

**SUBKRİTİK SU ORTAMINDA NANO-METAL OKSİT
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ; OKSİDASYONDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA RAT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
ARALIK-2018**

**SUBKRİTİK SU ORTAMINDA NANO-METAL OKSİT
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ; OKSİDASYONDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA RAT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

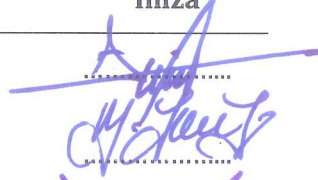
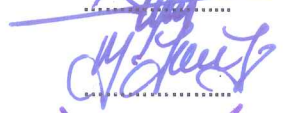
**NANOTEKNOLOJİ ve İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. A. Murat GİZİR**

**MERSİN
ARALIK - 2018**

ONAY

Mustafa RAT tarafından Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR danışmanlığında hazırlanan "Subkritik Su Ortamında Nano-Metal Oksit Katalizörlerin Sentezi; Oksidasyonda Kullanımı" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 19.12.2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. A. Murat GİZİR	
Üye	Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KÜÇÜKKARA	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28../12../2018 tarih ve 2018.52../12.53 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



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

ETİK BEYAN

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

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

beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

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

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

19 /December/ 2018



Mustafa RAT

ÖZET

SUBKRİTİK SU ORTAMINDA NANO-METAL OKSİT KATALİZÖRLERİN SENTEZİ; OKSİDASYONDA KULLANIMI

Tekstil sektöründe 700.000 tondan fazla boya ürünü kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde, boyama işleminden sonra boyanın % 10-15'i atık sularda deşarj edilmektedir. Boyaların çok düşük konsantrasyonlarda olması bile suyun kimyasal ve biyolojik özelliklerini ciddi anlamda değiştirebilirler. Ayrıca bu boyaların sudaki çözünürlüğü yüksek olduğundan klasik yöntemlerle sulardan uzaklaştırılması da oldukça zordur. Antrakinin reaktif boyalar, azo boyalardan sonra gelen ikinci en önemli reaktif boya grubudur. Bunlar $=C=C$ ve $=C=O$ kromofor gruplarına sahiptir. Antrakinin reaktif boyalar, yapısında bulunan bu aromatik gruplar nedeniyle oldukça stabil bir yapıya sahiptir. Bu çalışmada, antrakinin ve antrakinin bazı boyaların subkritik su oksidasyon yöntemi ile parçalanması incelenmiştir. Yapılan çalışmada bir antrakinin türevi olan Sodyum Antrakinin 2-Sülfonat, model kirletici madde olarak seçilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada sıcaklık, deney süresi ve oksidant olarak kullanılan H_2O_2 'nin konsantrasyonu bozunma sürecinin değişkenleri olarak belirlenmiştir. Her bir sistem değişkeninin ve bunların sinerjik etkilerinin belirlenmesi amacıyla istatistiksel modelleme tekniği olan Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır. Her deneyin sonunda, model kirleticinin oksidasyon yüzdesini belirlemek için Toplam Organik Karbon (TOK) ve Yüksek Basıncı Sıvı Kromatografisi (HPLC) analizleri yapılmıştır. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntem ile seryum oksit nano katalizör sentezlenerek oksidasyon deneylerinde kullanılmıştır. Sentezlenen seryum oksit katalizörünün karakterizasyon analizleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin tanecik büyüklüğünün 25-60 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, sentezlenen seryum oksit nano katalizörlerin Sodyum Antrakinin 2-Sülfonat'ın bozunması üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde maksimum TOK giderim yüzdesi deneylerde % 77,80 olarak belirlenmiştir. Katalizör kullanılan deneylerde ise TOK giderim yüzdesinin azaldığı belirlenmiştir. Deneyler neticesinde nano seryum oksidin kullanımının Sodyum Antrakinin 2-Sülfonat'ın bozunmasına negatif etki gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Boyaları, Antrakinin, Sodyum Antrakinin 2-Sülfonat, Subkritik su oksidasyonu, Seryum oksit nano katalizör.

Danışman: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NANO-METAL OXIDE CATALYSTS IN SUBCRITICAL WATER ENVIRONMENT; USAGE IN OXIDATION

More than 700.000 tones of dye products are currently used in the textile industry. After treatment with dye of the textile products, an amount of 10-15% of the residual dye is discharged with waste water. These substances could seriously effect the chemical and biological characteristics of the water even at very low amounts. Moreover, it is so difficult to remove these dye substances from the polluted water due to their high water solubility features. The anthraquinone reactive dyes are the most reactive substances after the azo dyes. They contain the $=C=C$ and $=C=O$ chromophore groups. The anthraquinone dyes possess considerably stable structure because of these aromatic groups that exist in their structure. In this study, the degradation of anthraquinone and anthraquinone-based dyes via subcritical water oxidation method was examined. In the current investigation, the Sodium Anthraquinone 2-Sulphonate with anthraquinone derivative was selected as a model contaminant. Temperature, duration of experiment and the concentration of H_2O_2 were determined as variables for the degradation process. The surface-response methodology method was used to detect the each system variable and their synergistic effect. Total organic carbon (TOC) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) methods were used to assess percentage of oxidation of the model contaminant at the end of each experiment. Furthermore, in the context of this thesis study cerium oxide nano catalysts were synthesized by means of hydrothermal method and used in the oxidation experiments. The characterization analyses of cerium oxide nano catalysts were performed using Transmission Scanning Microscopy (SEM). These catalysts exhibited an average particle size of between 25-60 nm. Besides, the effect of cerium oxide nano catalyst on the Sodium Anthraquinone 2-Sulphonate was also investigated. The maximum percentage of removal efficiency was found to be 77.80% in catalyst free environment. While it was found to be decreased for catalyst used environments, which shows the negative effect of the catalyst. As a conclusion, it can be stated that the use of nano cerium oxide as catalyst exhibits a negative impact on the degradation of Sodium Anthraquinone 2-Sulphonate.

Keywords: Textile dyes, Anthraquinone, Sodium Anthraquinone 2-Sulphonate, Subcritical water oxidation, Cerium oxide nanocatalyst.

Advisor: Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR, Mersin University, Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarımda değerli katkılarını benden esirgemeyen, bilgi ve becerileriyle beni yönlendiren, her konuda göstermiş olduğu sabır ve anlayışlarıyla bana destek olan tez danışmanım sayın Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR'e,

Tez çalışmasındaki değerli katkılardan dolayı sayın Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN'e ve sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim KÜÇÜKKARA'ya,

Tezimin başından sonuna kadar bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, çalışmalarına değerli katkılarda bulunan sayın Araştırma Görevlisi Dr. Özkan GÖRMEZ'e,

Tez çalışmalarımı izleyen ve çalışmalarım ile ilgili bilgi ve önerilerde bulunan sayın Öğretim Görevlisi Dr. Erdal YABALAK'a,

2015-TP2-1058 proje numaralı yüksek lisans tez çalışmamı maddi destek sağlayan Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Boyar Maddeler	3
2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.1.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	3
2.1.1.2. Kimyasal Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	4
2.1.1.3. Uygulama Alanlarına Göre Boyar Maddeler	4
2.2. Tekstil Endüstrisi	5
2.2.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış	5
2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Suları	6
2.3. Atık Sularda Yüksek Konsantrasyondaki Kirliliklerin Giderilmesi	7
2.3.1. Fiziksel Yöntemler	7
2.3.2. Biyolojik Yöntemler	7
2.3.3. Kimyasal Yöntemler	7
2.3.3.1. Subkritik Su Oksidasyonu	8
2.4. Yanıt Yüzey Yöntemleri	10
2.4.1. Box-Behnken Tasarımı	10
2.5. Nanoteknoloji Tanımı ve Tarihçesi	12
2.5.1. Nano Yapıların Özellikleri	13
2.5.2. Nano Malzeme Sentezi	14
2.6. Seryum Oksit	15
2.6.1. Seryum Oksidin Yapısal Özellikleri	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. Kullanılan Kimyasallar	18
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
3.3. Uygulanan Yöntem	23
3.3.1. Subkritik Su Oksidasyonu İle Kirlilik Giderimi	23
3.3.2. Nano Katalizör Eldesi	23
3.4. Karakterizasyon Analizleri	24
3.4.1. Toplam Organik Karbon	24
3.4.2. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	24
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskopu	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1. Subkritik Su Oksidasyonu İle Yapılan Çalışmalar ve TOK Değerlendirmeleri	25
4.2. Subkritik Su Oksidasyonu İle Yapılan Çalışmalar ve HPLC Değerlendirmeleri	31
4.3. Subkritik Su Oksidasyonu İle Nano Katalizör Eldesi ve SEM Değerlendirmeleri	33
4.4. Subkritik Su Oksidasyonu İle Nano Katalizör Varlığında Yapılan Çalışmalar ve TOK Değerlendirmeleri	36
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39

	Sayfa
ÖZGEÇMİŞ	43



TABLÖLER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Kromofor grupları ve yapıları	3
Tablo 2.2. Uygulama alanlarına göre boyar maddeler	4
Tablo 2.3. Tekstil atık sularında ortaya çıkan kirletici miktarları	6
Tablo 2.4. Referans kirliliklerin farklı oksidant varlığında maksimum TOK değerleri	9
Tablo 2.5. Parametrelere dayalı tasarımlar için bazı deneysel matrisler üç düzeyde incelenmiştir: (a) iki parametre için üç seviyeli faktöriyel tasarım ve (b) üç parametre matrisi için Box-Behnken tasarımı	11
Tablo 2.6. Nano ölçekli teknolojiler ile makro ölçekli teknolojilerin karşılaştırılması	13
Tablo 2.7. Saf ve stokiometrik seryum oksidin çeşitli parametreleri	17
Tablo 3.1. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri	18
Tablo 3.2. Hidrojen Peroksit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	18
Tablo 4.1. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında H ₂ O ₂ ile yapılan oksidasyon deneyleri ve % TOK giderim sonuçları	25
Tablo 4.2. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında H ₂ O ₂ ile yapılan oksidasyon deneyleri ve % TOK giderim sonuçları ANOVA-1 testi	26
Tablo 4.3. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında H ₂ O ₂ ile yapılan oksidasyon deneyleri ve % TOK giderim sonuçları ANOVA-2 testi	27
Tablo 4.4. Seryum oksit katalizör varlığında % TOK giderim değerleri	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Üç seviyeli deneysel tasarım: (a) iki parametrelili faktöryel (b) üç parametrelili faktöryel (c) Box-Behnken faktöryel tasarımının üç parametre için optimizasyonu	10
Şekil 2.2. Nano seryum oksidin fiziksel görünümü	16
Şekil 2.3. Seryum oksidin stokiyometrik görüntüsü	16
Şekil 3.1. Sodyum Antrakınon 2-Sülfonat'ın molekül yapısı	18
Şekil 3.2. Subkritik su oksidasyon deneylerinde kullanılan reaktör sistemi	20
Şekil 3.3. Isıtıcı	21
Şekil 3.4. Toplam Organik Karbon ölçümünde kullanılan mineralizatör	21
Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu	22
Şekil 4.1. Subkritik ortamda oksidant derişimi 60 mM'de sabit tutulduğunda TOK giderimine sıcaklık ve zaman değişkenlerinin etkisi	28
Şekil 4.2. Subkritik ortamda zaman 60 dk olarak sabit tutulduğunda TOK giderimine sıcaklık ve oksidant derişimi (H ₂ O ₂) değişkenlerinin etkisi	29
Şekil 4.3. Subkritik ortamda sıcaklık 373 K olarak sabit tutulduğunda TOK giderimine oksidant derişimi (H ₂ O ₂) ve zaman değişkenlerinin etkisi	30
Şekil 4.4. Subkritik su ortamında H ₂ O ₂ ile yapılan oksidasyon deneylerinde elde edilen % TOK deneysel değerler ile % TOK teorik değerlerin uyumu	31
Şekil 4.5. Sodyum Antrakınon 2-Sülfonat'ın HPLC kromatogramı.	32
Şekil 4.6. Sodyum Antrakınon 2-Sülfonat'ın kalibrasyon grafiğı.	32
Şekil 4.7. H ₂ O ₂ ve Sodyum Antrakınon 2-Sülfonat içeren çözeltinin oksidasyon sonrası HPLC kromatogramı.	33
Şekil 4.8. Seryum oksidin SEM görüntüsü	34
Şekil 4.9. Seryum oksidin Taramalı Elektron Mikroskopunda boyut görüntüsü	34
Şekil 4.10. Seryum oksit nano katalizör malzemenin EDS kromatogramı	35
Şekil 4.11. Serum oksit nano katalizör numunesinin yüzde olarak atom ve ağırlık verileri	35

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
TOK	Toplam Organik Karbon
CYM	Cevap Yüzey Metodu
CWAO	Katalitik Islak Hava Oksidasyonu
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
ÇKM	Çöken Katı Madde
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılımı X Işını Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Yüksek konsantrasyondaki kirliliklerin giderilmesi amacıyla kullanılan kimyasalların farklı bir kirliliğe yol açması ve uygulanan proseslerin fazlaca maliyetli olması bunların yerine kullanılabilecek yeni yöntemlerin ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Organik kirleticilerin arıtılması, yok edilmesi ve zararsız organik bileşiklere dönüştürülmesi için kullanılan bu yeni yöntemlere ileri oksidasyon teknikleri denilmektedir. Bu yöntemlere ıslak hava oksidasyonu, subkritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, fenton reaksiyonu ve UV ışınının kullanıldığı oksidasyon yöntemleri örnek olarak verilebilir [1].

Islak hava oksidasyonu termokimyasal bir süreçtir. Reaksiyon koşullarından yüksek sıcaklık ve basınç ortamda hidroksil radikali ve aktif oksijen türlerinin oluşmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ile oksidasyon oranı artar ve organik bileşikler karbondioksit ve suya dönüşür. Yüksek basınç ile sıcaklığın etkisiyle buhar haline dönüşen suyun sıvı halde kalması sağlanır. Ayrıca yüksek basınç çözünmüş oksijen miktarını artırarak oksidasyon oranının artmasını sağlar. Suda çözünen oksijenle birlikte suyun kendisi de organik kirleticilerle tepkimeye girerek bu zararlı organik bileşiklerin parçalanmasını kolaylaştırır [2].

Atık sulardaki organik kirleticilerin oksidasyonunda kullanılan diğer bir alternatif ise katalizörün de kullanıldığı katalitik ıslak hava oksidasyonudur. Katalizörün kullanımıyla, önemli ölçüde daha düşük bir sıcaklık ve basınçta, yüksek dönüşümle oksidasyon sağlanır. Sudaki organik atıkların katalitik ıslak hava oksidasyonu (CWAÖ) su kalitesini iyileştirmek için umut verici ve çevre dostu bir yöntemdir [3].

Katalitik ıslak hava oksidasyonu, orta düzeydeki konsantrasyonlarda biyodegrade olmayan toksik organik bileşiklerin zararlarını ortadan kaldırmak veya azaltmak için teknolojik ve ekonomik olan alternatif bir yöntemdir. Bu teknikleri uygulayarak yapılan çalışmalardan farklı sıcaklık, basınç, katalizör koşullarında, kirletici derişimine bağlı olarak en iyi verimin sağlanabildiği en uygun koşullar tespit edilmektedir [4].

