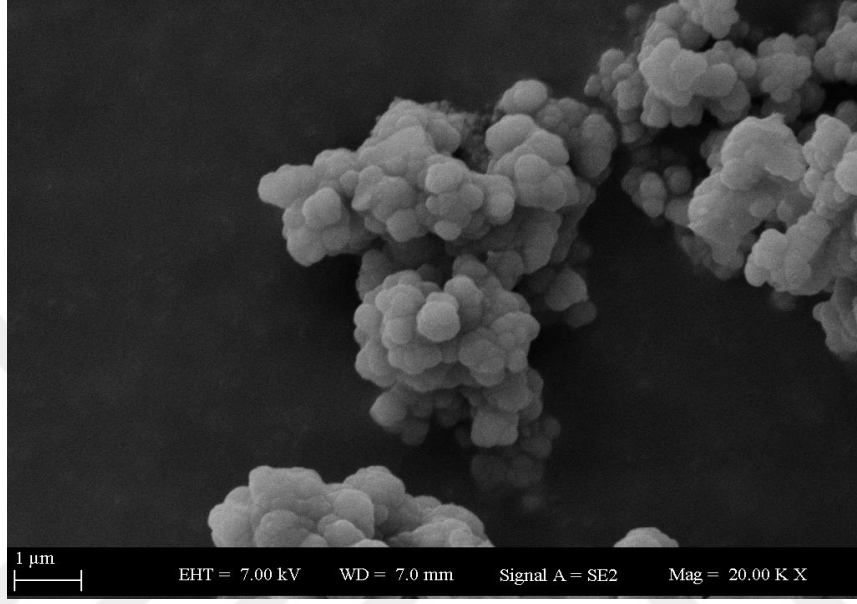


Şekil 7.1 İçi boş nano silika FT-IR sonucu

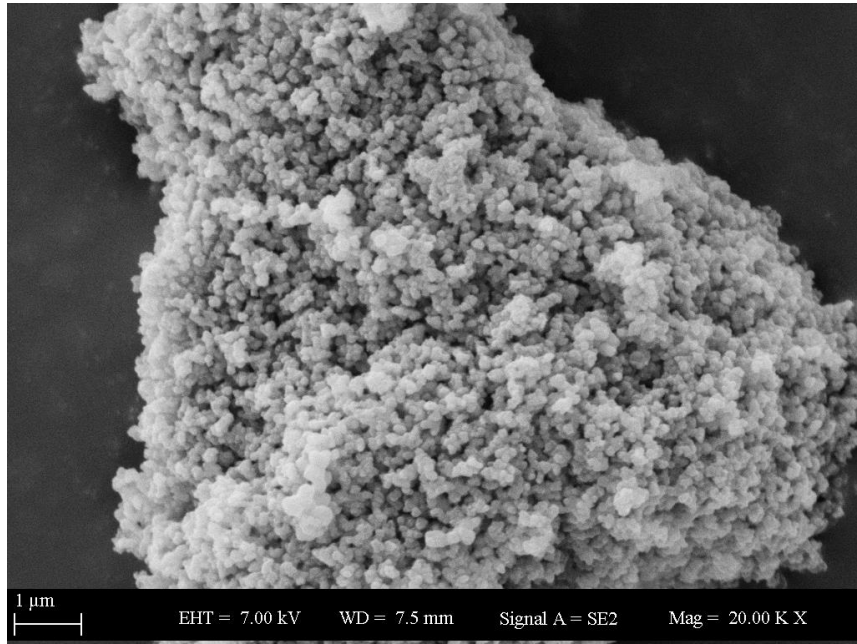


Şekil 7.2 Titanyum kaplı içi boş nano silika FT-IR sonucu

Sentezlenen maddelerin yüzey yapısı ve morfolojileri SEM(Scanning Electron Microscope) ile incelenmiştir. SEM analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Zeiss EVO® LS 10 cihazı ile yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin yuvarlak bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 7.3 ve Şekil 7.4). Sentezlenen maddelerin boyutları 150-500 nm arasında değişmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere sentezlenen malzemelerin aglomera yapıda oldukları görülmektedir.

