

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YEŞİL KİMYA İLE SENTEZLENEN SERYUM OKSİT NANOPARÇACIKLAR
İLE SULARDAN BOYALARIN UZAKLAŞTIRILMASI**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bersu GEÇİM

(509171225)

Kimya Bölümü

Kimya Programı

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma Bedia BERKER

TEMMUZ 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509171225 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Bersu GEÇİM ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YEŞİL KİMYA İLE SENTEZLENEN SERYUM OKSİT NANOPARÇACIKLAR İLE SULARDAN BOYALARIN UZAKLAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma Bedia BERKER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri üyeleri : Doç. Dr. Nevin ÖZTEKİN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hakan KAYGUSUZ
Altınbaş Üniversitesi

Teslim Tarihi : 15 Haziran 2020
Savunma Tarihi : 13 Temmuz 2020





Babam ve anneme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışması sürecim boyunca konumun belirlenmesi, planlanması, yürütülmesi ve tez haline getirilmesinde en büyük katkıya sahip saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Fatma Bedia ERİM BERKER'e,

Laboratuvarımızın araştırma görevlilerinden, ve bütün çalışmalarım boyunca her türlü yardımını hissedebildiğim sevgili Öğr. Gör. Zeynep KALAYCIOĞLU'na,

Lisans tez danışmanım olan ve üniversite hayatım boyunca kıymetli önerileriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a,

Manevi destek ve yardımlarını, aynı laboratuvarı paylaşmasak da bildiğim değerli ve sevgili Araş. Gör. Yusuf ALÇAY, Araş. Gör. Özgür YAVUZ, Doç. Dr. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş. Gör. Mustafa Semih YILDIRIM, Araş. Gör. Hande R. PEKBELGİN KARAOĞLU'ya,

Uzun zamandır tanıdığım ve hep yanımda olan sevgili hocalarım Ilgın NAR ve Armağan ATSAY'a,

En büyük destekçim, en yakınım, gelecekteki eşim, benim için çok değerli olan sevgili Halil Burak AKAR'a ve kıymetli ailesine,

İTÜ'deki lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımı daha keyifli hale getiren, her zorluğumda yanımda olan, varlıklarıyla hayatımı güzelleştiren canım arkadaşlarım Güner TERZİ, Dila ÇETİN, Seçil KIRLANGIÇ, Hülya ARIBUĞA, Emre ÖZDEMİR ve Utku ERTUĞRAL'a,

Liseden beri her anımda yanımda olan biricik arkadaşım Av. Seda ÜLGER'e ve sevgili ailesine,

Yüksek lisans yapmamdaki en etkili kişi olan, en büyük gurur kaynağım, başarılarıyla kendine hayran bırakan canım babam Yavuz GEÇİM'e; ve her kahrımı sabırla karşılayan, her sıkıntıyı beraber omuzlayabileceğimizi bildiğim, en kıymetlim canım annem Figen GEÇİM'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu tez çalışması İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (TYL-2019-42203) tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2020

Bersu GEÇİM
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfalar

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Çevre Kirliliği	3
2.1.1 Atık sular.....	4
2.2 Boyar Madde Kimyası.....	5
2.2.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması	6
2.2.1.1 İyon özelliklerine göre sınıflandırma.....	6
2.2.1.2 Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma	7
2.2.1.3 Kullanım alanlarına göre sınıflandırma	9
2.2.2 Metilen mavisi (MM)	12
2.3 Nanoteknoloji.....	13
2.3.1 Nanoteknolojinin tarihçesi	13
2.3.2 Nanoparçacıklar	14
2.3.3 Metal oksit nanoparçacıklar	15
2.3.4 Seryum oksit nanoparçacıklar	17
2.4 Fotokatalitik Oksidasyon	17
2.4.1 Fotokatalitik oksidasyonu etkileyen faktörler	18
2.4.1.1 pH etkisi	18
2.4.1.2 Boyar madde konsantrasyonu etkisi	19
2.4.1.3 Fotokatalizör konsantrasyonu etkisi	19
2.4.2 UV radyasyon kaynağı	19
3. DENEYSEL BÖLÜM	21
3.1 Kimyasallar ve Cihazlar	21
3.1.1 Kimyasallar	21
3.1.2 Cihazlar	21
3.2 Fotokatalitik Aktivite.....	21
3.3 Metot Optimizasyonu	22
3.3.1 pH etkisi	22
3.3.2 Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi	24
3.3.3 Fotokatalizör konsantrasyonu etkisi	25
3.4 Yeşil Kimya ile Sentezlenmiş Seryum Oksit Nanoparçacıklardan Boya Giderimi	26
4. SONUÇ VE YORUMLAR.....	29
4.1 pH	29

4.2 Metilen Mavisi Konsantrasyonu	31
4.3 Fotokatalizör Konsantrasyonu	32
4.4 Yeşil Kimya ile Sentezlenmiş Seryum Oksit Nanoparçacıklardan Boya Giderimi	34
REFERANSLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	43



KISALTMALAR

UV-VIS	: Ultraviyole Görünür Işık Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
MM	: Metilen Mavisi
NP	: Nanoparçacık
Pc	: Ftalosiyanin



SEMBOLLER

dk	: Dakika
g	: Gram
mg	: Miligram
ppm	: Milyonda Bir Birim (parts per million)
rpm	: Dakikadaki Dönme Sayısı (round per minute)
nm	: Nanometre
L	: Litre
mL	: Mililitre
A₀	: Başlangıç Absorbansı
A_t	: t Süre Sonraki Absorbansı
Å	: Angström