Nanoteknolojinin hayatımıza girmesi, yeni enerji kaynaklarının keşfine, sağlık alanında alternatif yöntem ve uygulamalara, çevrenin daha etkili ve temiz olmasına, teknolojinin daha hızlı büyümesine, savunma alanında yeni gelişmelere, tekstil alanında akıllı giysiler üretilip kullanılmasına olanak sağlayacaktır. Bir maddenin büyüklüğünün nanometre boyutunda olması fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olacaktır. Nano yapıdaki katalizörler daha büyük yüzey alanına ve daha düzgün gözenek dağılımına sahiptirler. Ayrıca uzun süre kullanım olanakları nedeniyle daha ekonomiktirler. Aktivitelerinin yüksek olması nedeniyle daha az kullanılarak daha fazla parçalama işlemi gerçekleştirebilirler [5].

Ticari olarak en çok kullanılan boya türü olan azo boyalar tekstil atıklarının % 60-70'inde bulunmaktadır. Azo boyalar klasik yöntemlerle arıtılmaları oldukça zordur. Basit kullanıma sahip olması, enerji maliyetlerinin düşük olması ve parlak renkleri nedeni ile azo boyalar sanayide fazlaca kullanılmaktadır. Düşük yoğunlukta bile suyun karakteristik özelliğini değiştirir ve çözünürlüğünü düşürürler. Foto sentetik aktiviteyi büyük oranda düşürürler, ışığın su ortamında girişimini azaltırlar ve yapılarında bulunan kloridler, metaller ve aromatik yapılar sebebiyle su ortamındaki yaşama olumsuz etki gösterirler. Aromatik halka yapılarına sahip olmaları nedeniyle antrakinon temelli boyalar degradasyona çok fazla dirençli boya grupları içerisinde yer almaktadırlar. Antrakinon temelli boyalar endüstride en fazla kullanılan boya türleri içerisinde yer almaktadır. Antrakinon temelli boyalar başta tekstil olmak üzere sanayide yaygın olarak kullanılan ve arıtılması normal şartlarda çok zor olan atık maddeler oluşturmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında zararlı organik maddelerin oksidasyonu için kullanılan subkritik su oksidasyon metodu ile Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Oksidant olarak H_2O_2 'nin kullanıldığı çalışmada, oksidant konsantrasyonu, deney süresi ve deney sıcaklığı gibi deneysel parametrelerin Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın oksidasyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Oksidasyon işlemi sonrası hedef kirleticinin parçalanma miktarları Toplam Organik Karbon (TOK) ve Yüksek Basıncı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ölçümleriyle belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında ayrıca nano seryum oksit sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu nano seryum oksidin, Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın oksidasyonu üzerine etkileride yapılan deneysel çalışmalarla ortaya konmuştur. Tüm bu oksidasyon çalışmalarının modellenmesi için Cevap Yüzey Metodu (CYM) kullanılmış ve Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın oksidasyonuna ait bir eşitlik türetilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Boyar Maddeler

Bir maddeye kalıcı olarak renk veren, maddenin yüzeyini dış etkilere koruyan, aynı zamanda görünüm açısından farklılık kazandıran maddelere boyar maddeler denir. Boyar maddeler, bitkilerden ve hayvanlardan doğal yollardan veya sentetik yollardan da elde edilebilmektedir. Boyar maddeler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyar maddeler yapılarında renk özelliğini sağlayan kromofor gruplar barındırır [6]. Kromofor grupları ve yapıları Tablo 2.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Kromofor grupları ve yapıları [7].

Kimyasal Yapı	İçerdiği Bağlar
Azo grubu	-N=N-
Nitro grubu	-NO ₂
Karbonil grubu	=C=O
Metin grubu	-CH=
Karbon-Azot grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt grubu	=C=S ve ≡C-S-S-
Etilen grubu	=C=C=
Nitrozo grubu	=N-OH veya -NO

Boyar maddeler kromojen grupların oksokrom gruplara bağlanmasıyla oluşur. Boyanın renginden ve modifiye gruplara tutunmasından oksokromlar sorumludur. Oksokromlar sistemde enerji değişimine sebep olur ve kromofor grubun rengi oluşarak koyulaşır [8].

2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine, kimyasal özelliklerine ve uygulama alanlarına göre boyar maddeler olmak üzere üç başlıkta sınıflandırılabilir.

2.1.1.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

En az bir adet tuz oluşturabilen grup taşıyan boyar maddelere suda çözünebilir boyar maddeler denir. Suda çözünen boyar maddeler tuz oluşturabilir grup karakteristiklerine göre

katyonik, anyonik ve noniyonik boyar maddeler olarak üçe ayrılır. Suda çözünmeyen boyar maddeler ise geçici çözünürlüğü olan, substratta çözünebilen, organik çözücülerde çözünebilen, polikondenzasyon özellik gösteren, elyaf içinde oluşturulan ve pigment boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir [9].

2.1.1.2. Kimyasal Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Kimyasal özelliklerine göre boyar maddeler temel molekül yapısı esas alınarak veya kromojen ve kromofor yapıları esas alınarak sınıflandırılabilir. Kimyasal özelliklerine göre boyar maddeler; azo, nitro, nitrozo, polimetin, arilmetin, aza annulen, karbonil ve kükürt boyar maddeleri olmak üzere yedi grupta incelenebilir [10].

2.1.1.3. Uygulama Alanlarına Göre Boyar Maddeler

Uygulama alanlarına göre boyar maddeler Tablo 2.2'de belirtilen 11 başlıkta sınıflandırılabilir [11-13].

Tablo 2.2. Uygulama alanlarına göre boyar maddeler [11-13].

Sınıf	Ana bileşen	Uygulanan yöntem	Kimyasal yapıları
Asit boyar maddeler (naftolsarı)	Naylon, yün, ipek, kâğıt, mürekkepler ve deri	Nötr ve asidik boya banyoları	Azo, azin, ksantentrifenilmetan, nitro ve nitroso
Azoik bileşenler	Pamuk, yapay ipek ve polyester	Birleştirici bileşen ve bir stabilize diazonyum tuzu çözeltisi	Azo
Bazik boyar maddeler (Metilen mavisi)	Kâğıt, polyester, poliakrilonitril, modifiye naylon, ve mürekkepler	Asidik boya banyoları (HCl veya $ZnCl_2$)	Siyanin, azo, azin, hemicyanine, oksazin, difenilmetan, triarilmetan, ksanten, akridin,
Direct	Pamuk, yapay ipek, kâğıt, deri ve naylon	Alkali banyolar ve elektrolit	Azo, ftalosiyenin, stilben ve oksazin

Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Sulu dispersiyonlar yüksek sıcaklık / basınç	Azo, antrakinon, stilil, nitro ve benzodifuranon
Floresan Parlaticılar	Sabun, deterjan, tüm lifler, yağlar, boyalar ve plastikler	Çözüldürden, dispersiyon veya süspansiyon	Stilben, pirazoller, kumarin ve naftalimidler
Mordant boyar	Yün, ipek ve naylon	Renkli metal kompleksler veren bir ligand içerirler.	Azo, antrakinon, karotenoid ve triarilmetan
Organik Pigment (Aromatik, aminler ve fenoller)	Saç, kürk ve pamuk	Kolloidal bir bileşik veya organik bir boya beraberinde çöktürülerek sağlanır.	Anilin siyahı ve belirsiz yapılar
Solvent	Plastik, benzin, vernikler, cilalar, mürekkepler, yağlar ve mumlar	Alt katmandaki çözünme	Azo, trifenilmetan, antrakinon ve ftalosiyenin
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Boya üzerindeki reaktif bölge ile reaksiyona girer. Bağlamak için fiber üzerinde fonksiyonel grupla kovalent olarak etkilenir.	Azo, antrakinon, ftalosiyenin, formazan, oksazin ve bazık
Sülfür	Pamuk ve yapay ipek	Aromatik alt tabaka Sodyum sülfür ve yeniden oksitlenmiş çözünmeyen kükürt içeren lifli ürünler	Belirsiz yapılar

2.2. Tekstil Endüstrisi

2.2.1. Tekstil Endüstrisine Genel Bakış

Tekstil endüstrisinde doğal ve sentetik elyaf kullanılarak oluşturulan iplikler, çeşitli üretim işlemlerinden geçerek nihai ürüne dönüştürülürler. Ürün oluşturma sürecinden örme, dokuma gibi farklı üretim teknikleri kullanılır [14]. Doğal elyaflar; pamuk, yün, keten, ipek ve mohair olarak sınıflandırılabilir. Sentetik elyaflar ise kazein, reyon, ester, asetat selüloz, polyester, naylon vinil ve akrilik olarak sınıflandırılabilir bilinmektedir [15]. Tekstil sanayisi dünyada üretilen enerjinin %10'unu kullanmaktadır. Gıda sanayisinden sonra ikinci büyük endüstridir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler sonucunda oluşan toksik atıklar çevreye sızarak, sular içerisine karışmaktadır [16].

2.2.2. Tekstil Endüstrisi Atık Suları

Yıllık üretim miktarı açısından önemli bir yere sahip olan tekstil endüstrisi, üretim sonrası ortaya çıkan atık su miktarı nedeniyle büyük problemlere sebep olmaktadır [17].

Tekstil endüstrisinde üretim sonrası ortaya çıkan atık sularda bulunan kirleticiler Tablo 2.3.'de görülmektedir [7].

Tablo 2.3. Tekstil atık sularında ortaya çıkan kirletici miktarları [7].

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMI	BOİ mg/l	TOK mg/l	AKM mg/l	ÇKM mg/l	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazık	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

Tekstil atık sularında Tablo 2.3'de belirtildiği üzere BOİ (Biyolojik oksijen miktarı), KOİ (Kimyasal oksijen miktarı), pH, TOK (Toplam Organik Karbon) , AKM (Askıda katı madde) gibi parametreler görülmektedir. Kullanılan boya çeşidine, çözelti ve yardımcı kimyasallara göre bu kirleticilerin miktarları farklılık gösterir [7].

Bir boyama işleminde ne kadar çok farklı kimyasal kullanılır ise atık su bileşimi de bir o kadar karmaşık bir hale gelir. Atık su kirliliğinin kontrolü ve arıtımı alternatif teknolojilerin kullanımıyla çözülebilir. Bununla birlikte atık sular arıtıldıktan sonra endüstride tekrar kullanılabilir [18].

2.3. Atık Sularda Yüksek Konsantrasyondaki Kirliliklerin Giderilmesi

2.3.1. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel arıtma yöntemleri adsorpsiyon, filtrasyon, koagülasyon ve iyon değiştirme yöntemlerini içermektedir. Atık su içerisinde çözünmüş halde bulunan, maddeye ait molekül, iyon veya atomların katı bir maddenin yüzeyine tutunmasıyla sağlanan arıtım işlemine adsorpsiyon denir. Filtrasyon yönteminde ise atık su membran filtreden sürekli olarak geçirilerek atık su giderimi sağlanmaktadır. Koagülasyon yöntemi arıtım sonrasında çamur oluşumuna neden olmaktadır. Atık suda kirlilik giderimi için $FeCl_3$ ve $CaCl_2$ kullanılır. Atık suda anyonik ve katyonik boyaların uzaklaştırıldığı arıtım sistemlerine iyon değiştirme yöntemi denir. Bu yöntemde renk giderimini sağlamak için atık su, iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir [13,19,20].

Atık su içerisinde yüzer halde veya askıda bulunan veya yüzer madde ile birlikte kendiliğinden dibe çökerek katı bir çökelti oluşturan maddelerin oluşturdukları kirliliği gidermek amacıyla fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Fiziksel yöntem ile bu giderimi yapabilmek için çeşitli aparat ve ekipmanlar kullanılmaktadır.

2.3.2. Biyolojik Yöntemler

Atık sulardaki renk içeren kirlilikler temel olarak biyolojik yöntemlerle arıtılmaktadır. Arıtma yöntemlerinde, biyolojik yöntemler en ideal yöntemler olarak nitelendirilmektedir. Bunun sebebi fiziksel ve kimyasal yöntemlerdeki gibi çamur oluşmamasının yanı sıra biyolojik yöntemlerde çevresel açıdan zararlı yan ürünlerin olmaması bu yöntemi kullanıma uygun kılar. Biyolojik arıtım yöntemleri biyosorpsiyon, aerobik ve anaerobik olmak üzere üç grupta incelenir [21].

2.3.3. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerde temel prensip, atık su içerisinde askıda kalan veya çözünmüş halde bulunan maddelerin sıvı dibine çöktürülmesini veya sıvı içerisinde ayrıştırılarak uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Koagülasyon, kimyasal yöntemler içerisinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Koagülantın atık suya ilave edilmesiyle uygun pH'da ve uygun bir hızda karıştırma prosesi uygulanarak atık suda çökme sağlanmaktadır. Koagülasyon yönteminde çökme veya uzaklaştırmayı sağlamak amacıyla genellikle demir tuzları kullanılır. Tekstil atık sularında bu yöntem ile % 40-60 renk giderimi, % 40-70 KOİ giderimi sağlanabilmektedir. Bu

yöntemden farklı olarak uygulanan kimyasal yöntemler ozanlama, oksidasyon, flokülasyon, indirgeme ve elektroliz olarak sınıflandırılabilir [22, 23].

2.3.3.1. Subkritik Su Oksidasyonu

Yüksek sıcaklık ve basınçta sulu fazda gerçekleşen oksidasyon işlemine subkritik su oksidasyonu denir. Subkritik su oksidasyonunda kirliliğe neden olana organik bileşikler, oksidasyon işlemi sonunda CO₂ ve H₂O gibi zararsız bileşiklere dönüşürler. Subkritik su oksidasyon yönteminde oksitleyici ajanlar kullanılabilir. Oksitleyici ajanlara hava ve saf oksijenin yanı sıra hidrojen peroksit, potasyum permanganat, klor oksit örnek olarak verilebilir. Subkritik su oksidasyon yönteminde su içerisindeki oksijenin çözünürlüğü artar ve oksidasyon işlemi gerçekleşmiş olur. Oksidasyon işlemi sonunda, organik bileşikler yükseltgenmiş olarak zararsız son ürünlere dönüşürler [24].

Tekstil atık sularının ve içme sularının arıtımında ileri oksidasyon proses teknikleri kullanımı yaygınlaşmakta ve bununla ilgili literatürde bir çok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda oksidant kaynağı olarak genellikle hidrojen peroksit tercih edilmektedir. Hidrojen peroksit tüm organik bileşiklerin parçalanmasında etkili olup, oda koşullarında O₂ ve H₂O'ya ayrışabilen zararsız bir oksidasyon maddesidir [25].

Hidrojen peroksit, oksidasyon işleminde reaktif hidroksil radikalleri (•OH) üreterek atık suların içerisindeki organik kirleticilerin çoğunu etkin bir şekilde parçalayabilmektedir [26].

Subkritik su şartlarında ısı etkisiyle hidrojen peroksidin ayrıştığı esnada hidroksil radikalleri oluşur. Hidroksil radikallerinin oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir [27].



İleri oksidasyon tekniklerinin birçok uygulaması endüstride atık suların arıtılmasında son zamanlar da yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık suların arıtılmasında uygulanan başlıca yöntemler;

- Ozonlama
- Fenton oksidasyonu
- Ultrasonik oksidasyon
- Heterojen fotokataliz
- Foto Fenton oksidasyonu
- Subkritik su oksidasyonu
- Katalitik ıslak hava oksidasyonu
- Elektrokimyasal oksidasyon
- Katalitik ozonlama
- Mikrodalga oksidasyonu
- Süper kritik su oksidasyonu, olarak sıralanabilir [28].