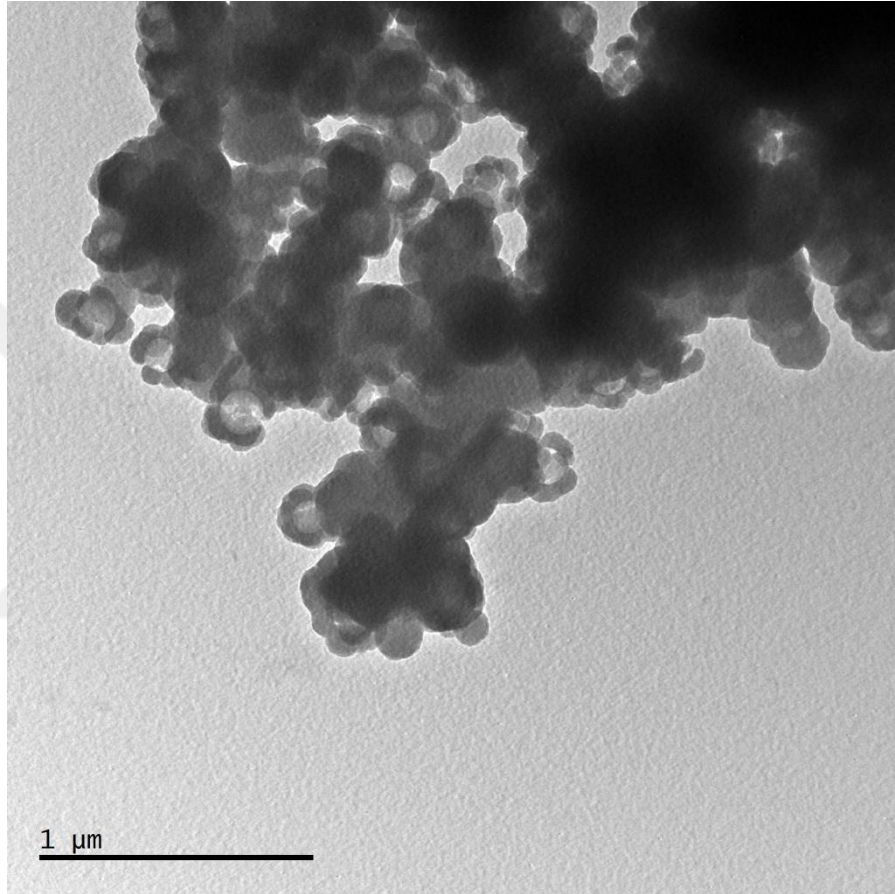


Şekil 7.3 İçi boş nano silika SEM görüntüsü

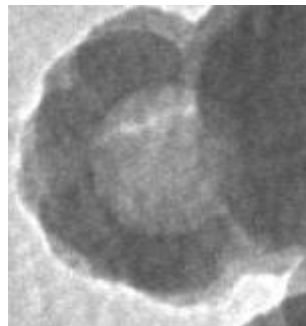


Şekil 7.4 Titanyum kaplı içi boş nano silika SEM görüntüsü

SEM analizi yapılan numunelerin yapısının düzgün olduğu anlaşıldıktan sonra aynı numuneler High-resolution transmission electron microscopy (Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopyu, HRTEM) ile analiz edilmiştir. Analizler Tübitak MAM'da JEOL 2100 JEM HRTEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Şekil 7.5-6'de görülebilmektedir.



Şekil 7.5 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü



Şekil 7.6 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (150 nm)

Sentezenen malzemelerin analiz sonuçları incelendiğinde uygun yapıda oldukları gözlenmiştir. İçi boş nano silikanın çapı incelendiğinde yaklaşık 15 nm'lik bir çepere sahip olduğu görülmüştür. Malzemenin çeper kalınlığının uygulanan TEOS miktarıyla orantılı olarak değiştiği literatür bilgisi olarak bilinmektedir. TEOS miktarının arttırılıp başlangıçtaki PS miktarının uygun oranlanmasının yapıyı değiştireceği öngörülmüştür.

7.2 Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonu

Reaktif Mavi 19'un titanyum kaplı içi boş nano silika ile adsorpsiyonu prosesinde parametre olarak seçilen pH, adsorban miktarı ve sıcaklık etkilerinin incelenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri, deneysel tasarım yöntemleri doğrultusunda Design Expert 11.0 programının önerdiği deney planlarıyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen veriler Box-Behnken tasarım metodu ile istatistiksel olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır. Çizelge 7.1'de reaktif mavi 19 adsorpsiyonu için incelenen parametrelerin seviye değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.1 Box Behnken modeline göre seviye değerleri

Seviye	pH	Sıcaklık (°C)	Adsorban miktarı (mg/100mL)
-1	1	25	50
0	2	35	100
1	3	45	150

7.2.1 Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Modelinin İncelenmesi

Box-Behnken tasarım modeli uygulanarak yapılan reaktif mavi 19 adsorpsiyonu deneyleri sonucunda farklı parametrelerde elde edilen % giderim değerleri Çizelge 7.2'de verilmiştir. Deneyler farklı pH, adsorban miktarı ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen 17 deneyden oluşmaktadır. Deney sonuçları incelendiğinde en yüksek % giderimin pH 2, 0.15 g adsorban miktarı ve 45°C sıcaklık koşullarında %98.72 değerinde, en düşük % giderim incelendiğinde ise pH 3, 0.05 g adsorban miktarı ve 35°C sıcaklıkta %35.16 değerinde giderim elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 7.2 Box Behnken tasarım modeli sonucu uygulanan deneyler ve reaktif mavi 19'un giderim oranları

Deney Sırası	Sıcaklık (°C)	pH	Adsorban Miktarı (g)	Giderim (%)
1	35	2	0.1	86.44
2	45	3	0.1	72.45
3	25	2	0.15	98.3
4	25	2	0.05	65.25
5	35	2	0.1	89.4
6	45	2	0.05	52.54
7	35	2	0.1	88.8
8	35	2	0.1	87.1
9	35	2	0.1	88.2
10	25	1	0.1	92.37
11	35	1	0.15	98.3
12	35	1	0.05	57.62
13	45	1	0.1	93.22
14	35	3	0.15	77.54
15	45	2	0.15	98.72
16	25	3	0.1	78.81
17	35	3	0.05	35.16

7.2.2 Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Metodu Uygulanarak Model Denklemin Elde Edilmesi

Box-Behnken tasarım metodu uygulanarak reaktif mavi 19 adsorpsiyonunun farklı pH, adsorban miktarı ve sıcaklık değerleri ile elde edilen deney sonuçları kullanılarak Design Expert 11.0 programı ile model denklemleri geliştirilmiştir.

Program üzerinde quadratik model seçilerek yapılan varyans (ANOVA) analiz sonuçları Çizelge 7.3'de verilmiştir. Çizelgede görülen model f-değerinin 183.98 değerinde olması modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. Çizelgede P değeri 0.05'den küçük olan model değerlerinin model denkleminde önemli olduğu anlamı çıkarılmıştır. Uyumsuzluk hatasının 0.05'den büyük olması modelin bu çalışma için geçerli olduğunu göstermiştir.

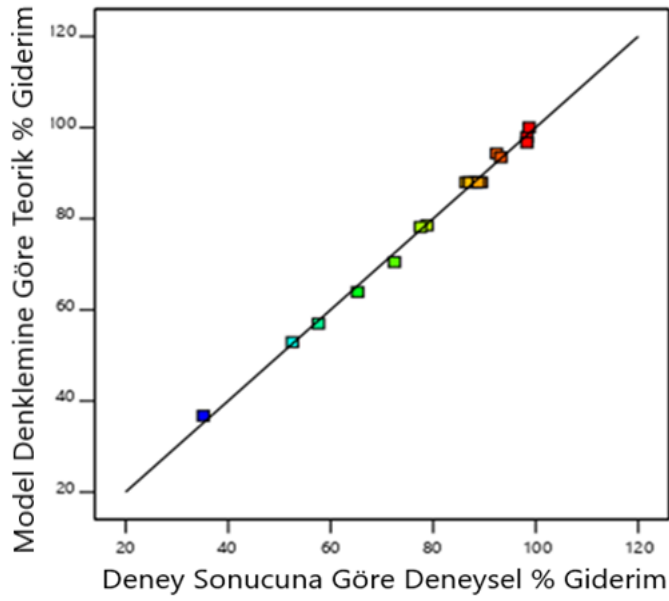
Çizelge 7.3 Uygulanan deneyler sonucu elde edilen ANOVA analiz sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Karelerin Ortalaması	F-Değeri	P-Değeri
Model	5198.52	9	577.46	183.98	<0.0001
A-Sıcaklık	51.71	1	51.71	16.47	0.0048
B-pH	751.75	1	751.75	239.45	<0.0001
C-Adsorban Miktarı	3292.26	1	3292.26	1048.67	<0.0001
AB	7.59	1	7.59	2.42	0.1639
AC	37.76	1	37.76	12.03	0.0104
BC	0.7225	1	0.7225	0.2301	0.6461
A²	63.58	1	63.58	20.25	0.0028
B²	247.15	1	247.15	78.72	<0.0001
C²	730.48	1	730.48	232.68	<0.0001
Kalan	21.98	7	3.14		
Uyumsuzluk Hatası	16.09	3	5.36	3.65	0.1217
Saf Hata	5.88	4	1.47		
Toplam	5220.50	16			