Kayan B. ve arkadaşları Acid Red 274 boyasını, hidrojen peroksit varlığında subkritik su oksidasyonu yöntemini kullanarak parçalanmasını sağlamışlardır. Deney optimizasyonu için Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır. Deneylerde Box-Behnken Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır. Deney çalışma koşulları olarak sıcaklık 100-250°C, oksidant (H_2O_2) konsantrasyonu 50-250 mM ve süre 30-60 dk olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında 17 deney yapılmış ve maksimum TOK giderimi 60 dakika deney süresinde ve 250°C sıcaklıkta % 80 olarak gerçekleşmiştir [27].

Daskalaki V.M. ve arkadaşları Reactive Red 120 boyasını, hidrojen peroksit varlığında subkritik su oksidasyonu yöntemini kullanarak parçalanmasını sağlamışlardır. Yapılan çalışmalarda hidrojen peroksit kullanımı ile ortamda oluşan hidroksil radikallerinin varlığında parçalanmanın ciddi oranda arttığını gözlemlemişlerdir. TOK gideriminin ise % 20-64 arasında değiştiğini belirtmişlerdir [29].

Yabalak E. ve arkadaşları Kloksasilin ve 6-Aminopenisilanik asit (6-APA) maddelerinin degradasyonunu sağlamak amacıyla oksidant kaynağı olarak H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ ve O_2 kullanmışlardır. Nano çinko oksit (ZnO) maddesini katalizör olarak kullanmışlardır. Ayrıca bu çalışmada nitrit, nitrat, sülfat ve kloridin bozunma prosesinde ikincil iyon olarak varlığını iyon kromatografisi ile belirlemişlerdir [30].

Bu çalışmada referans kirliliklerin, kullanılan oksidantlara göre bozunma değerleri Tablo 2.4'de belirtilmiştir.

Tablo 2.4. Referans kirliliklerin farklı oksidant varlığında maksimum TOK değerleri [30].

Oksidant Varlığında Maksimum TOK Değerleri			
Referans Kirlilik	H_2O_2 / TOK Değeri	$K_2S_2O_8$ / TOK Değeri	O_2 / TOK Değeri
6-APA	% 83,54	% 81,11	% 42,42
Kloksasilin	% 67,69	% 76,02	% 14,45

2.4. Yanıt Yüzey Yöntemleri

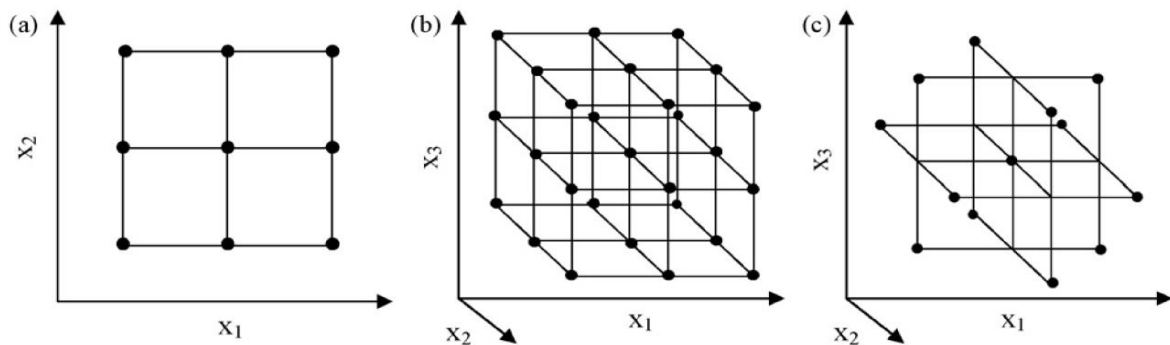
Box ve Wilson tarafından 1951 yılında oluşturulan Cevap Yüzey Metodu ilk olarak kimya alanında uygulanmaya başlanmıştır. Bu metot ile reaksiyon esnasında, reaksiyonu etkileyen parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimi incelenmektedir. Deney parametrelerinden hangisinin daha fazla veya daha az katkı sağladığı bu metot ile tespit edilmektedir.

Cevap Yüzey Metodu, minimum deney sonucu ile yanıt üzerindeki cevap değişkeninin maksimum değer alması için gerekli düzenlemeler yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Model regresyon kullanılarak Cevap Yüzey Metodu oluşturulur. Bir parametrenin tek başına etkisi ve diğer parametrelerle oluşan etkileşiminin neticesinde yanıt üzerindeki değerde ne kadar önemli bir farklılık oluşturduğuna regresyon katsayılarına bakarak karar verilir [31].

2.4.1. Box-Behnken Tasarımı

Box ve Behnken tarafından 1960 yılında geliştirilen bir yöntemdir. Diğer cevap yüzey yöntemlerine göre ekonomik olup, her bir etken üç düzeyde verilere sahiptir. Denemelerin optimum koşullara ulaşmasını sağlar ve parametreler üzerinden % 90+ doğruluk denklemi verir. Box ve Behnken dizaynı bir küpün yüzey merkezinden eşit uzaklıkta olacak şekilde kenar ve noktaların orta noktalarından oluşan kuadratik, serbest ve küresel bir tasarımıdır. Bu tasarımda seçilen tüm parametreleri optimize ederek analiz etmek için Cevap Yüzey Metodolojisi (CYM) kullanılmıştır [32].



Şekil 2.1. Üç seviyeli deneysel tasarım: (a) iki parametrelili faktöryel (b) üç parametrelili faktöryel (c) Box-Behnken faktöryel tasarımının üç parametre için optimizasyonu [32].

Box-Behnken modeline ve ön deneysel sonuçlara dayanılarak sırasıyla X_1 , X_2 ve X_3 olarak adlandırılan üç düzeydeki üç faktörlü deneyler oluşturulmuş ve her bağımsız parametre için üç seviyede kullanılmıştır -1, 0 ve +1 [32]. Tablo 2.5’de deney tasarımı, merkez noktasının beş kopyasını içeren denemelerden oluşmaktadır.

Tablo 2.5. Parametrelere dayalı tasarımlar için bazı deneysel matrisler üç düzeyde incelenmiştir: (a) iki parametre için üç seviyeli faktöriyel tasarım ve (b) üç parametre matrisi için Box-Behnken tasarımı [32].

(a)		(b)		
X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₃
-1	-1	-1	-1	0
-1	0	1	-1	0
-1	1	-1	1	0
0	-1	1	1	0
0	0	-1	0	-1
0	1	1	0	-1
1	-1	-1	0	1
1	0	1	0	1
1	1	0	-1	-1
		0	1	-1
		0	-1	1
		0	1	1
		0	0	0

Bağımsız parametreler doğrusal fonksiyonuyla modellendiriliyorsa, yaklaşım fonksiyonu birinci derece modeldir. Eşitlik (2.6)'de gösterilmektedir [33].

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \varepsilon \quad (2.6)$$

İkinci dereceden modele uygunluk, sistemde bir eğrinin varlığı ile tespit edilir. Bu durum aşağıdaki eşitlik (2.7)'de ki polinom denklemi ile izah edilebilir [33].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.7)$$

Bu denklemde, merkez noktadan geçen sabit cevap değeri β_0 , doğrusallık β_i , kuadratik model β_{ii} ve regresyon katsayısı β_{ij} ile ifade edilmektedir. X_i değişkenin seviyesin, ε rasgele hatayı ve n değişkenlerin sayısını göstermektedir. Modelin yeterliliğini ve regresyon katsayılarını belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılır. Varyans analizi, model

uyumluluğu testi, ardışık F-testi, yeterli tahminleri ve diğer uygunluk ölçümlerini içermektedir. Varyans analizi sonuçları kontrol edilerek model uygunluğu rapor edilmektedir [33].

2.5. Nanoteknoloji Tanımı ve Tarihçesi

Yunanca'da "cüce" anlamına gelen nano sözcüğü bir fiziksel büyüklüğün milyarda birini ifade eder. Başka bir ifadeyle $1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$, $1\text{ns}=10^{-9}\text{ s}$ şeklinde ifade edilebilir. İnsan saç telinin çapı yaklaşık 100.000 nm kadardır. Daha açık ifade edersek, 1 nm içerisine ancak 2-3 atom dizilebilirken, nano ölçeğe bir nesne oluşturabilmek için yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelmesi gerekmektedir.

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde malzeme üretimi, karakterizasyonu ve bu malzemelerle cihaz ve sistemlerin tasarlanıp üretimini konu alan bir teknolojidir [34]. Nanoteknoloji alanında diğer teknolojilere nazaran çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim duyulmaktadır. Bu bakış açısı bize atomların tek tek seçilip taşınarak, bir yerde birleştirilmesi ile istenilen herhangi bir maddeyi ve sistemi yapmaya olanak sağlamaktadır. Böylelikle de büyük boyutlara sahip malzemeler ve cihazlar inanılmaz ölçüde küçültülebilecektir [35].

Nanoteknoloji; tıp, fizik, elektrik, malzeme, kimya mühendisliği gibi birçok disiplinler arası araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin bir arada yapılmasını gerektirmektedir [36].

Amerikalı fizikçi Richard Feynman (1918-1988) nano boyutta bir dünya olduğu fikrini ortaya atan ilk bilim adamıdır. Feynman 1959 yılında "Aşağıda daha çok yer var" isimli konferans konuşmasında ilk defa nano boyutlardaki olağanüstü özelliklerden bahsetmiştir. Feynman molekül ve atom büyüklüğünde üretim yapılabileceğini, bu durumun yeni keşifleri ortaya çıkaracağını ifade etmiştir [37].

Feynman ayrıca nano boyutlarda çalışmaların yapılabilmesi için, öncelikle nano boyutta ölçüm ve üretim tekniklerinin geliştirilmesi gerektiğini vurgulanmıştır. Feynman'ın bu konuşması nano teknolojinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir.

Feynman'ın ortaya attığı bu tezler ışığında, 1980'li yılların başından itibaren bilim adamları, nano yapıların bazı fiziksel verilerini ölçmek ve nano boyutta üretim yapabilmek amacıyla optik cihazlar ve buna uygun üretim teknikleri üzerinde çalışmaya başladılar. Bu çalışmalarda temel amaç nanometre boyutunda gizli yeni davranışları ortaya çıkarmanın yanında atomu istediğimiz yere taşıyabilmemize olanak sağlamak içindi. Bu çalışmaların neticesinde birçok yeni bilgi ve keşif ortaya çıktı. Nanoteknoloji alanında yapılan bu çalışmalar neticesinde belki de en önemlisi, karbon nano topraklar ve ardından karbon nano tüplerin keşfedilmesi oldu. Bu imalat başarısı nanoteknoloji döneminin aktif olarak başlamasına sebep oldu [38].

Atom ve molekül boyutunda deney yapmaktaki güçlükleri ortadan kaldırmak için bilgisayar simülasyon programları geliştirildi. Geliştirilen bu simülasyon programları sayesinde yapılmak istenen deneyler gerçek ortamdaymış gibi önceden yapılmaya başlandı. Yapılmak istenen araştırmalar daha öncesinde olduğu gibi artık laboratuvar ortamında yapılmak zorunda değildi. Bu durum deneylerin gerçekçi ve hızlı bir şekilde yapılmasına ve uygulanacak olan proseslerin sağlıklı bir şekilde gözlenmesine olanak sağladı.

Nano boyutta ölçüm ve inceleme yapabilen mikroskoplar ve bu boyutlarda üretim yapabilmek için oluşturulan yöntemlerin keşfi, nanoteknolojinin ve nano bilimin gelişmesinde önemli aşmalardan biri oldu. Bu keşiflerden bazıları:

- Saçılma Yöntemleri
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Transmisyon Elektron Mikroskobu
- Taramalı Sonda Mikroskobu
- Taramalı Tünellemeli Mikroskop
- Atomik Kuvvet Mikroskobu
- Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop, gibi yöntem ve keşiflerdir [38].

Günümüzde birçok dünya ülkesi nanoteknoloji alanında araştırma ve uygulama planlarını yaparak çalışmalara başlamışlardır. Başta Avrupa ülkeleri ve ABD olmak üzere birçok ülke nanoteknoloji araştırmalarına büyük kaynak ayırmaktadırlar [39].

2.5.1. Nano Yapıların Özellikleri

Nanoteknolojinin en önemli yönlerinden biri, nanometre ölçeğinde malzemenin fiziksel özelliklerinde önemli değişikliklerin ortaya çıkmasıdır. Tablo 2.6'da nano ölçekteki teknolojiler ile makro ölçekteki teknolojiler karşılaştırılmıştır [40].

Tablo 2.6. Nano ölçekli teknolojiler ile makro ölçekli teknolojilerin karşılaştırılması [40].

MAKRO ÖLÇEKLİ TEKNOLOJİLER	NANO ÖLÇEKLİ TEKNOLOJİLER
Geleneksel malzemeler/karışımlar üretilir	Yeni bileşikler ve karışımlar üretilir
Klasik sürekli fizik kullanılır	Kuantum fiziği kullanılır
Klasik, yukardan-aşağıya yaklaşımı	Kendiliğinden düzenlenerek birleşme
Katı faz özellikleri	Bağlanma özellikleri
Elverişli yüksek enerji aralıkları	Termal dalgalanmalı enerji aralıkları
Baskın kütleli özellikler	Baskın yüzeyli özellikler
Orta derecede alan kuvveti	Aşırı derecede yüksek alan kuvveti
İstatistikî topluluklar	Tek tek parçacıklar

Nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalarda malzemenin boyutu değiştikçe, malzemeye ait yeni özelliklerin ortaya çıktığı, malzemenin fiziksel özelliklerinin kuantum mekaniği kontrolüne girdiği, enerji spektrumlarının kesikli yapısı ve elektron durum fazının daha belirgin bir hal aldığı gözlenmektedir. Bu durum kütsel malzemelerdeki daha büyük parçacıklara kıyasla, nano parçacıkların tamamen yeni veya gelişmiş belirgin özelliklere (boyut, dağılım, morfoloji, faz vs.) sahip nitelik kazandığını göstermektedir. Bu farklılıklardan en önemlisi malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler seviyesine indiğinde, atomun geometrik yapısının değiştiği, atom sayısının kendisinin bile fiziksel özelliklerin oluşmasında etkin rol oynadığı ortaya çıkmıştır. Nano yapıya yeni bir atom eklenmesi, nano yapının türüne, geometrisine ve atomun cinsine bağlı olarak fiziksel özelliklerde değişikliğe sebep olmaktadır. Örnek olarak nano malzemenin iletkenliği, o malzemeye tek bir atom eklendiğinde bile değişebilmektedir. Aynı şekilde nano boyutta atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte, bu durumda mekanik olarak malzeme güçlenip veya zayıflayabilmektedir. Buna paralel olarak elektronik iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir [41].

2.5.2. Nano Malzeme Sentezi

Labaratuvarda bir teoriyle , düşünceyle veya tesadüfen bulunan nano malzemeler çeşitli testler sonucu özellikleri ortaya çıkarılır. Üretimi uygun bulunan nano malzemeler için üretim faaliyetleri başlar. Nano malzeme sentezinde iki temel yol vardır;

- i) Yukarıdan aşağıya doğru (top down) nano malzeme sentezi
- ii) Aşağıdan yukarıya doğru (bottom up) nano malzeme sentezi

Bu iki modelin avantajları ve dezavantajları vardır. Bazı durumlarda her iki yöntemin birlikte uygulandığı hibrid üretim teknikleri de kullanılabilmektedir. Aşağıdan yukarıya üretim modeli daha ucuz olmakla beraber atom ve molekül seviyesinden başlanarak nano yapılara ulaşılır. Yukarıdan aşağıya daha pahalı olmakla beraber zaman alıcıdır ve büyük miktarda üretimler için uygun değildir [42].