$$Y_{reaktif\ mavi} = 87.99 + 2.54 * A - 9.69 * B + 20.29 * C + 1.38 * A * B - 3.07 * A * C + 0.425 * B * C + 3.89 * A^2 - 7.66 * B^2 - 13.17 * C^2 \quad (7.1)$$

Design Expert programı ANOVA analizi sonucu bulunan model F değerinin uygunluğu ve korelasyon katsayısının 0.9958 olarak 1 değerine yakınlığı model denkleminin uygulanabilirliğini göstermiştir.

Box-Behnken tasarım metodu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri verilerinin, model denkleminde elde edilen değerler ile grafiksel karşılaştırılması Şekil 7.7'de verilmiştir.



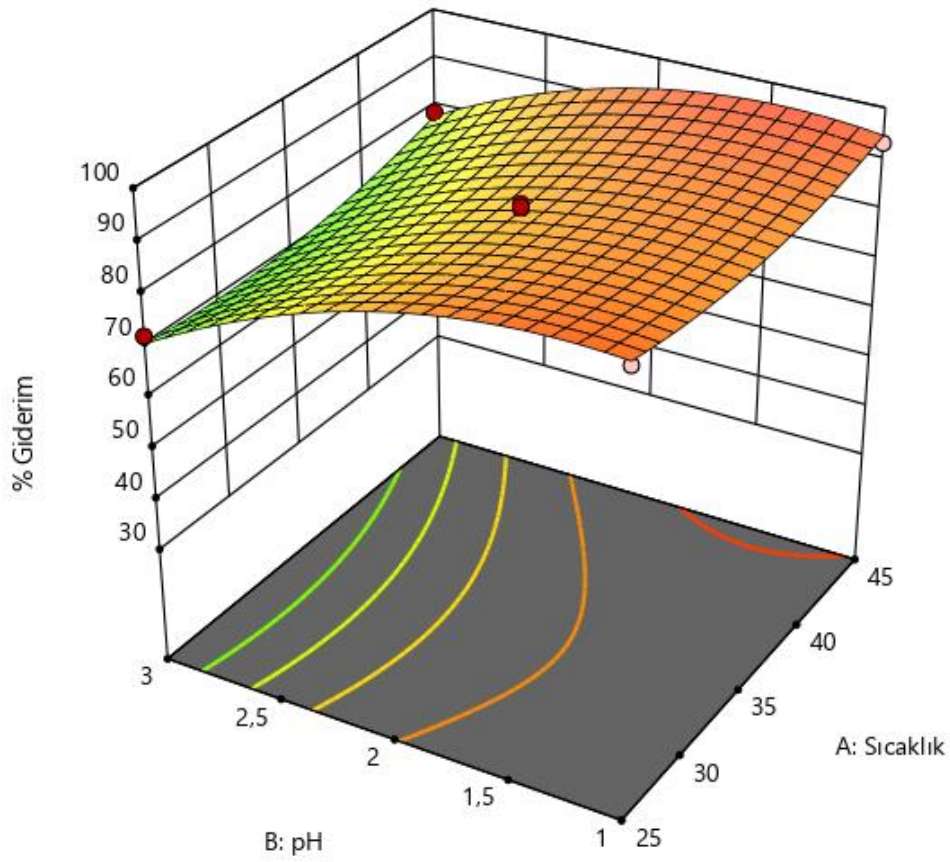
Şekil 7.7 Reaktif mavi 19 boyar maddesinin adsorpsiyonunda deneysel ve teorik adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması

Çizelge 7.4 Adsorpsiyonun optimum koşulu ve bu koşulda elde edilecek giderim oranı

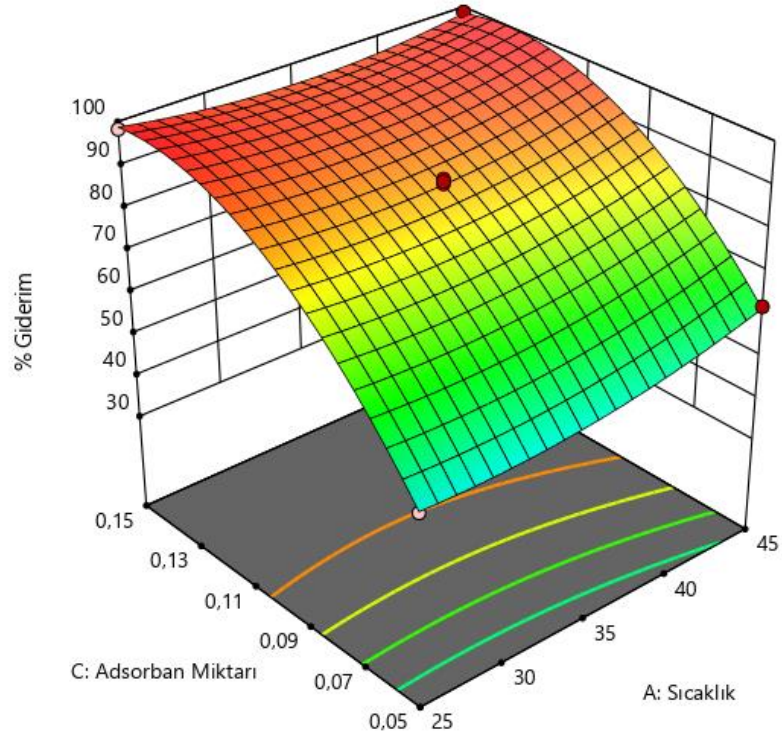
Parametre	Parametre Değeri	% Giderim
pH	2	98.3
Sıcaklık (°C)	25	
Adsorban Miktarı (g)	0.15	