Doğa şüphesiz aşağıdan yukarıya üretimin en güzel örneklerini vermektedir. Aşağıdan yukarıya üretimde temel prensip atom ve molekülleri bir araya getirerek istenen nano malzemeyi oluşturmaktır. Bu nano üretim yönteminde kontrollü termodinamik koşullar altında kendi kendini yapma süreçleri oluşturulabilir. Üretimde gerekli koşulların sağlanması (pH, basınç, sıcaklık) daha kolaydır. Ayrıca bu üretim modelini laboratuvardan imalat hattına yönlendirmek daha pratiktir. Bu üretim yöntemi maddenin faz haline göre sınıflandırılabilir bilinmektedir.

- Katı fazı yöntemi

- Sıvı fazı yöntemi
- Gaz fazı yöntemi [42].

Genel olarak fiziksel üretim yöntemlerinin kullanıldığı yukarıdan aşağıya üretim teknikleri oldukça çeşitlidir. Bu üretim yönteminde birçok uygulama bulunmaktadır. Aşağıda en popüler olanlara yer verilmiştir.

- Mekanik yöntem
- Mekanik öğütme yöntemi
- Sıkıştırma yöntemi
- Isıl (termal) yöntem
- Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi
- Gaz atomizörü
- Elektrodinamik atomizör
- Yüksek enerji yöntemi
- Kimyasal yöntem
- Litografi (baskı) yöntemi
- Doğal yukarıdan aşağıya üretim yöntemleri [42].

2.6. Seryum Oksit

2.6.1. Seryum Oksidin Yapısal Özellikleri

Nadir toprak elementlerinin oksitleri endüstri alanında birçok kullanıma sahiptir. Bu nadir toprak elementleri oksitleri kategorisinde bulunan seryum oksit sahip olduğu benzersiz özellikleri ile birçok çalışmaya konu olmuştur [43,44].

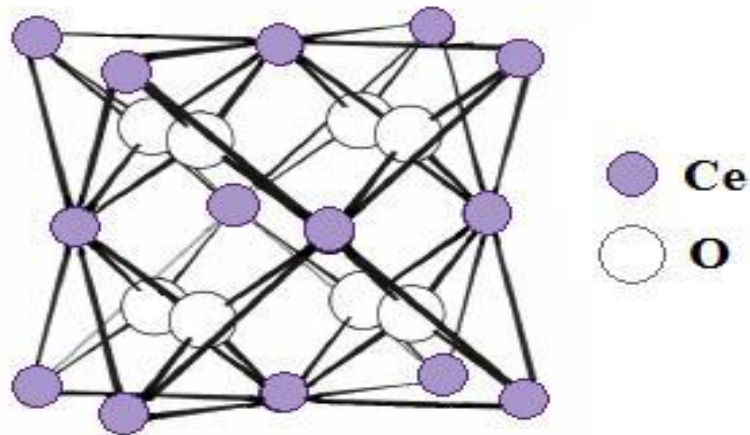
Saf seryum oksit n tipi bir yarı iletken olup temel olarak elektriksel iletkenliğe sahiptir. Seryum oksit geniş bir yasak bant aralığına sahip olup indirekt izinli geçişe (3–3,5 eV) sahip olduğu bilinmektedir [45,46].

Seryum oksit, seryumun çeşitli yollarla oksitlenmesiyle oluşur. Seryum dioksit olarak bilinen seryum oksit CeO_2 kimyasal formülüne sahiptir. Suda çözünürlüğü bulunmayan Şekil 2.2’de görüldüğü gibi sarı beyaz renkli bir maddedir.



Şekil 2.2. Nano seryum oksidin fiziksel görünümü.

Değerlik düzey teorisinden seryum elementinin CeO_2 ve Ce_2O_3 olarak iki tip oksidi olması beklenmektedir. Seryum dioksit lantanitler serisinin ikinci üyesi olup serideki en reaktif ikinci element olan seryumun en kararlı oksididir. Diğer lantanitler gibi çok elektro-pozitif olan seryum oksit, üç en zayıf bağlı 4f elektronlarından kaynaklanan düşük iyonizasyon potansiyeli nedeni ile Ce(III) oksidasyon düzeyine sahip olduğu bilinmektedir. Ce(IV) $[\text{Xe}]4f^0$, Ce(III) $[\text{Xe}]4f^1$ ile kıyaslandığında boş 4f0 düzeyinden dolayı seryumun en kararlı oksidasyon düzeyidir. Ce_2O_3 , hegzagonal (A tipi) ve kübik (C tipi) olmak üzere iki farklı yapıda, CeO_2 ise Fm3m uzay grubunda olup FCC florit (CaF_2) yapıda bulunmaktadır. Şekil 2.3’de seryum oksidin stokiyometrik görüntüsü görülmektedir [47].



Şekil 2.3. Seryum oksidin stokiyometrik görüntüsü [47].

Genelde seryum oksit stokiyometrik olmayan bir şekilde Ce(III) oksit ve Ce(IV) oksidin karışımı halinde florit kübik yapıda bulunmaktadır. Stokiyometrik CeO_2 , Ce(IV)-O yük transferlerinden dolayı soluk sarı renktedir. Stokiyometrik olmayan seryum oksitler ise daha koyu renklerde görülmektedirler [47]. Tablo 2.7’de seryum oksidin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.7. Saf ve stokiyometrik seryum oksidin çeşitli parametreleri [47].

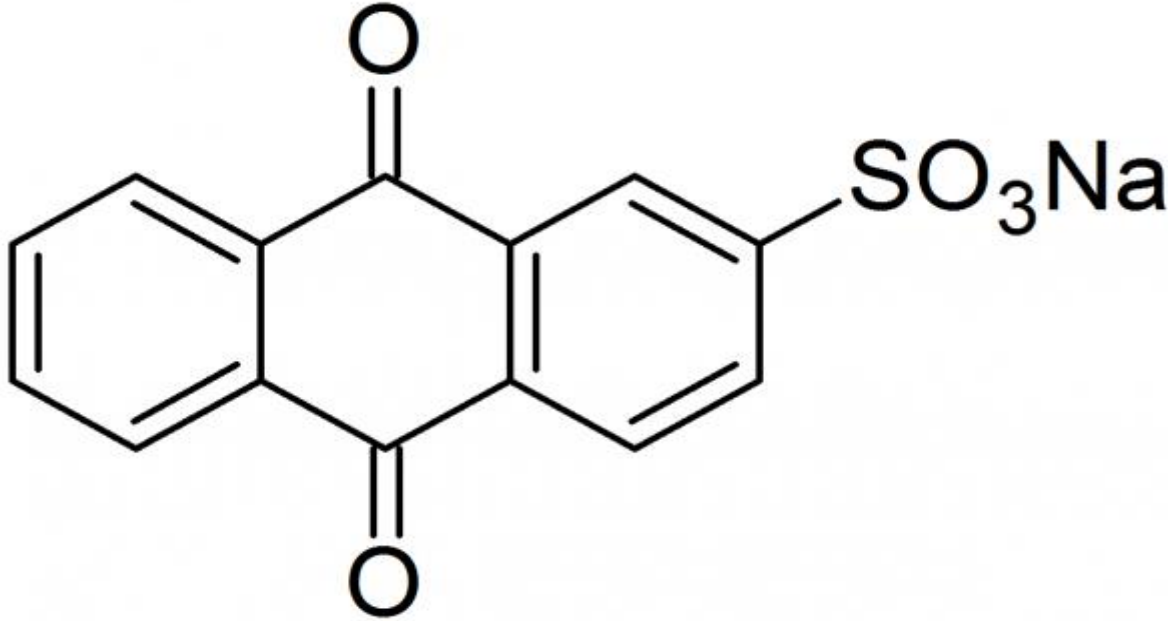
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	
Renk	CeO_2 : sarı-beyaz, Ce_2O_3 : sarı-yeşil
Atom Kütlesi ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	CeO_2 : 172,115; Ce_2O_3 : 328,24
Yoğunluk ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	CeO_2 : 7,65 ^{kati} ; 7,215 ^{florit faz} , Ce_2O_3 : 6,2
Yüzey Alanı ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	~9,5
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$) ^{hesap}	CeO_2 : 2100, Ce_2O_3 : 1690
Oluşma Isısı ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	~246
Spesifik Isı ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^{hesap}	460
Asitlik	Zayıf baz
Elektriksel İletkenlik ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$1,2 \sim 2\cdot 10^{-8}$
Termal İletkenlik ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^{hesap}	12
Kırma İndisi hesap	2,1 IR , 2,2 görünür bölge
Optik Soğurma Kenarı (nm)	~ 420
Relatif Dielektrik Sabiti	11
Bant Aralığı	~ 2,95 eV UV, ~ 5,5 eV elektronik hesap
ATOMİK ÖZELLİKLER	
Kristal Yapı, Uzay Grubu	FCC, Fm3m
Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	158,4
a, b, c ($\text{\AA}$)	5,4112(10), 5,4112(10), 5,4112(10)
α , β , γ ($^{\circ}$)	90, 90, 90

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

i) Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat ($C_{14}H_7O_5SNa$)

Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat, antrakinon türevi boyar maddeler sınıfında olup molekül yapısı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat’ın molekül yapısı.

Tablo 3.1. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat’ın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Ticari Adı	Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat
Boyar Madde Sınıfı	Antrakinon Türevi Azo Boyar Madde
Kimyasal Formülü	$C_{14}H_7O_5SNa$
Moleküler Ağırlığı	310,255 g/mol
Fiziksel Görünüm	Beyaz Toz

ii) Hidrojen Peroksit (H_2O_2)

Hidrojen Peroksit oda koşullarında renksiz ve sıvı bir madde olup, deneysel olarak kullanılan hidrojen peroksidin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2’de belirtilmiştir.

Tablo 3.2. Hidrojen Peroksit’in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal Formülü	H_2O_2
Konsantrasyon	%35 (a/h)
Erime noktası	$-24^{\circ}C$
Kaynama noktası	$110^{\circ}C$
pH değeri	2-4
Yoğunluk	1,13 g/cm ³

iii) Ultra Saf Su

Deney çalışmalarında ultra saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ultra saf su, Millipore Milli-Q Advantage A10 marka cihazdan temin edilmiştir. Ultra saf suyun iletkenlik değeri 18 MΩ cm'dir.

iv) Azot Gazı (N₂)

Subkritik su oksidasyonu yönteminde, reaktör içinde gerekli basıncın sağlanması, oksijen kalmaması ve süpürme işleminin gerçekleştirilmesi için azot gazı kullanılmıştır. Kullanılan azot gazı Linde Gas Türkiye firmasından temin edilmiştir.

v) Toplam Organik Karbon Kitleri

Subkritik su oksidasyonu sonrasında toplam organik madde giderimi tespiti için, Toplam Organik Karbon kitleri kullanılmıştır. Burada organik karbon kitleri kullanılarak deney sonucunda numune içinde ne kadar organik karbon kaldığı tespit edilmiştir. Çözeltilerdeki deney öncesi ve deney sonrası değerler karşılaştırılarak % giderim değerleri hesaplanmıştır. Bunun için % Giderim= $\frac{(Co-Ct)}{Co} \times 100$ formülü kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan TOK test kitleri Merck firmasından temin edilmiştir. Yönergede belirtildiği şekilde kitler hazırlanarak, 120°C' de, 120 dakika inkübasyona tabii tutulmuştur. Sonuçlar spektrofotometre cihazında okutulmuştur.

vi) Seryum(III) Nitrat Hekzahidrat (Ce(NO₃)₃.6H₂O)

Subkritik su koşullarında hidrotermal sentez yöntemi ile seryum oksit nano katalizör elde edilmiştir. Sentez yönteminde başlangıç hammaddesi olarak Seryum(III) Nitrat Hekzahidrat çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan Seryum(III) Nitrat Hekzahidrat Merck marka olup %99,9 saflıktadır.

vii) Sodyum Hidroksit (NaOH)

Seryum oksit nano katalizörün hidrotermal sentez yöntemi ile eldesinde, başlangıç hammaddesi olarak Seryum(III) Nitrat Hekzahidrat çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltinin bazikleştirilmesi (pH=7-9) sodyum hidroksit ile sağlanmıştır. Kullanılan sodyum hidroksit MERCK marka olup % 98 saflıktadır.

viii) Metanol

Yüksek basınçlı sıvı kromatografi yönteminde mobil faz çözeltisi (metanol:%2 asetik asit (70:30 (v/v)) hazırlanmasında kullanılmıştır. Kullanılan metanol Merck marka olup %99,9 saflıktadır.

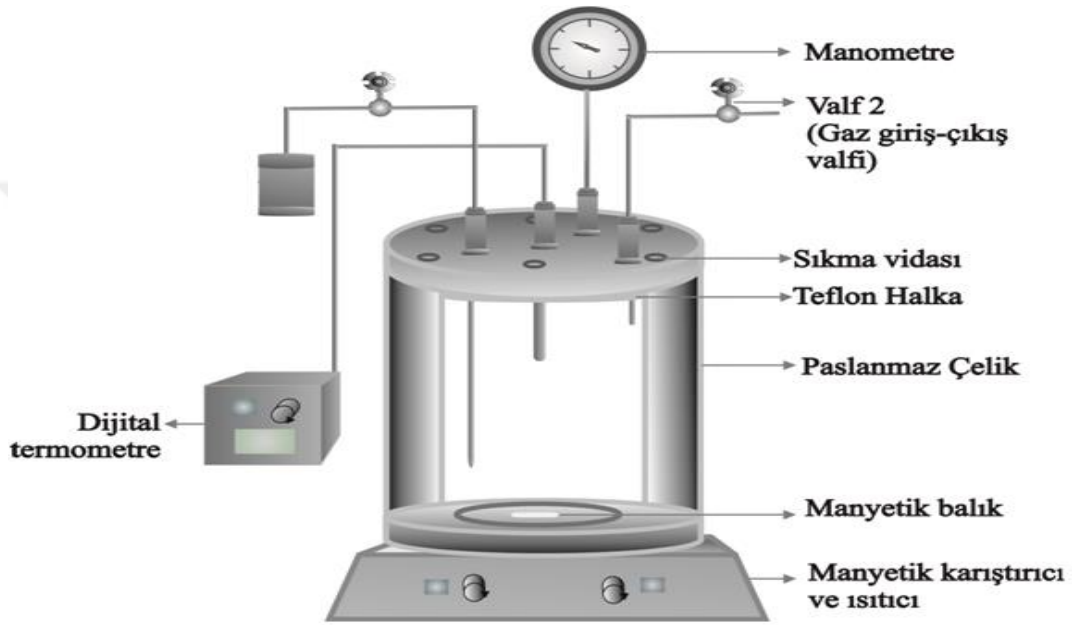
ix) Asetik Asit

Yüksek basınçlı sıvı kromatografi yönteminde mobil faz çözeltisi (metanol:%2 asetik asit (70:30 (v/v)) hazırlanmasında kullanılmıştır. Kullanılan asetik asit Sigma Aldrich marka olup %98,7 saflıktadır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

i) Reaktör

Subkritik su oksidasyonu deneylerinde (organik madde giderimi deneylerinde ve nano katalizör sentez deneylerinde) basınca dayanıklı, paslanmaz çelik reaktör kullanılmıştır. Reaktör iki parçadan oluşmaktadır. Kapak ve gövdeden oluşan iki parçanın kapatılması krom cıvatalar kullanılarak sağlanmıştır. Reaksiyon ortamının dış ortamla etkileşimini engellemek ve reaksiyon koşullarını sağlamak için yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı teflon malzemeden üretilmiş bir tabaka kullanılmıştır. Kullanılan sistem Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Subkritik su oksidasyon deneylerinde kullanılan reaktör sistemi [48].