7.2.3 Titanyum Kaplı İçi Boş Nano Silikanın Reaktif Mavi 19 Adsorpsiyonuna Ait Parametrelerin Adsorpsiyon Verimini Etkileyen Modellemenin 3 Boyutlu Yüzel Grafikleri

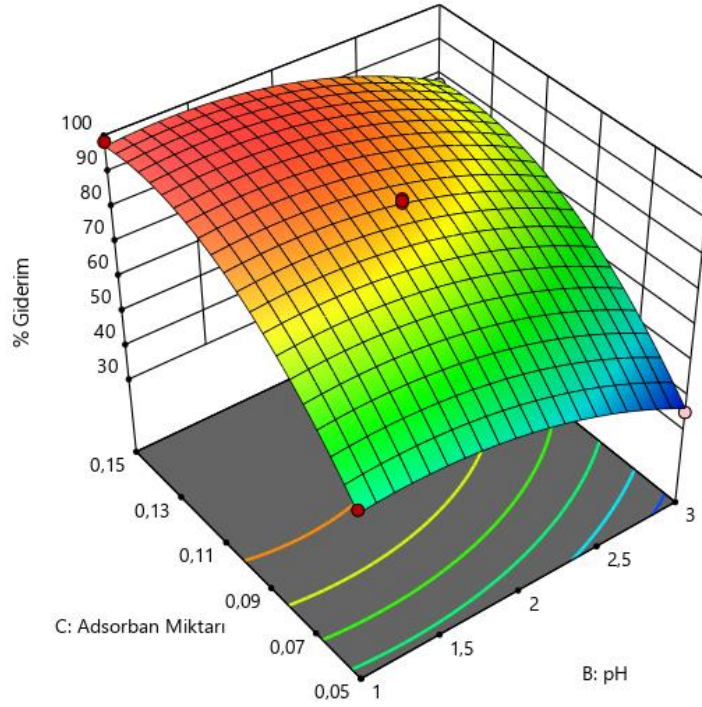
Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler Desing Expert'e eklenmiş ve elde edilen veriler Box Behnken modeline göre işlenmiştir. Model tasarımıdaki verilerin yorumlanması için 3 boyutlu yüzey grafiklerinden yararlanılmıştır. Deneysel verilerden elde edilen grafikler Şekil 7.8 – 7.10 arasında görülmektedir.



Şekil 7.8 pH ve sıcaklığın % giderime etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafiği



Şekil 7.9 Adsorban miktarı ve sıcaklığın % giderime etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafiği

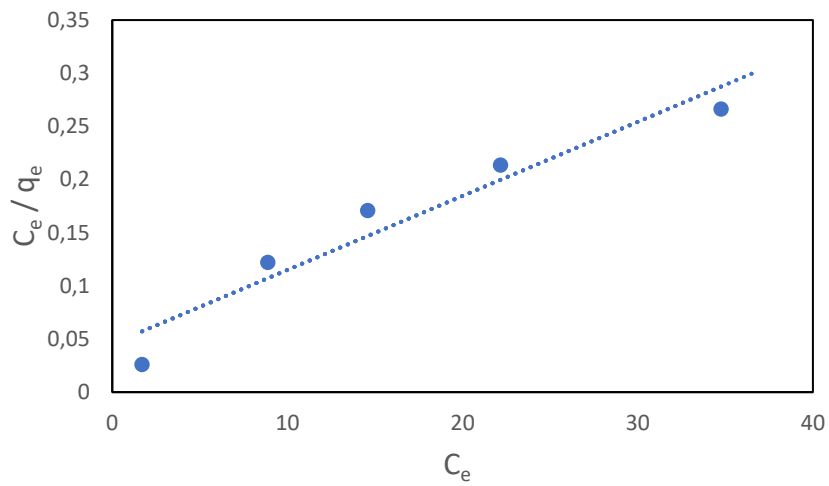


Şekil 7.10 Adsorban miktarı ve pH'ın % giderime etkisini gösteren 3 boyutlu yüzey grafiği

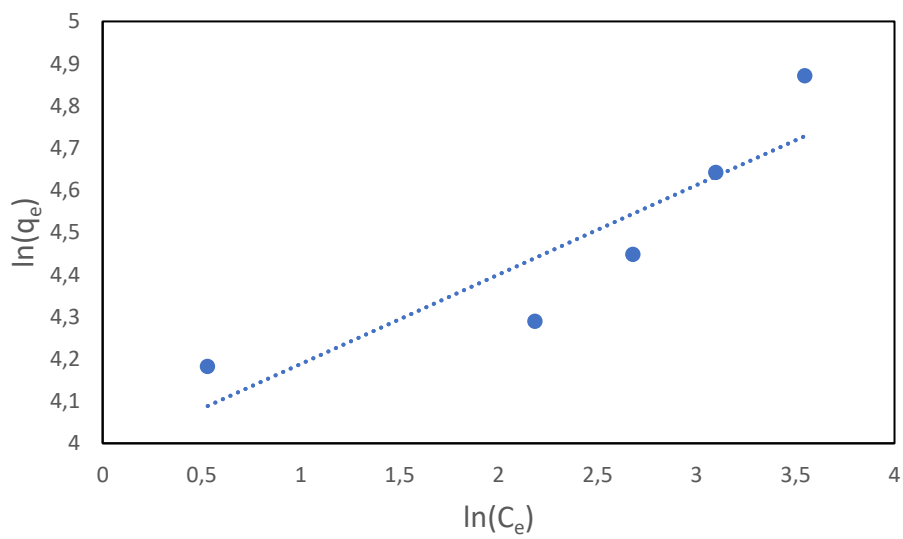
3 boyutlu yüzey grafikleri incelendiğinde titanyum kaplı nano silikanın optimum koşullarda reaktif mavi 19'yi %90'ın üzerinde adsorpladığı yorumu yapılabilmektedir.

7.3 Reaktif Mavi 19'n Adsorpsiyon İzotermi

Titanyum kaplı içi boş nano silika ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler ile çeşitli modellemeler yapılmış ve bu modellemeler ile Langmuir ve Freundlich izotermi çıkarılmıştır (Şekil 7.9 ve 7.10). İzotermilerden çıkarılan denklemlerden elde edilen değerler ve bunların regresyon katsayıları Çizelge 7.5'de görülebilir.



Şekil 7.11 Adsorpsiyonun Langmuir izotermi



Şekil 7.12 Adsorpsiyonun Freundlich izotermi

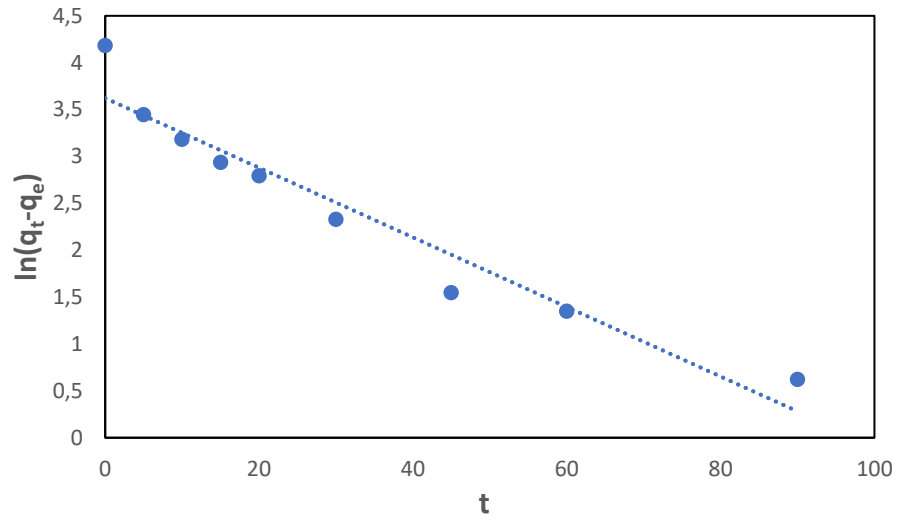
Çizelge 7.5 Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen sabitler ve istatistiksel veriler

Langmuir İzotermi			
Q_m	K_L	R^2	σ
142.857	0.151	0.929	0.0282
Freundlich İzotermi			
$1/n$	K_F	R^2	Σ
0.2121	53.292	0.7995	0.146

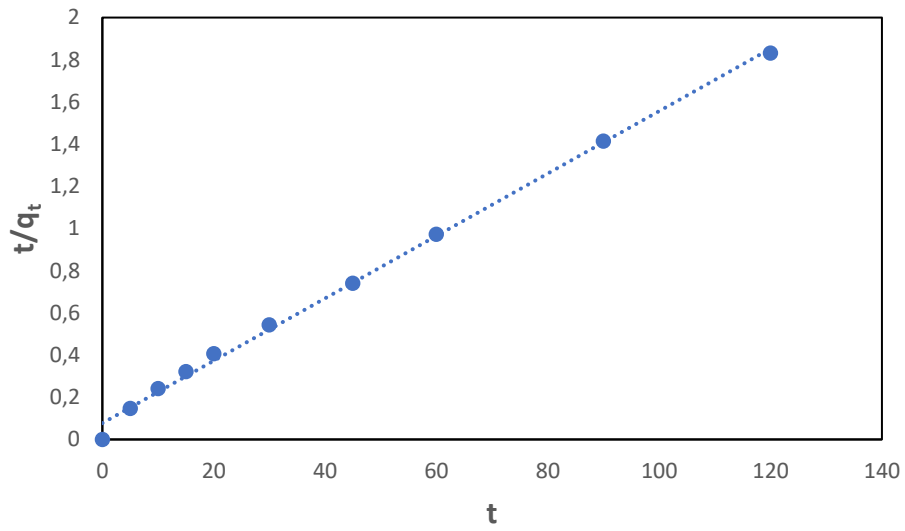
Çizelge 7.5’de gösterilen K_F değeri Freundlich sabiti, n adsorpsiyon yoğunluğu, K_L adsorbata adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g), Q_m adsorbata maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g), σ standart sapmadır. Bu çizelgedeki veriler göz önüne alındığında regresyon katsayısı 1’e yakın olan Langmuir izotermine deney için uygun izoterm olduğu anlaşılmaktadır.

7.4 Adsorpsiyon Kinetikleri

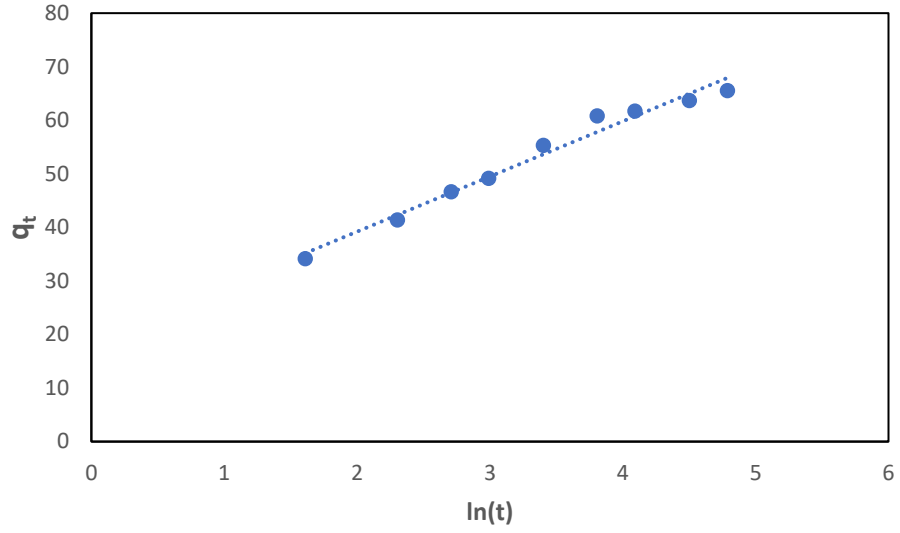
Yapılan çalışmanın kinetik olarak yorumlanması için birinci ve ikinci dereceden yalancı, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modeller uygunlanmış ve elde edilen grafikler Şekil 7.11 – 7.14 arasında gösterilmektedir. Bu modellerden elde edilen veriler ise Çizelge 7.6’da verilmektedir.