ii) Toplam Organik Karbon Spektrofotometresi

Subkritik su oksidasyon deneyleri sonucunda numunelerin Toplam Organik Karbon değerlerinin belirlenmesi için Nova 30 A spectroquant fotometresi kullanılmıştır. Bu ölçümlerde TOK hücre kitleri kullanılmıştır.

iii) Isıtıcı

Subkritik su oksidasyonu deneylerinde istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmak amacıyla ısıtıcı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ısıtıcı Heidolph marka MR 3001 model olup aynı zamanda manyetik karıştırıcı özelliği de bulunmaktadır. Deneylerde kullanılan ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Isıtıcı.

iv) Termometre

Subkritik su oksidasyonu yönteminde reaksiyon koşullarından sıcaklık ölçümleri Elimko marka dijital termometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

v) pH Metre

Hidrotermal sentez ile nano katalizör eldesi yönteminde reaksiyon koşullarından çözelti pH'sı 7-9 olarak sağlanmış. Ölçümler pH metre ile yapılmıştır.

vi) Etüv

Hidrotermal sentez ile elde edilen nano katalizör sulu çözeltisinin saflaştırma işleminde kullanılmıştır.

vii) Mineralizatör

TOK test kitleri deney içeriğine göre hazırlandıktan sonra 120°C'de, 120 dakika süre boyunca mineralizatörde bekletilmektedir. Bu işlem için ROCKER marka, COD Reactor CR25 model mineralizatör kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan mineralizatör Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Toplam Organik Karbon ölçümlerinde kullanılan mineralizatör.

viii) Spektrofotometre Cihazı

Toplam Organik Karbon kitleri hazırlanıp ve yönergede belirtildiği şekilde ısıtılıp soğutulur. Bu kitler içinde bulunan TOK miktarı spektrofotometre cihazı kullanılarak okutulmuş

ve tespit edilmiştir. TOK sonuçları ppm cinsinden okunmuştur. Deneylerde kullanılan spektrofotometre Merck Nova 30 A marka spektrofotometre cihazıdır.

ix) Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi

Subkritik su oksidasyonu ile yapılan organik madde giderimi deneyleri sonrasında toplam organik madde giderim ölçümlerine paralel olarak HPLC cihazı ile kirlilik gideriminin grafiksel ölçümleri yapılmıştır. Mobil faz olarak metanol:%2 asetik asit (70:30 (v/v)) kullanılmıştır. Kolon Phenomenex Luna 5u C18 100A (150 x 4,60 mm) dir. Dalga boyu 254 nm UV dedektör kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 50 µL, kolon sıcaklığı 25 ± 2 °C, akış hızı 1 mL/dk olarak belirlenmiştir. Kullanılan HPLC cihazının LC kısmı Perkin Elmer Series 200 Micro Pump, UV dedektör kısmı ise Agilent 1100 Series marka ve modele sahiptir.

x) Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, sentezlenen nano katalizörlerin boyut ve elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılmıştır. Şekil 3.5’de karakterizasyon analizlerinde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu [49].

3.3. Uygulanan Yöntem

3.3.1. Subkrtik Su Oksidasyonu İle Kirlilik Giderimi

Başlangıç referans kirletici olarak, Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın 100 ppm çözeltisi hazırlanmıştır. Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla Cevap Yüzey Metodu (Box-Bhenken tasarımı) kullanılmıştır ve deneysel parametreler olarak değişkenler sıcaklık, oksidant ve süre olarak belirlenmiştir. Deneylerde sıcaklık çalışma aralığı 373-423 K, oksidant derişimi miktarı 20-60 mM, deney süresi 20-60 dk olarak belirlenmiştir. Subkritik su oksidasyon yöntemi ile kirlilik giderimi Şekil 3.2'de gösterilen reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Subkritik koşullarının sağlanması amacıyla (suyun sıvı halde kalmasını sağlamak amacıyla) ortam basıncı (30 bar) N₂ gazı ile sağlanmıştır. Başlangıç referans kirletici 100 ppm Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat çözeltisinden 150 ml numuneler alınmıştır. Deneylerde kullanılan manyetik karıştırıcı hızı 500 rpm olarak ayarlanmıştır. Reaktör içerisinde istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra deney süresi başlatılmıştır. Planlanan deney süresi sonunda numunelerin TOK ve HPLC karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

3.3.2. Nano Katalizör Eldesi

Seryum oksit nano katalizör eldesi için subkritik su koşullarında hidrotermal nano sentez yöntemi kullanılmıştır. Sentezde, reaksiyon başlangıç maddesi olarak %10 (a/h) Seryum(III) Nitrat Hekzahidrat (Ce(NO₃)₃.6H₂O) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon koşullarından ortam pH'sı (7-9) sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile sağlanmıştır. Reaksiyon Şekil 3.2'de gösterilen reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Subkritik koşulların sağlanması amacıyla ortam basıncı N₂ gazı ile 30 bar olarak sağlanmıştır. Sentezde, reaksiyon başlangıç maddesi olarak %10 (a/h) Seryum(III) Nitrat Hekzahidrat (Ce(NO₃)₃.6H₂O) çözeltisinden 150 ml alınmıştır. Subkritik su koşullarında 2 saat reaksiyon süresinde hidrotermal nano katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti içindeki nano seryum oksit malzemenin saflaştırma işlemi 60°C etüv içerisinde 24 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen seryum oksit nano malzeme numuneleri için SEM analizleri yapılmıştır [50].

3.4. Karakterizasyon Analizleri

3.4.1. Toplam Organik Karbon

Başlangıç referans kirletici Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında oksidasyonu sonucu ortam kirletici organik kimyasalların zararsız kimyasallara (CO_2 , H_2O) dönüşümü amaçlanmıştır. Subkritik su oksidasyonu sonucu numunelerde bulunan karbonun ne kadarının CO_2 'ye dönüştüğünü tespit etmek için TOK deneyleri yapılmıştır.

Subkritik su oksidasyonu sonucu elde edilen numunelerden TOK hücre kitlerine 3 ml alınmıştır. TOC-2K reaktifinden 1 ölçek alınarak TOK kitine katılmıştır. TOK kitinin ağızları alüminyum kapak ile kapatılmış, 120°C 'ye ısıtılan cihazda 120 dakika boyunca mineralizasyona tabi tutulmuştur. Mineralizasyon işleminden sonra numuneler 60 dakika süresince soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra deney numuneleri TOK fotometresinde okutularak % mineralizasyon değerleri hesaplanmıştır.

3.4.2. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi

Başlangıç referans kirletici Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında oksidasyonu sonucu ortam kirletici organik maddelerin degradasyonu Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi yöntemiyle karakterize edilmiştir. Standart çözelti olarak başlangıç referans kirletici Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat çözeltisinden 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 ppm numuneler hazırlanmıştır. Subkritik su oksidasyonu sonucu elde edilen numuneler ve standart çözeltiler Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi cihazında okutulmuştur. Toplam Organik Karbon analizlerine paralel olarak doğrulayıcı veriler elde edilmiştir [51].

3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

Hidrotermal nano sentez yöntemiyle elde edilen seryum oksit nano katalizör maddesinin boyut ve elementel kompozisyonunu tanımlama analizleri için Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Elde edilen nano seryum oksit için Mersin Üniversitesi MEİTAM laboratuvarlarında Taramalı Elektron Mikroskobu ile boyut ve elementel kompozisyon analizleri yaptırılmıştır. Ayrıca hidrotermal nano sentez yöntemiyle elde edilen seryum oksit nano katalizör maddesinin ağırlık ve atom yüzdeleri için Mersin Üniversitesi MEİTAM laboratuvarlarında Taramalı Elektron Mikroskobu ile analiz yaptırılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Subkritik Su Oksidasyonu İle Yapılan Çalışmalar ve TOK Değerlendirmeleri

Subkritik su ortamında zaman, sıcaklık ve hidrojen peroksit değişkenlerine bağlı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. CYM'nin verdiği deney programı ile optimizasyon sağlanmıştır. Subkritik su oksidasyonu ile farklı koşullarda yapılan deneyler ve numunelerden elde edilen % TOK giderim değerleri Tablo 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında H₂O₂ ile yapılan oksidasyon deneyleri ve % TOK giderim sonuçları.

SIRA	SICAKLIK (K)	OKSİDANT (mM)	ZAMAN (dk)	SONUÇ TOK (%)
1	398	40	40	70,53
2	398	20	20	67,63
3	423	40	20	55,73
4	373	20	40	61,33
5	398	40	40	70,65
6	423	60	40	53,91
7	398	20	60	72,66
8	423	40	60	56,54
9	373	60	40	68,96
10	423	20	40	58,76
11	373	40	20	59,05
12	373	40	60	76,80
13	398	40	40	71,03
14	398	40	40	71,17
15	398	60	60	77,80
16	398	60	20	63,58
17	398	40	40	70,69

Tablo 4.1'de % TOK giderim değerleri sıcaklık, zaman ve oksidant derişimi değişkenlerine bağlı olarak gösterilmektedir. Elde edilen % TOK veriminin uygulanan modele uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel parametrelerin, kullanılan optimizasyon metoduna uygunluğu, deney sonuçlarına etkileri ANOVA testi sonucu elde edilen istatistiksel verilerle değerlendirilmektedir. Subkritik su oksidasyon ortamında yapılan deneylerde ANOVA değerleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.2. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında H₂O₂ ile yapılan oksidasyon deneyleri ve % TOK giderim sonuçları ANOVA-1 testi.

Cevap Yüzey Kuadratik model için ANOVA						
Değişkenlerin Analiz tablosu [Kısmi kareler toplamı- Tip III]						
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi (df)	Ortalamanın karesi	F Değeri	P değeri	
Model	890.82	9	98.98	134.46	< 0.0001	uyumlu
X-sıcaklık	212.18	1	212.18	288.23	< 0.0001	
Y-zaman	1.87	1	1.87	2.54	0.1548	
Z-derişim	178.70	1	178.70	242.75	< 0.0001	
XY	38.94	1	38.94	52.89	0.0002	
XZ	71.74	1	71.74	97.45	< 0.0001	
YZ	21.11	1	21.11	28.68	0.0011	
X²	358.77	1	358.77	487.35	< 0.0001	
Y²	2.99	1	2.99	4.07	0.0835	
Z²	0.84	1	0.84	1.14	0.3208	
Artan	5.15	7	0.74			
Uyum eksikliği	4.86	3	1.62	21.85	0.0061	uyumlu
Saf hata	0.30	4	0.074			
Düzeltilmiş toplam	895.97	16				

Tablo 4.2 incelendiğinde F-değerinin 134,46 olması modelin tam bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. F-değerinin gürültüye bağlı olarak yalnızca % 0,01 sapma olasılığı vardır. P değerinin 0,05'ten düşük olması model terimlerinin uyumlu ve anlamlı olduğunu göstermektedir. Model için önemli parametreler olan X, Y, Z, XY, XZ, YZ, X², Y², Z² terimlerinin değerlerinin < 0,0001'den küçük olması model ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinde 0,0061'lik F-değeri modelin uyumlu olmasını etkilememektedir.

Tablo 4.3. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın subkritik su ortamında H₂O₂ ile yapılan oksidasyon deneyleri ve % TOK giderim sonuçları ANOVA-2 testi.

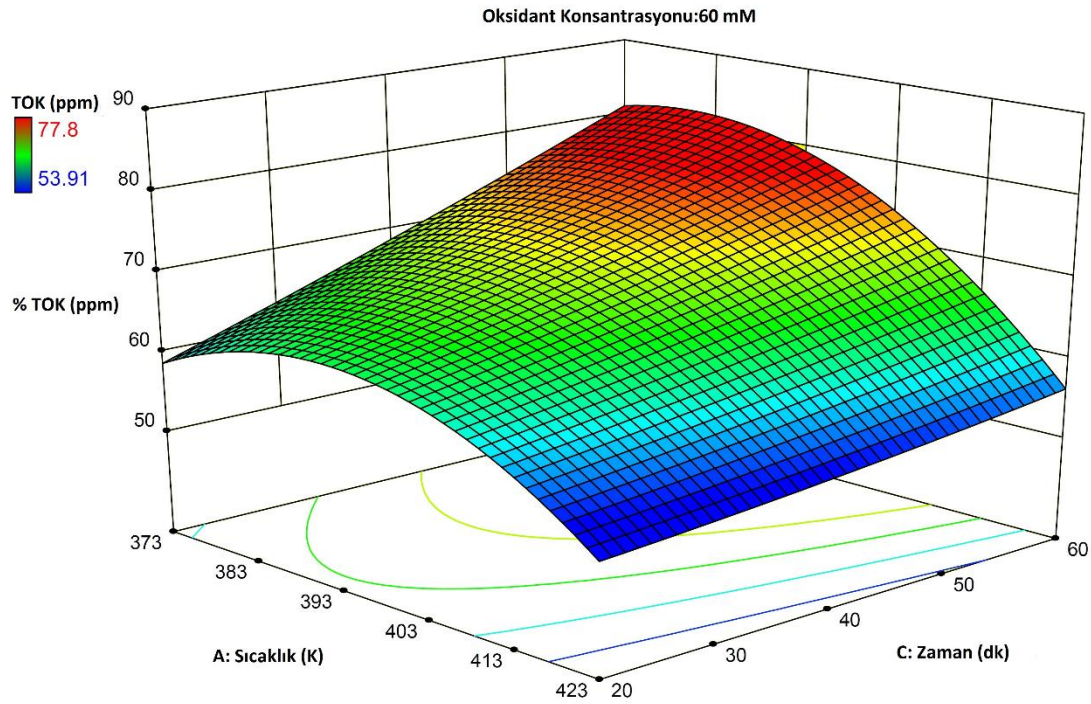
Standart Sapma	0.86	R² (pred R-Squared)	0.9942
Ortalama	66.28	Düzeltilmiş R²(Adj R-Squared)	0.9869
Varyasyon katsayısı % (C.V. %)	1.29	Tahmin edilen R²(Pred R- Squared)	0.9128
PRESS	78.17	Yeterli Kesinlik	37.947

Tablo 4.3'de kullanılan denklemin ne kadar hassas olduğu belirlenmek amacı ile varyasyon katsayısı hesaplanmıştır. Model için R² (R-squared) oranı 0,9942, düzeltilmiş olan R² değerinin 0,9869 ve tahmin edilen R² değerinin 0,9128 olduğu görülmektedir. R² değeri modelin uyumluluğunu gösterir ve denklem için uygun bir sonuç olduğunu göstermektedir. Düzeltilmiş olan R² değeri ile tahmin edilen R² değeri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması deneysel değerler ile model yardımıyla hesaplanan değerler arasındaki uyumun mükemmel olduğunu gösterir.

ANOVA testi sonucu deneysel parametrelerle ilişkili olarak Cevap Yüzey Metodu'ndan elde edilen denklem aşağıda verilmiştir. % TOK giderimi denkleminde istenilen parametrelerde hesaplama yapılabilir. (t: zaman, T: Sıcaklık, C: Oksidant derişimi)

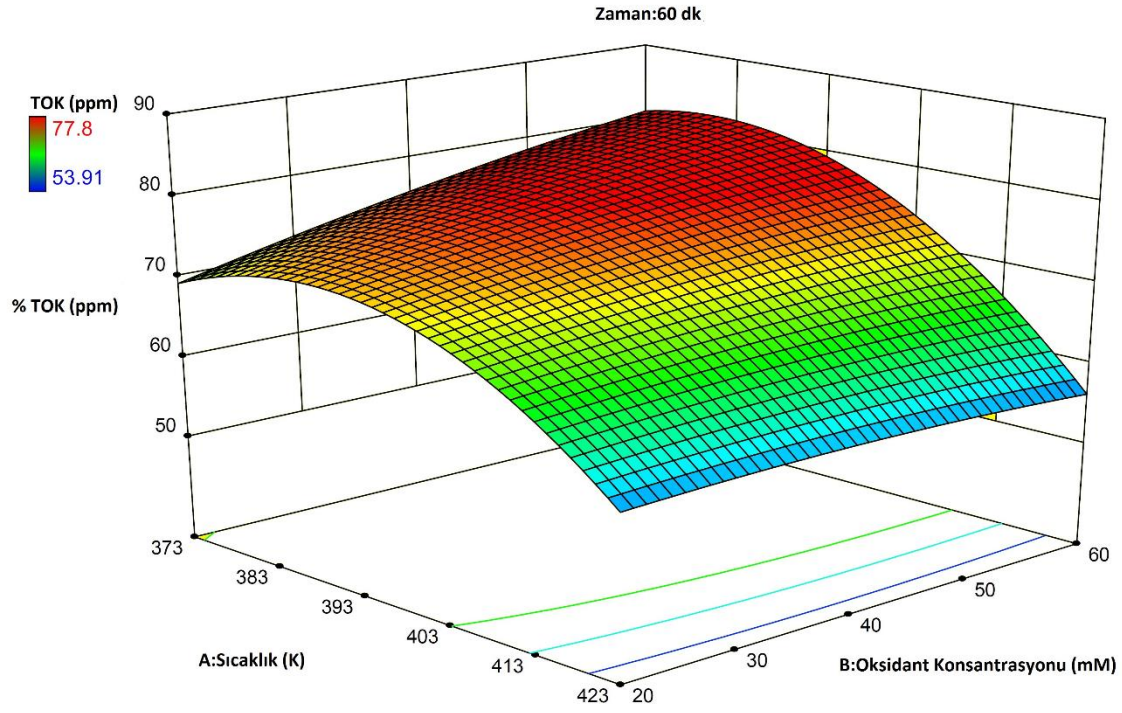
$$\begin{aligned} \text{TOK giderimi, \%} = & +70.81 - (5.15 \times T) + (0.48 \times t) + (4.73 \times C) - (3.12 \times T \times t) - (4.24 \times T \times C) \\ & + (2.30 \times t \times C) - (9.23 \times T^2) - (0.84 \times t^2) + (0.45 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de deneysel değişkenlerin % TOK giderimine etkileri görülmektedir. % TOK giderim değerine pozitif olarak en fazla etkiyi oksidant derişiminin (C) gösterdiği görülmektedir. Negatif olarak en fazla etki gösteren parametre ise sıcaklık (T) olmuştur. Bunun yanında deneysel parametrelerin ortak etkileşimli etkileri (T-t, T-C, t-C) olarak eşitlikte gösterilmektedir. Deneysel parametrelerin kuadratik etkileri (T², t², C²) olarak ifade edilmektedir. Sonuç olarak deneysel parametrelere ait katsayılar etki büyüklüğünü verirken, (+) veya (-) ifadeler % TOK giderim değerine artırıcı veya azaltıcı etkisini göstermektedir.



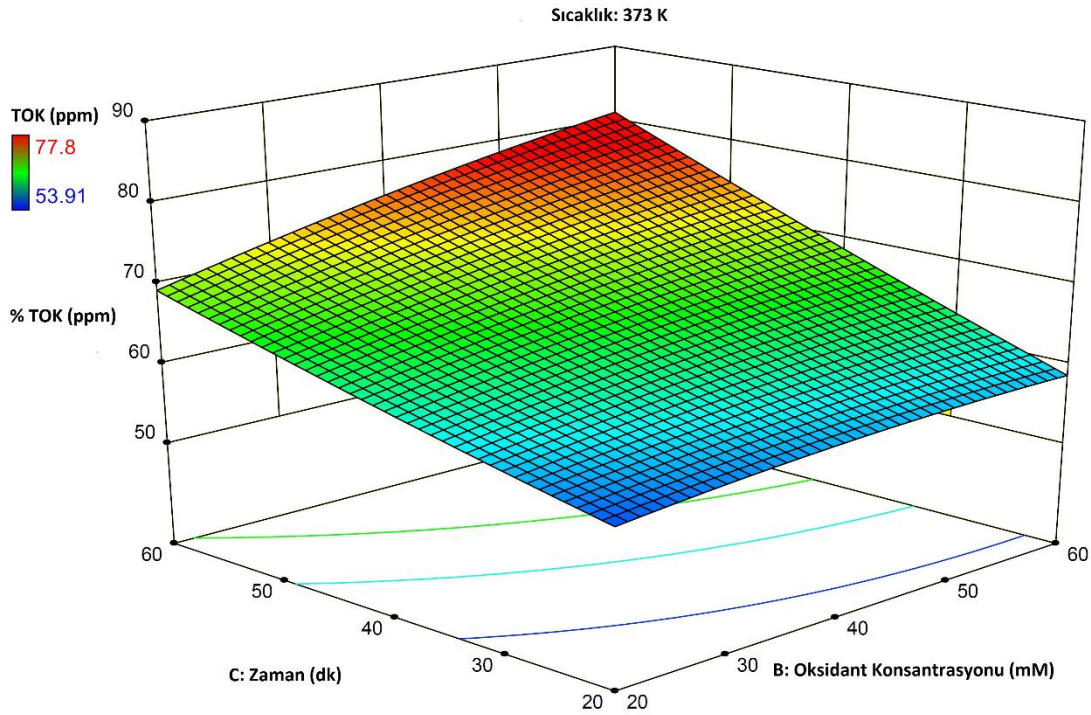
Şekil 4.1. Subkritik ortamda oksidant derişimi 60 mM’de sabit tutulduğunda TOK giderimine sıcaklık ve zaman değışkenlerinin etkisi.

Şekil 4.1’de TOK giderimine sıcaklık ve zamanın etkisini gösteren üç boyutlu grafik görölmektedir. H_2O_2 derişimi 60 mM’de sabit tutulduğunda sıcaklık ve zaman parametrelerinin TOK giderimi üzerine etkileri görölmektedir. Sıcaklığın 373-423 K aralığında azalırken, zamanın ise 20-60 dakika aralığında artarken maksimum TOK giderimine ulaşıldığı görölmektedir.



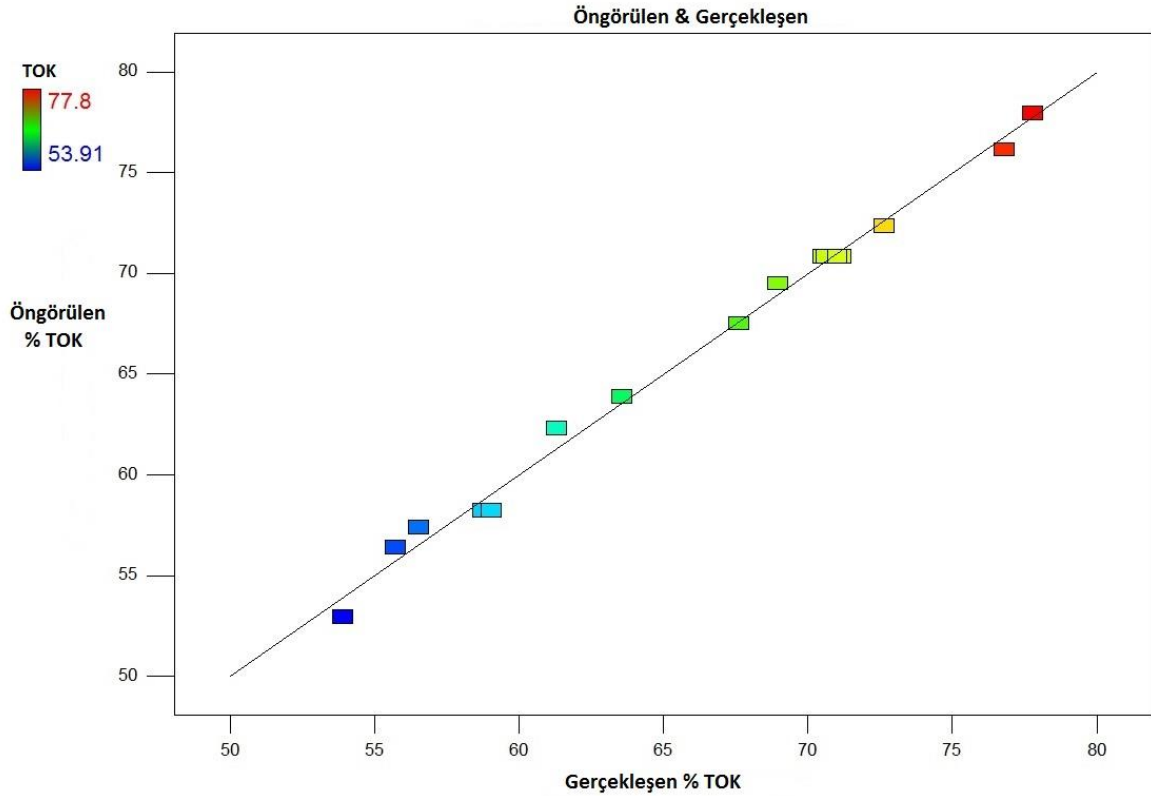
Şekil 4.2. Subkritik ortamda zaman 60 dk olarak sabit tutulduğunda TOK giderimine sıcaklık ve oksidant derişimi (H_2O_2) değişkenlerinin etkisi.

Şekil 4.2’de TOK giderimine sıcaklık ve oksidant derişiminin etkisinin gösteren üç boyutlu grafik görölmektedir. Zamanın 60 dakikada sabit tutulduğunda sıcaklık ve oksidant derişimi (H_2O_2) parametrelerinin TOK giderimi üzerine etkileri görölmektedir. Sıcaklığın 373-423 K aralığında azalırken, oksidant derişiminin (H_2O_2) ise 20-60 mM aralığında artarken maksimum TOK giderimine ulaşıldığı görölmektedir.



Şekil 4.3. Subkritik ortamda sıcaklık 373 K olarak sabit tutulduğunda TOK giderimine oksidant derişimi (H_2O_2) ve zaman değışkenlerinin etkisi.

Şekil 4.3'de TOK giderimine oksidant derişimi ve zamanın etkisini gösteren üç boyutlu grafik görölmektedir. Sıcaklığın 373 K sabit tutulduğunda zaman ve oksidant derişimi (H_2O_2) parametrelerinin TOK giderimi üzerine etkileri görölmektedir. Zamanın 20-60 dakika aralığında artarken, oksidant derişiminin (H_2O_2) ise 20-60 mM aralığında artarken maksimum TOK giderimine ulaşıldığı görölmektedir.



Şekil 4.4. Subkritik su ortamında H_2O_2 ile yapılan oksidasyon deneylerinde elde edilen % TOK deneysel değerler ile % TOK teorik değerlerin uyumu.

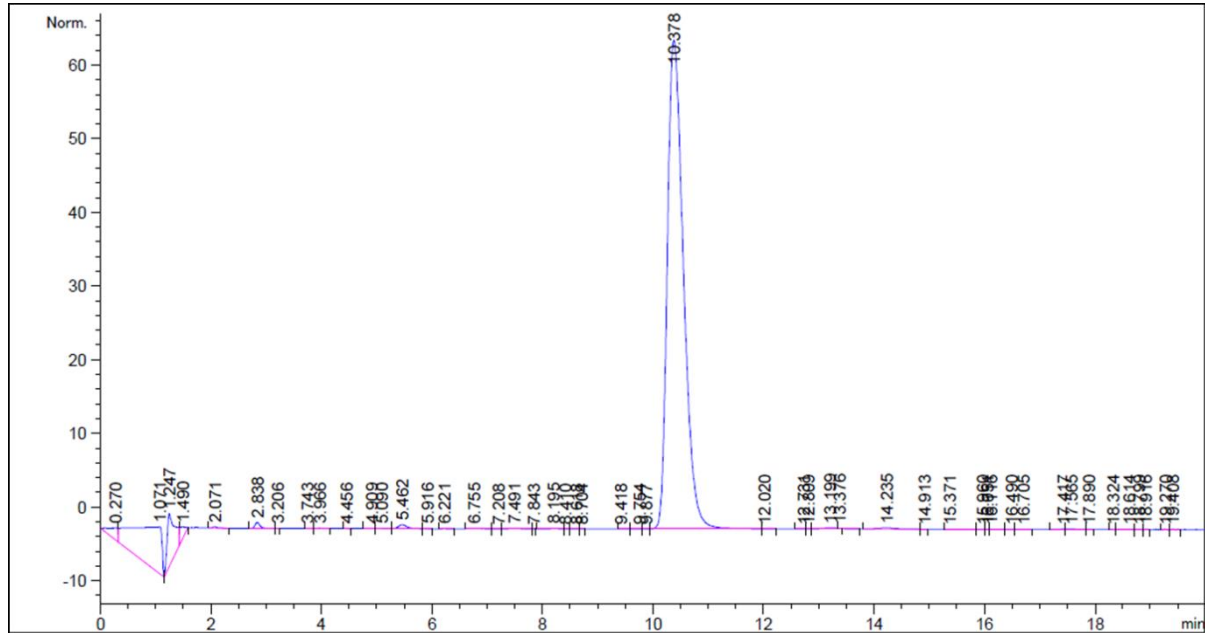
Şekil 4.4’de % TOK değerleri için gerçekleşen ve teorik değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Grafikte verilerin, doğruya yakın olduğu ve doğru boyunca dizildiği görülmektedir. Bu grafik, ara değerlerde yapılacak hesaplamalarda elde edilecek teorik değerlerin güvenilirliğini göstermesinin yanında, elde edilen verilerin uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2. Subkritik Su Oksidasyonu İle Yapılan Çalışmalar ve HPLC Değerlendirmeleri

Başlangıç referans kirletici Sodyum Antrakınon 2-Sülfonat’ın subkritik su oksidasyon yöntemiyle CYM metodu kullanılarak degradasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm numuneler için organik madde giderimi, TOK sonuçlarına paralel olarak HPLC metoduyla da değerlendirilmiştir.