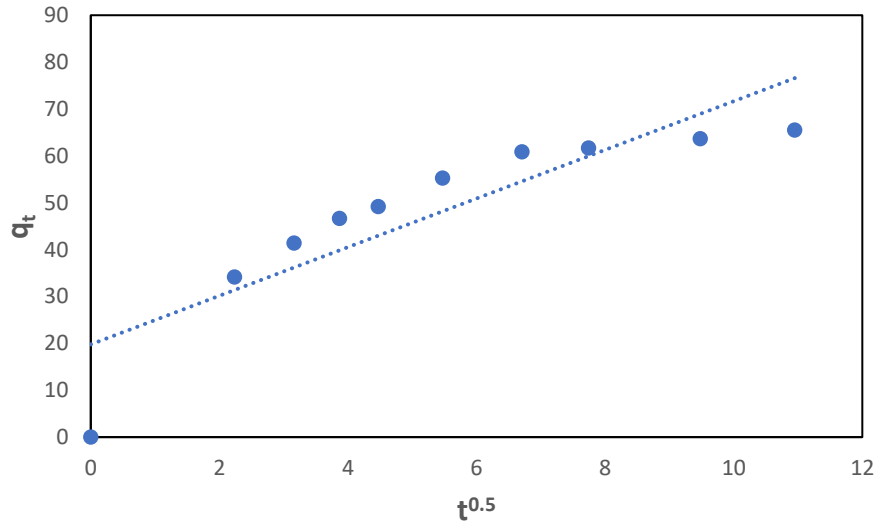
Şekil 7.13 Deneylerin sonucunda elde edilen yalancı 1. dereceden kinetik modellemesi



Şekil 7.14 Deneylerin sonucunda elde edilen yalancı 2. dereceden kinetik modellemesi



Şekil 7.15 Deneylerin sonucunda elde edilen Elovich kinetik modellemesi



Şekil 7.16 Deneylerin sonucunda elde edilen partikül içi difüzyon kinetik modellemesi

Çizelge 7.6'daki verilere bakıldığında korelasyon sayısının en yüksek olduğu ikinci dereceden kinetik modelin yapılan deneyler için en uygun model olduğu yorumlanabilir. Literatürde yapılan çalışmalar da bu kapsamda yapılan deneylerin genellikle ikinci dereceden yalancı kinetik modellemeye uyduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.6 Reaktif mavi 19'un adsorpsiyonu deneylerinde elde edilen verilerin kinetik sabitleri ve istatistiksel veriler

Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dk)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	σ
0.0371	37.41	0.9361	0.308
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	σ
0.0028	67.56	0.9971	0.03
Elovich Kinetik Modeli			
α (mg g ⁻¹ dk)	β (g mg ⁻¹)	R^2	σ
62.63	0.097	0.977	1.77
Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model			
k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-0.5})	C_i (mg g ⁻¹)	R^2	σ
5.1873	19.781	0.7845	10.15

Çizelge 7.6'daki verilerin açıklaması şöyledir:

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹),

k_1 : Yalancı 1. mertebe hız sabiti (dk⁻¹),

k_2 : Yalancı 2. mertebe hız sabiti (g mg⁻¹ dk⁻¹),

k_p : Parçacık içi dağılım hız sabiti (mg g⁻¹ dk^{-0.5}),

α : Adsorpsiyonun başlangıçtaki hızını gösteren Elovich sabiti (mg g⁻¹ dk⁻¹),

β : Adsorbanın kaplanan yüzeyinin boyutunu ifade eden Elovich sabiti (mg g⁻¹)

C : Adsorpsiyondaki tabaka kalınlığını gösteren sabitidir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda genellikle düşük yoğunluğu, geniş yüzey alanı, yüzey geçirgenliği ve yüksek yüzey enerjisi gibi farklı özelliklerinden dolayı içi boş nano malzemelere ilgi artmıştır. Bu çalışmada titanyum kaplı içi boş nano silika, sol-jel reaksiyon ve polistirenin sert şablon olarak kullanılması ile sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemenin, tekstil atık sularından reaktif mavi 19'un gideriminde kullanımı incelenmiştir.

Sentezlenen numuneler FT-IR, SEM ve TEM ile analiz edilmiştir. FT-IR analizlerinde içi boş nano silika ve titanyum kaplı içi boş nano silikaya özgü olan bağlar literatürde karşılaştırılmıştır ve içi boş nano silikada bulunan $1100-1000\text{ cm}^{-1}$, 800 ve 460 cm^{-1} bağlarının Si-O-Si bağları olduğu görülmüştür. Titanyum kaplı içi boş nano silikanın 950 cm^{-1} 'de Ti-O-Si ve 1450 cm^{-1} 'de Ti-O-Ti bağı oluşturduğu gözlenmiştir. SEM analizlerinde sentezlenen numunelerin $150-500\text{ nm}$ arasında boyutlarının değiştiği ve aglomera yapıda oldukları görülmüştür. Sentezlenen maddelerin yuvarlak ve yapısının düzgün olduğu görülmüştür. Numunelerin TEM analizlerinde içi boş nano silikanın $15-20\text{ nm}$ 'lik çeper kalınlığına sahip olduğu gözlenmiştir.