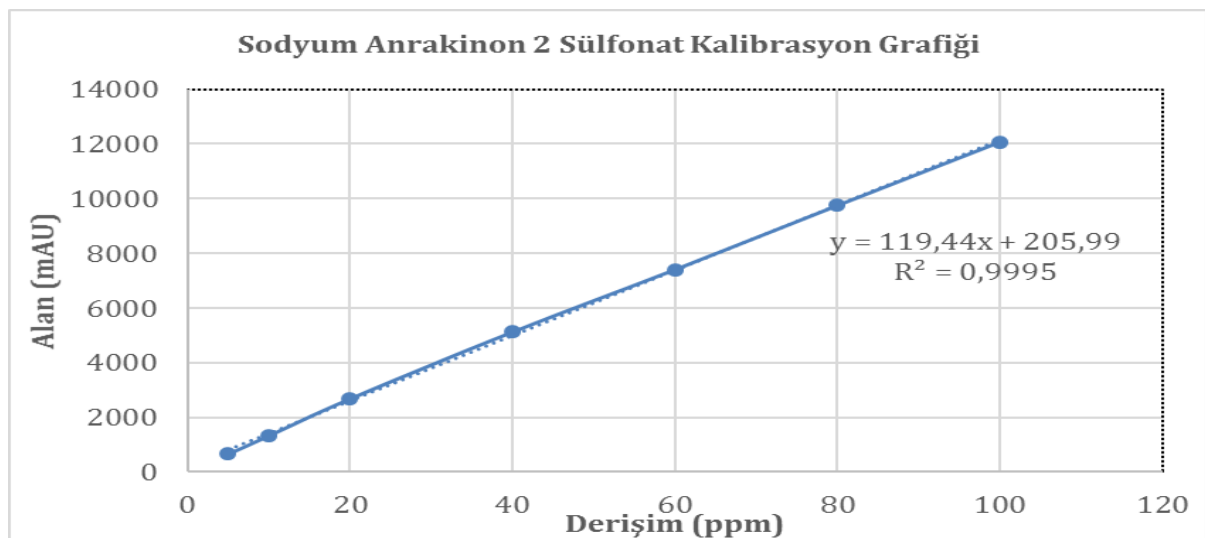
Bu kapsamda % HPLC giderim oranlarının belirlenmesi amacıyla analitik çalışmalarda hassasiyetler göz önünde bulundurularak bir HPLC ölçüm modeli oluşturulmuştur. Çalışmada Sodyum Antrakınon 2-Sülfonat ile başlanmış ve C18 kolon kullanılarak metanol:%2 asetik asit (70:30 (v/v)) hareketli fazının dakikada 1 ml akış hızında, dedektörün dalga boyu 254 nm

olarak literatüre uygun şekilde HPLC metodu oluşturulmuştur. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'a ait kromatogram Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Bu kromatograma göre Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın alıkonulma zamanı $t=10,3$ dk olarak gerçekleşmiştir.

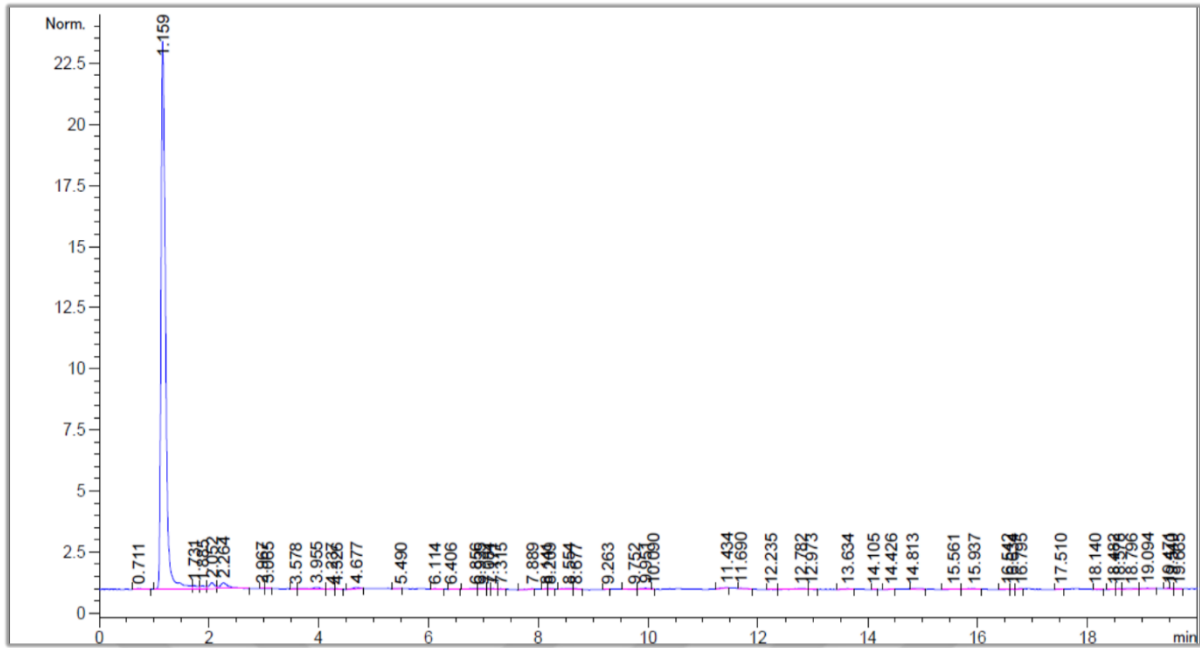


Şekil 4.5. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın HPLC kromatogramı.

İlk olarak oluşturulan metot yardımıyla Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm ve 100 ppm'lik standart çözeltileri ile Şekil 4.6'daki kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Standart çözeltilerin okutularak kalibrasyon doğrusunun oluşturulması sırasında konsantrasyona bağlı olarak pik alanındaki değişim belirlenirken, aynı zamanda Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın alıkonma zamanı bir kez daha doğrulanmıştır.



Şekil 4.6. Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.7. H₂O₂ ve Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat içeren çözeltinin oksidasyon sonrası HPLC kromatogramı.

Sodyum Antrakinon 2-Sülfonat'ın oksidasyonu için de benzer HPLC ölçümleri yapılmış ve elde edilen analizler sonucu nerdeyse tüm ölçümlerde HPLC giderim oranları % 100 civarında bulunmuştur. Ortamda var olan hidrojen peroksit alıkonulma zamanı 1.15 dk olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm numuneler için gerçekleştirilen HPLC ölçümleri de benzer sonuçlar verdiği için çalışmanın tamamı için % HPLC giderimleri cevap değişkeni olarak kullanılmamıştır. Bu sebeple Box Behnken tasarım ile oluşturan deneysel tasarımda cevap değişkeni olarak sadece % TOK giderim oranları kullanılmıştır.

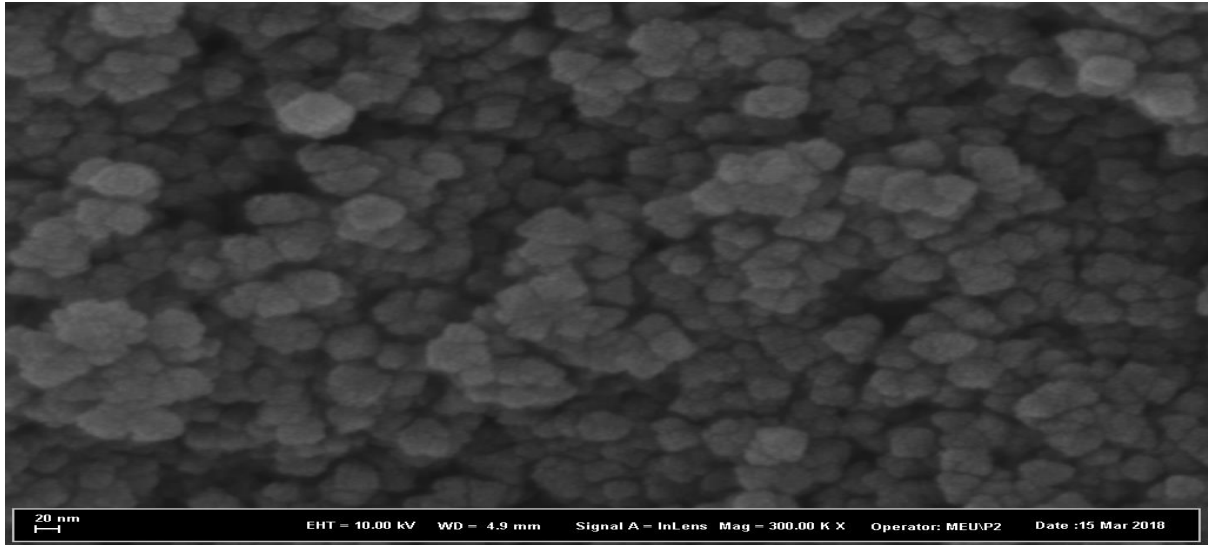
4.3. Subkritik Su Oksidasyonu İle Nano Katalizör Eldesi ve SEM Değerlendirmeleri

Nano katalizör seryum oksit, subkritik su koşullarında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Metal nitrat çözeltiden metal oksit parçacıklarının oluşumu hedeflenmiştir ve reaksiyon mekanizması aşağıda belirtilmiştir [50].



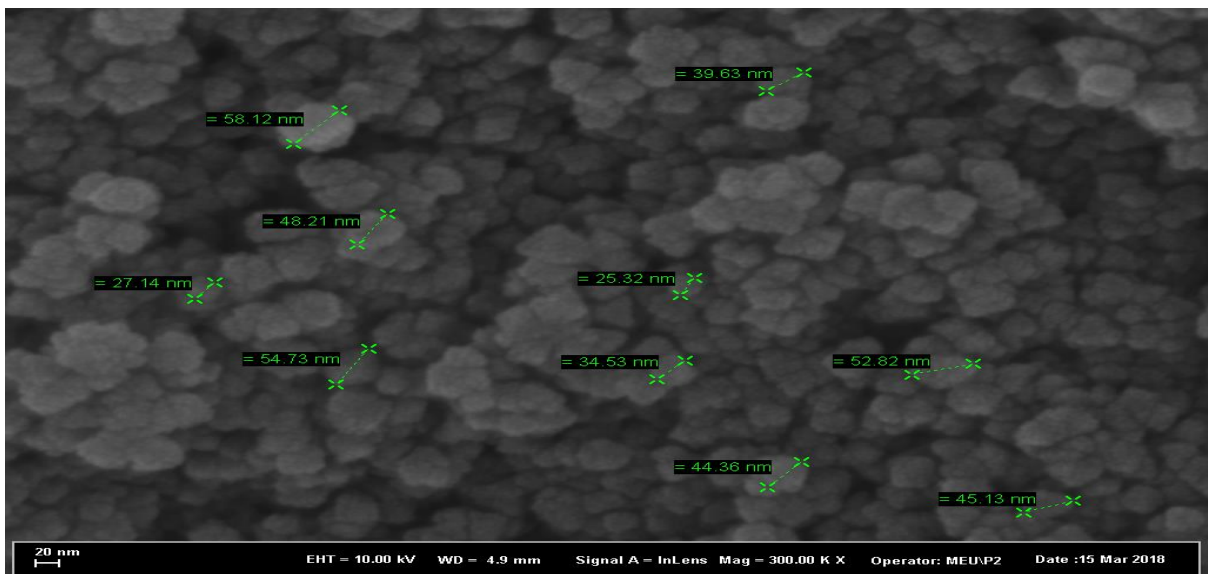
Subkritik su koşullarında hidrotermal yöntemle elde edilen seryum oksit nano katalizörün yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir.

Şekil 4.8’de hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksit katalizör maddesinin SEM fotoğrafı verilmektedir. SEM görüntüsünde yer alan Mag değeri 300.000 kat büyütme sağlandığını ifade etmektedir. Üç boyutlu görüntüleme yapabilmek için SignalA –Inlens detektörü kullanılmıştır. İnorganik madde görüntülemesi yapıldığı için EHT değeri 10.00 kV olarak ayarlanmıştır. WD değeri çalışma aralığını ifade etmekte ve kimyasal nano malzeme görüntüleme işlemi için uygun değer aralığında olan 4,9 mm olarak seçilmiştir. Ayrıca görüntünün sol alt kısmında yer alan 20 nm büyüklüğü fiziksel olarak düz çizgi ile belirtilmiştir.



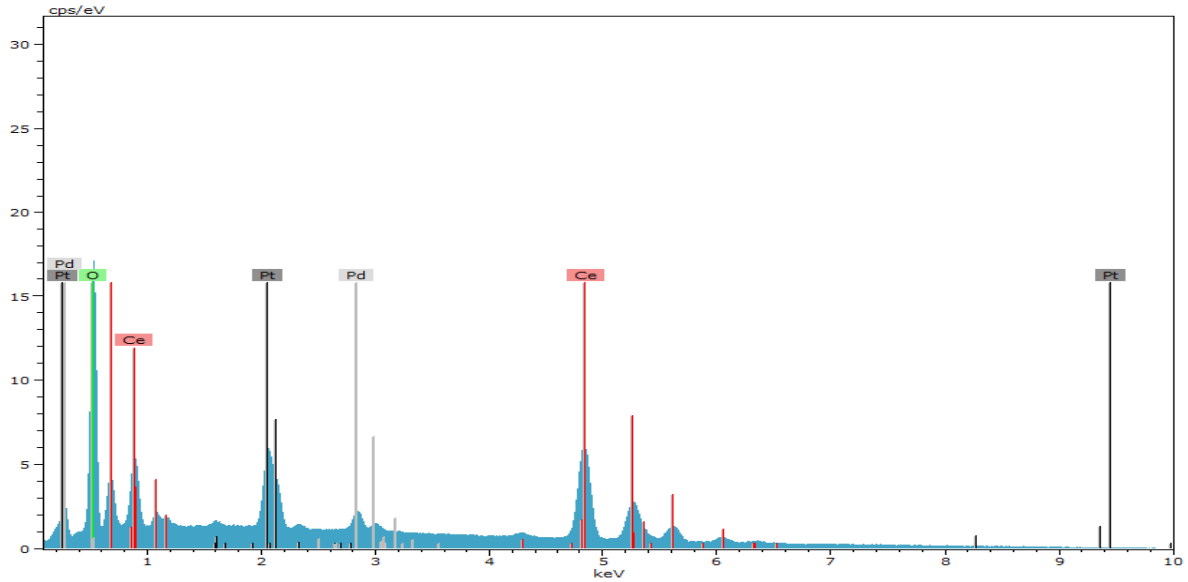
Şekil 4.8. Seryum oksidin SEM Görüntüsü.

Şekil 4.9’da Seryum oksit nano katalizör maddesinin SEM fotoğraflarından, 25-60 nm boyut çapında bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



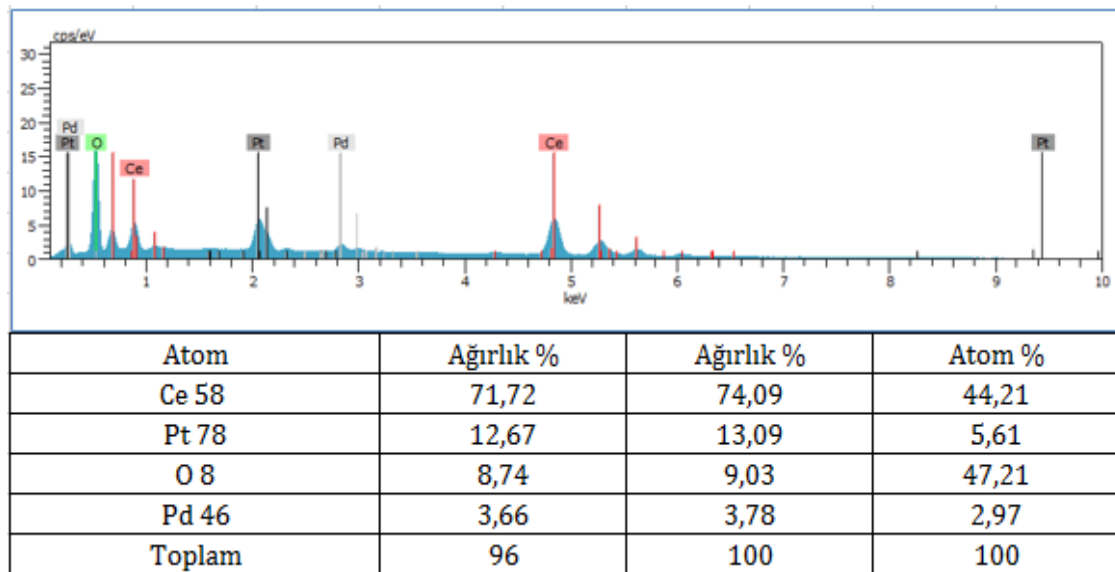
Şekil 4.9. Seryum oksidin Taramalı Elektron Mikroskopunda boyut görüntüsü.