Box-Behnken deneysel tasarım metodu uygulanarak farklı pH (1, 2, 3), adsorban miktarı (0.05 g, 0.1 g ve 0.15 g) ve sıcaklık (25°C , 35°C , 45°C) parametrelerinin boyar madde adsorpsiyonu üzerine etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda; Box-Behnken tasarım metodunun, incelenen sistemde yüksek korelasyon değeri ve düşük standart sapma değeri vermesinden ve bunun yanı sıra tasarımın oluşturulması sırasında yapılması gereken deney sayısının az olması ile

maliyet ve zaman açısından da avantajlı bir metot olduğu görülmüştür. Box-Behnken tasarım metodu uygulaması sonucu elde edilen denklem aşağıda verilmiştir.

$$Y_{\text{reaktif mavi}} = 87.99 + 2.54 * A - 9.69 * B + 20.29 * C + 1.38 * A * B - 3.07 * A * C + 0.425 * B * C + 3.89 * A^2 - 7.66 * B^2 - 13.17 * C^2 \quad (8.1)$$

(A: Sıcaklık B: pH C: Adsorban miktarı)

Yapılan deneylerde reaktif mavi 19'un yüzdece en yüksek giderimi pH 2, 0.15 g adsorban miktarı ve 45°C sıcaklık koşullarında %98.72 olarak, yüzdece en düşük giderimi pH 3, 0.05 g adsorban miktarı ve 35°C sıcaklık koşullarında %35.16 olarak elde edildiği görülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinden elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermi incelenmiştir ve daha yüksek korelasyon katsayısı ($R^2=0.929$) ve düşük standart sapmayı ($\sigma = 0.0282$) veren modelin Langmuir izotermi olduğu tespit edilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_m) 142.857 mg/g olarak hesaplanmıştır. Yalancı 1. Derece Kinetik, Yalancı 2. Derece Kinetik, Elovich ve Partikül İçi Difüzyon Kinetiği modelleri olmak üzere 4 farklı adsorpsiyon kinetik modeli incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplanmıştır. İncelenen kinetik modelleri arasında en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2= 0.9971$) ve en düşük standart sapmayı ($\sigma=0.03$) veren Yalancı 2.Derece Kinetik modeli olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada titanyum kaplı içi boş nano silikanın reaktif mavi 19 gideriminde kullanılması verimli olarak görülmektedir.

Öneriler;

Bundan sonraki çalışmalarda;

- ✓ Üretilen malzemenin diğer tekstil boyaalarının gideriminde kullanılabilirliği,
- ✓ Üretilen titanyum kaplı içi boş nano silikanın ağır metal gibi diğer kirleticilerin gideriminde kullanımı,
- ✓ Üretilen malzemenin farklı gruplar ile modifikasyonu ile boyar madde gideriminde verimi,
- ✓ Üretilen titanyum kaplı içi boş nano silikanın toksik bir yapıda olmamasından dolayı ilaç taşınımı prosesinde kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Filipponi, L., ve Sutherland, D. (2012). "Nanotechnologies: Principles, applications, implications and hands-on activities: A compendium for educators: European Union", Directorate General for Research and Innovation, Brussels.
- [2] Horikoshi, S., ve Serpone, N. (2013). *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Singapore.
- [3] Macwan, D., Dave, P. N., Chaturvedi, S. (2011). "A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications", *Journal of Materials Science*, 46-(11): 3669-3686.
- [4] Bhushan, B., (2004). *Hand book of nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- [5] Ratner, M. ve Ratner, D., (2003). *Nanotechnology. A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, Upper Saddle River, New Jersey, USA.
- [6] Ryan, K. M., Mastroianni, A., Stancil, K.A., Liu, H.T., Alivisatos, A.P., (2006). "Electric-Field-Assisted Assembly of Perpendicularly Oriented Nanorod Superlattices", *Nano Lett.* 6:1479-1482.
- [7] Nalwa, H.S. (2002). *Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic, San Diego.
- [8] Pacifico, J., Jasieniak, J., Gomez, D.E., Mulvaney, P., (2006). "Tunable 3D arrays of quantum dots: synthesis and luminescence properties" *Small* 2: 199-203.
- [9] Kityk, I.V., Ebothé, J., Liu, Q., Sun, Z., Fang, J., (2006). "Drastic increase in the second-order optical susceptibilities for monodisperse In₂O₃ nanocrystals incorporated into PMMA matrices", *Nanotechnology* 17: 1871-1877.
- [10] Holister, P., Weener, J., Vas, C., & Harper, T. (2003). *Nanoparticles; technology white papers*, Cientifica.
- [11] Faraday, M., (1857). "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light" *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 147: 145-181.