Şekil 4.10'da Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapılan elementel kompozisyonu tanımlayan Enerji Dağılımı X Işını Spektroskopisi (EDS) analiz verileri gösterilmektedir. Kromatogramda yer alan Pd ve Pt pikleri Taramalı Elektron Mikroskobu numune kabından gelmektedir.



Şekil 4.10. Seryum oksit nano katalizör malzemenin EDS kromatogramı.

Şekil 4.11'de Taramalı Elektron Mikroskobu ile sentezlenen seryum oksit nano katalizör numunesinin elementel kompozisyon verileri yüzde atom ve ağırlık cinsinden belirtilmektedir.



Şekil 4.11. Seryum oksit nano katalizör numunesinin yüzde olarak atom ve ağırlık verileri.

4.4. Subkritik Su Oksidasyonu İle Nano Katalizör Varlığında Yapılan Çalışmalar ve TOK Değerlendirmeleri

Seryum oksit varlığında başlangıç referans kirletici Sodyum Antrakinonun 2- Sülfonat'ın organik madde giderimi Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Seryum oksit katalizör varlığında % TOK giderim değerleri.

SIRA	SICAKLIK (K)	OKSİDANT (mM)	ZAMAN (dk)	SONUÇ TOK (%)	+0.1 g CeO ₂ / TOK (%)
11	373	40	20	59,05	20,43
12	373	40	60	76,8	17,4
15	398	60	60	77,8	10,14
16	398	60	20	63,58	16,21
6	423	60	40	53,91	20,43
10	423	20	40	58,76	15,71

Deney çalışma sıcaklıklarında en yüksek ve en düşük TOK değerlerin elde edildiği koşullarda 0,1 g seryum oksit katalizör eklenmesi ile subkritik su yöntemiyle başlangıç referans kirletici Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat'ın organik madde giderimi değerlendirilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanım alanı sahip antrakinon türevi boyar maddelerin oluşturduğu kirliliklerin giderimi üzerine çevre dostu yöntemlerle değerlendirmeler yapılmıştır. Başlangıç referans kirletici olarak Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında;

- Subkritik su oksidasyon yönteminde etkili bir oksidant olan H_2O_2 'nin kullanımıyla Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat için önemli miktarda TOK giderim yüzdesi elde edilmiştir. Subkritik su yönteminde en düşük TOK giderim oranı 100 ppm başlangıç derişimi, 423 K sıcaklık, 60 mM H_2O_2 oksidant varlığında, 40 dakika deney süresi sonunda % 53,91 olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca en yüksek TOK giderim oranı ise 100 ppm başlangıç derişimi, 398 K sıcaklık, 60 mM H_2O_2 oksidant varlığında, 60 dakika deney süresi sonunda % 77,80 olarak elde edilmiştir.
- Deney parametrelerinin TOK giderim yüzdeleri üzerine etkilerini değerlendirmek için CYM kullanılmış ve Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat için TOK giderimini hesaplamada kullanılabilir bir teorik denklem elde edilmiştir. Yapılan deneylerin ardından teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında modelin uygun olduğu tespit edilmiştir.
- Subkritik su oksidasyonu metodunda değişken olarak belirlenen sıcaklık, deney süresi ve oksidant derişiminin tek başına ve birlikte etkileri ortaya konulmuştur.
- Oksidasyon işlemi sonrası her bir Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat'ın giderim yüzdeleri Toplam Organik Karbon ölçümü ve HPLC metoduyla takip edilmiştir.
- Subkritik su ortamında Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat'ın kirlilik giderimine etkilerini incelemek üzere nano katalizör seryum oksit hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminin birçok avantajı bulunmaktadır. Sentez yönteminde metal nitrat çözeltiden metal oksit katalizör sentezi iki basamaklı kısa reaksiyon mekanizmasına sahiptir. Ayrıca bu sentez yöntemi sıcaklık, basınç ve zaman parametreleri üzerinde değişiklik yapabilme olanağı sunmaktadır. Sentezlenen seryum oksit nano katalizör malzemesinin, 25-60 nm boyut aralığında olduğu Taramalı Elektron Mikroskobu ile karakterize edilmiştir.
- Subkritik su ortamında Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat'ın kirlilik giderimine seryum oksit nano katalizörün etkisi incelenmiştir. Seryum oksit nano katalizör varlığında Toplam Organik Karbon giderimi azalmıştır. Sodyum Antrakinon 2- Sülfonat'ın kirlilik giderimi 0,1 g seryum oksit varlığında en düşük olarak 100 ppm başlangıç derişiminde, 398 K sıcaklıkta, 60 mM H_2O_2 oksidant varlığında, 60 dakika deney süresi sonunda % 10,14 olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca en yüksek TOK giderim oranı ise 100 ppm başlangıç

derişimi, 373 K sıcaklık, 40 mM H₂O₂ oksidant varlığında, 20 dakika deney süresinde ve 423 K sıcaklık, 60 mM H₂O₂ oksidant varlığında, 40 dakika deney süresinde sonunda % 20,43 olarak gerçekleşmiştir.

- Seryum oksit nano katalizör varlığının, Toplam Organik Karbon giderimine negatif etki göstermesi araştırılmış ve değerlendirilmiştir. Seryum oksit nano katalizör malzemenin oksijen depolama özelliği nedeniyle, deney ortamında hidrojen peroksit kaynaklı oksijen ve hidroksil radikallerinin oluşumuna negatif etki gösterdiği dolayısıyla organik maddeleri parçalanmasını engellediği düşünülmektedir [47,52,53].



KAYNAKLAR

- [1]. Zimmerman, F. J., Desructive oxidation of organic matter in wastewater disposal. *Chem. Abstr, British Patent* **1954**, 48, 95-96.
- [2]. Luck, F., Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today* **1999**, 53, 81-91.
- [3]. Levec, J.; Pintar, A., Catalytic wet-air oxidation processes: a review. *Catalysis Today* **2007**, 124, 84-172.
- [4]. Barbier, Jr. J.; Delanoe, F.; Jabouille, F.; Duprez, D.; Blanchard, G.; Isnard, P, Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts. *Journal of Catalysis* **1998**, 177, 378-385.
- [5]. Shende, R.V.; Mahajani, V.V., Kinetics of wet oxidation of formic acid and acetic acid. *Ind. Eng. Chem. Res* **1997**, 36, (11), 4809-4814.
- [6]. Küni, G., Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyar Maddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2009.
- [7]. Cebecioğlu, F. N., Reaktif Orange 14 ve Reaktif Blue 2 Tekstil Boyalarının Beyaz Çürükçül Funguz *Lentinus Concinnus* ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [8]. Van der Zee, F.P.; Lettinga, G.; Field, J.A., Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge. *Chemosphere* **2001**, 44, 1169-1176.
- [9]. Başer, İ.; İnanıcı, Y., *Boyar Madde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları: İstanbul 1990; p 7.
- [10]. Şakar, A., Tekstil Atık Sularının Arıtımı, Bitirme tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2003.
- [11]. Eren, Z., İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atık Sularının Arıtılması, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2009.
- [12]. Baser, İ., *Tekstil Teknolojisi*. Marmara Üniversitesi Matbaası: İstanbul, 1998; p 72.
- [13]. Tezcan, F., Lanaset Black B ve Lanaset Red G Boyalarının Subkritik Su İle Katalizörlü ve Katalizörsüz Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2015.
- [14]. Güneş, Y., Ozonla Oksidasyonun Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Arıtılabilirliğine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1999.
- [15]. Aşkal, M., Atık Sulardan Tekstil Boyalarının ve Ağır Metalin Doğal Maddeler Kullanılarak Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2009.

- [16]. Vajnhandl, S.; Marechal, L., Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes and Pigments* **2005**, 65, 89-101.
- [17]. Meriç, S.; Kaptan, D.; Ölmez, T., Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* **2004**, 54, (3), 435-441.
- [18]. İnce, N. H.; Tezcanli, G.; Belen, R. K.; and Apikyan, İ. G., Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001** 29, (3), 167-176.
- [19]. Kapdan, İ. K.; Kargı, F., Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Turk J Environ Sci* **2000**, 24, 161-169.
- [20]. Kocaer, F. O.; Alkan, U., Boyar madde İçeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* **2002**, 7, 47-55.
- [21]. Kaçar, E., Sulu Çözeltilerden Ultrasonik Sistem İle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2013.
- [22]. Solozhenko, E. G.; Soboleva, N. M.; Goncharuk, V. V., Decolourization azo dye solutions by fenton's oxidation. *Water Res* **1995** 29, (9), 2206-2210.
- [23]. Lukac, M.; Perkowski, M., *Evolving Quantum Circuits Using Genetic*, NASA/DoD Conference on Evolvable Hardware, Alevandria USA, 15-18 Temmuz 2002, pp. 1-9.
- [24]. Kayan, B., Nitroaromatik Bileşiklerin Subkritik Su Oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2004.
- [25]. Warring, D. R.; Hallas, G., *The chemistry and application of dyes*. Plenum Press: New York, 1994; p 18-47.
- [26]. Ribeiro, R. S.; Silva, A. M. T.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L.; Gomes, H. T., Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 187, 428-460.
- [27]. Kayan, B.; Gözmen, B., Degradation of acid red 274 using H₂O₂ in subcritical water: application of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 201-202: 100-106.
- [28]. Yalfani, M. S.; Contreras, S.; Medina, F.; Kopinke, F. D., *Appl Catal B: Environ* **2011**, 104, 161-168.

- [29]. Daskalaki, V. M.; Timotheatou, E. S.; Katsaounis, A.; Kalderis, D., Degradation of Reactive Red 120 using hydrogen peroxide in subcritical water. *Desalination* **2011**, 274, 200-205.
- [30]. Yabalak, E.; Döndaş, H.; A. Gizir.; A. M.; Subcritical water oxidation of 6-aminopenicillanic acid and cloxacillin using H₂O₂, K₂S₂O₈ and O₂. *Journal of Environmental Science and Health* **2016**, Part A, 1-11.
- [31]. Gürbüz, G., Deri Endüstrisi Atık Sularının Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton Yöntemleri İle Arıtımında RSM Kullanılarak Proses Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2015.
- [32]. Bezerraa, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveiraa, E. P.; Villar, L. S.; Escaleiraa, L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* **2008**, 76, 965–977.
- [33]. Liua, J.; Chena, P.; Yaoa, W.; Wanga, J.; Wanga, L.; Denga, L.; Hea, J.; Zhanga, G.; Lei, J., Subcritical water extraction of betulinic acid from birch bark. *Industrial Crops and Products* **2015**, 74, 557–565.
- [34]. Çıracı, S., Nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri. *TÜBİTAK* 2004, 4, 4-9.
- [35]. Çıracı, S., Nanoteknolojide yeni ufuklar. *Bilim ve Teknik Dergisi* **2005**, 4, 4-10.
- [36]. Tepe, A., Nano Teknolojide Nano Ölçekteki Yapıların Yerel Olmayan Elastisite Çerçevesinde İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [37]. Ramsden, J., Nanoteknolojinin esasları. *ODTÜ Yayıncılık* **2011**, 14.
- [38]. Ayaz, B., Nanoteknoloji ve Uygulamaları. Bitirme Tezi, Y.T.Ü. Makina Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2011.
- [39]. Altınçekiç, T. G., Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [40]. Luther, W., International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology. *Technodiezentrum* **2004**, 8, 3-4.
- [41]. Bayındır, M., Nanoteknoloji hayatımızda, bilim ve ütopya. *Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi* **2005**, 12-18.
- [42]. Kayır, Y. Z.; Baççıl, E. G., *Nanoteknoloji Nedir*, 15. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 11-13 Kasım 2010, pp. 8-13.

- [43]. Goonan, T. G., *Rare earth elements-end USE and Recyclability*, ABD Jeolojik Araştırmaları, Virjinya, 1 Mart 2011, pp .
- [44]. Bhat, A. K., Metal-Doped Rare Earth Oxide Catalysts For Condensations to Ketones. Master Thesis, Louisiana State University, Louisiana, 2004.
- [45]. Arndt, D. P.; Azzam R. M. A.; Bennett J. M.; Borgogno J. P., Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials. *Applied Optics* **1984**, 23, (20), 3571–3596.
- [46]. Imagawa, H.; Sun, S., Controlled syntesis of monodisperse CeO₂ nanoplates developed from assembled nanoparticles. *The Journal of Phys. Chem* **2012**, 116, 2761-2765.
- [47]. Uldana, Z., Nano Çubuk Sentezi Ve Elektro-Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012.
- [48]. Zhang, J.; Fu, D.; Xu, Y.; Liu, C., Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences* **2010**, 22, (8), 1281-1289.
- [49]. Malzeme Bilimi. Net, Malzeme Karekterizasyonunda “Sem” Cihazının Önemi, <https://malzemebilimi.net/malzemekarekterizasyonunda-sem-cihazinin-onemi.html> (20.01.2016)
- [50]. Hayashi, H., Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Journal of Sciences* **2010**, 3794-3817.
- [51]. Panichayupakaranant, P.; A Sakunpak and Athip Sakunphueak., Quantitative HPLC determination and extraction of anthraquinones in senna alata leaves. *Journal of Chromatographic Science* **2009**, 47.
- [52]. Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng. W.; Zhang, H. P.; Liu, H. C.; Yan, C. H., Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380-24385.
- [53]. Yang, Z.; Zhou¹, K.; Liu, X.; Tian, Q.; Deyi Lu, D.; Yang, S., Single-crystalline ceria nanocubes: size-controlled synthesis, characterization and redox property. *Nanotechnology* 2007, 18, 1-4.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Mustafa RAT

Doğum Tarihi :04.06.1982

E-mail : ratkim@hotmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Erciyes Üniversitesi	2001-2005
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji	Mersin Üniversitesi	2013-

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimyager	Lesaffre Özmaya	2008-2010
Uzman	Tarım ve Kırsal Kalkınmayı Destekleme Kurumu	2012-

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

Uluslararası Özet- Sözlü: Mustafa Rat, Özkan Görmez, Erdal Yabalak, A. Murat Gizir., Degradation of Sodium Anthraquinone 2-Sulfonate using Nano Metal Oxide Catalyst Synthesized in Subcritical Water. International Conference On Advances In Natural & Applied Science ICANAS 2018, 2018-05-09, 2018-05-12, ANTALYA, Türkiye, 2018.