- [12] Feynmann, R.P., (1959). "There's plenty of room at the bottom", Eng. Sci. 23: 22-36.
- [13] Drexler, E., (1986). Engines of creation, Anchor Books, New York.
- [14] Yıldırım, S., (2016). Production of Electrodeposited Ni Matrix Nanocomposite Coatings, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Cheng, J., Mallet, N., Baaziz, W., Ersen, O., Gombart, E., Alard, V., Majimel, J., Delville, M., Treguer-Delapierre, M. And Duguet, E. (2018), "Template-Directed Synthesis of Titania Nanocages with Four Tetrahedrally Arranged Open Windows", Chem. Eur. J. 24: 1 – 6.
- [16] Wang, X., Feng, J., Bai, Y., Zhang, Q., Yin, Y., (2016). "Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures", Chem. Rev., 116:10983-11060.
- [17] Kowalski, A., Vogel, M., Blankenship, R.M., (1984). US Patent 4427836.
- [18] Ren, N., Wang, B., Yang, B., Zhang, Y., Yang, W., Yue, Y.H., Gao, Z., Tang, Y., (2005). "General Method for the Fabrication of Hollow Microcapsules with Adjustable Shell Compositions", Chem. Mater. 17: 2582-2587.
- [19] Abdelaal, H.M.A., (2013). Facile Hydrothermal Fabrication Of Nano-Oxides hollow Spheres Using Monosaccharide As Sacrificial Templates, Doktora Tezi, Philipps Üniversitesi Kimya Bölümü, Marburg.
- [20] Lu, A. H., Schuth, F., (2006). "Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials", Adv. Mater., 18 (14): 1793–1805.
- [21] Lou, X. W., Archer, L. A., Yang, Z. C., (2008). "Hollow Micro-/ Nanostructures: Synthesis and Applications", Adv. Mater., 20 (21), 3987–4019.
- [22] Prieto, G., Tüysüz, H., Duyckaerts, N., Knossalla, J., Wang, G-H., & Schüth, F., (2016). "Hollow Nano- and Microstructures as Catalysts", Chem. Rev., 116 (22): 14056–14119.
- [23] Lou, X. W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J.Y., Archer L.A., (2006). "Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity", Adv. Mater., 18: 2325-2329.
- [24] Önen M. K., (2013). Biyomateryal Kullanılarak Mikro Boyutlu Partikül Sentezi, Partiküllerin Yapısı Ve Spektroskopik Özelliklerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [25] Lou, X.W., Archer, L.A. & Yang, Z., (2008). "Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications", Adv. Mater., 20: 3987–4019.
- [26] Kadioğlu, S., (2016). Metal Bezeli Silika Partiküllerinin Yarı-Biyosentezle Üretimi, Yapısal Analizi Ve (Antibakteriyel Ve Fotokatalitik) Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [27] Karahasanoğlu, M. D., (2015). Synthesis And Characterization Of Organic-Inorganic Hybrid Materials, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [28] Heinz, Ö., (2013). Polymer-Filler İnteractions İn Polyether Based Thermoplastic Polyurethane/Silica Nanocomposites, Doktora Tezi, Sabancı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Şahin, M., (2017). Aspergillus Sp Tk4 Kullanılarak Titanyum Dioksit (TiO₂) Nanopartikülünün Biyosentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [30] Başalan, E., (2017). Magnetron Saçtırma Ve Elektrokimyasal Anotlama Teknikleri İle Elde Edilen TiO₂ Nanoyapıların Üretimi, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [31] Avcioglu, C., (2014). Püskürtmeli Kurutma Yöntemi İle Pva Katkılı TiO₂ Tozlarının Granülasyonu Ve Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] Çalışkan, Ö., (2015). Adsorption Behavior Of Terephthalic Acid On Tio2 Nano Particles And SiO₂/TiO₂ Nano Composites Synthesized By Thermal Hydrolysis Method, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [33] Aksoy, Ö., (2012). Sulu çözeltiden bazı boyarmaddelerin ve bakır metalinin uzaklaştırılmasında yeni bir adsorplayıcı olarak nar posasının değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [34] Gökara, G., (2013). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fizikokimya Anabilim Dalı, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [35] Zeytuncu, B., (2014). Elektrosinning Tekniği Ve UV Işımasının Eşzamanlı Olarak Uygulanması İle Nanofiber Membranların Hazırlanması Ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] Tasmmakıran, A. F., (2010). Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması Ve Boyaların Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [37] Hender, B., (2018). Poli(Etilen Glikol Dimetakrilat-N-Vinil İmidazol) [Poli(Egdma-Vım)] Kürelerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow Ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [38] Yıldırım, İ., (2018). Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Doğal Ve H₂SO₄ İle Modifiye Edilmiş Meşe Talaşının Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane.
- [39] Gupta, V. K., Suhas, D., (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal –A review", Journal of Environmental Management, 90: 2313–2342.

- [40] Karanfil, E., (2017). Sulu Çözeltilerden Meyve Posası İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] Wiśniewska, M., Wawrzekiewicz, M., Polska-Adach, E., Fijałkowska G. & Goncharuk O., (2018). "Nanosized silica–titanium oxide as a potential adsorbent for C.I. Acid Yellow 219 dye removal from textile baths and wastewaters", *Applied Nanoscience*, 8 (4): 867–876.
- [42] Gorsd M.N., Pizzio L.R. & Blanco M.N., (2015). "Synthesis and Characterization of Hollow Silica Spheres", *Procedia Materials Science*, 8: 567-576.
- [43] Sandberg, L.I.C., Gao, T., Jelle, B.P., & Gustavsen, A., (2013). "Synthesis of Hollow Silica Nanospheres by Sacrificial Polystyrene Templates for Thermal Insulation Applications", *Advances in Materials Science and Engineering*, 483651.
- [44] Kim, C., Kim, S., Oh, W.K., Choi, M., & Jang J., (2012). "Efficient intracellular delivery of camptothecin by silica/titania hollow nanoparticles", *Pub-Med Chemistry* 16, 18(16): 4902-4908.
- [45] Mahmoodi, N.M., & Najafi, F., (2012). "Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid", *Microporous and Mesoporous Materials*, 156: 153-160.
- [46] Oh, W-K., Choi, M., Jang, J., (2010). "Cellular Uptake, Cytotoxicity, and Innate Immune Response of Silica- Titania Hollow Nanoparticles Based on Size and Surface Functionality", *ACS Nano*, 4 (9): 5301-5313.
- [47] Wang, Y., Wang, G., Wang, H., Liang, C., Chai, W., & Zhang, L., (2010). "Chemical-Template Synthesis of Micro/Nanoscale Magnesium Silicate Hollow Spheres for Waste-Water Treatment", *Chem. Eur. J.*, 16: 3497 – 3503.
- [48] Messina, P.V., & Schulz, P.C., (2006). "Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 305–320.
- [49] Zou, H., Wu, S., Ran, Q., Shen, J., (2008). "A Simple and Low-Cost Method for the Preparation of Monodisperse Hollow Silica Spheres", *J. Phys. Chem. C.*, 112: 11623–11629.
- [50] Laohasurayotin, K., Viboonratanasri, D., (2013) "Preparation and characterization of titania-entrapped silica hollow particles: effective dye removal and evidence of selectivity", *Chem. Phys.*, 15, 9626-9635.
- [51] Wang, J.-X., Wen, L.-X., Wang, Z.-H., Chen, J.-F., (2006) "Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects", *Materials Chemistry and Physics*, 96: 90-97.
- [52] Yoon, C.-M., Noh, J., Jang, Y., Jang, J., (2017) "Fabrication of a silica/titania hollow nanorod and its electroresponsive activity", *RSC Adv.*, 7: 19754-19763.

- [53] Li, Y., Kim, S.-J., (2005) "Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability", J. Phys. Chem. B, 109: 12309-12315.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ali PERK
Doğum Tarihi ve Yeri :19.09.1992 / Küçükçekmece
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aliperk92@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Maltepe Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-2016	MPolimer	Teknik Satış Danışmanı

YAYINLAR

Bildiri

1. Perk, A., Yılmaz E., (2018) "Removal of Reactive Blue 19 From Aqueous Solution Hollow Nano Silica Coated With TiO_2 " International Conference on Recent Advance Science, Technology & Engineering (ICRASTE), 20-21 Ekim 2018, İstanbul.