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nanoparçacıkların güncel uygulama alanları.....	15
Çizelge 3.1 : Çalışılan pH değerleri (2, 4, 6, 8) için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri.	23
Çizelge 3.2 : Çalışılan pH değerleri (11 ve 12) için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri.	24
Çizelge 3.3 : Çalışılan metilen mavisi konsantrasyonları için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri	25
Çizelge 3.4 : Çalışılan seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonları için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri	26
Çizelge 4.1 : pH optimizasyonu çalışması sonucu elde edilen % giderim değerleri.....	29
Çizelge 4.2 : pH 11 için elde edilen deney sonuçları ve ortalama %giderim miktarları	30
Çizelge 4.3 : pH 12 için elde edilen deney sonuçları ve ortalama %giderim miktarları	30
Çizelge 4.4 : MM konsantrasyonları optimizasyonu çalışmaları sonucu elde edilen % giderim değerleri.....	32
Çizelge 4.5 : Fotokatalizör konsantrasyonu optimizasyonu çalışmaları sonucu elde edilen % giderim değerleri	33
Çizelge 4.6 : Kestane balı kullanılarak sentezlenmiş CeO ₂ NPs ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen % giderim değerleri.....	34



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Brooker'ın merosiyanini yapısı	7
Şekil 2.2 : Bismark kahverengi yapısı.	8
Şekil 2.3 : Antrakinon iskelet yapısı.	8
Şekil 2.4 : Bir pigment olan bakır Pc yapısı.	9
Şekil 2.5 : İndigo mavisi ve moleküller arası hidrojen bağlarının gösterimi.	9
Şekil 2.6 : Dispers sarısı 42 yapısı.	10
Şekil 2.7 : Direkt kırmızısı 28 (Kongo kırmızısı) yapısı.	10
Şekil 2.8 : Vatlama prosesi.	11
Şekil 2.9 : Mordan kırmızısı 19 yapısı.	11
Şekil 2.10 : Reaktif mavisi 19 yapısı.	12
Şekil 2.11 : Metilen mavisi yapısı.	12
Şekil 2.12 : UV lamba kabini.	19
Şekil 4.1 : pH optimizasyonu çalışması ve zamana karşılık % giderim grafiği	29
Şekil 4.2 : pH 11 ve 12 için zamana karşılık elde edilen % giderim sonuçları.	31
Şekil 4.3 : Farklı metilen mavisi konsantrasyonları için zamana karşılık % giderim değerleri grafiği.	32
Şekil 4.4 : Farklı seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonları için zamana karşılık elde edilen % giderim grafiği.	33
Şekil 4.5 : Kestane balı kullanılarak sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıklar için zamana karşı elde edilen % giderim grafiği	34



YEŞİL KİMYA İLE SENTEZLENEN SERYUM OKSİT NANOPARÇACIKLAR İLE SULARDAN BOYALARIN UZAKLAŞTIRILMASI

ÖZET

Gün geçtikçe endüstrinin ilerlemesi ile birlikte çevresel kirlilik oranı da artmaktadır. Çevre kirliliğinin ekosistemdeki hedef kitlesi başta insanlar olmak üzere tüm canlılardır. Endüstriyel üretim fabrikalarından salınan tüm kirlilikler doğaya nüfuz etmektedir. Suyu, havayı, toprağı ve daha birçok alanı kirletmektedir. Çevre kirliliğinin nedenlerine bakıldığında, hızlı nüfus artışı, bu kalabalık nüfusun yerleşirken gerekli konut alanını sağlamak amacıyla neden olduğu çarpık kentleşme, şehirleşme ihtiyacı, sanayileşme gibi sebepler söylenebilir. Gerek sanayi tarafından, gerekse insan kaynaklı atık malzemelerin fazlalaşması gibi sebepler çevreyi direkt olarak kirletir. Nedeni insanlar olan çevre kirliliğinin sonuçları da yine en çok insanları etkilemektedir. Kirliliğin sonuçlarına bakıldığında ise gelecek nesil için en büyük tehlike küresel ısınmadır. Küresel ısınmaya bağlı olarak, iklimler değişir, buzullaşma veya kuraklaşma gibi doğa üstü sayılabilecek değişiklikler görülebilir, mevsimlerde kaymalar meydana gelebilir. Çevre kirliliğinin başka bir sonucu olarak bu doğa olaylarından kaynaklı olarak da nesli tükenen canlıları söylenebilir. Tarım ilaçlarının bilinçsizce kullanımının doğurduğu bir sonuç olarak da toprak veriminin, tarım veriminin azaldığı, toprak erozyon oranının sıklaştığı bilinmektedir. Bu toprak verimliliği azaldıkça üretilen besinlerde yetersizlik ve tüketilen besinlerde beslenme sorunları ortaya çıkmaktadır. Hava ve su kirliliğinin bir sonucu olarak sağlık sorunları ve salgın, bulaşıcı hastalıkların yaygınlaştığını söylemek de mümkündür. Ayrıca su kirliliği nedeniyle içme suyunun azaldığı da görülmektedir.

Tüm bu kirliliklerin arasında canlılar için en tehlikelisi yaşam kaynağı olan suyun kirlenmesidir. Çünkü çevre kirliliğinin etkili sonuçlarından birisi de suların kirlenmesi sonucu içme suyunun ve temiz su miktarının gün geçtikçe azalmasıdır. Tekstil, kozmetik, boya ve ilaç başta olmak üzere pek çok endüstrinin atık sularından içme sularına karışan kirlleticilerin önemli bir bölümü boyalardır. Günümüzde 100.000 çeşidin üzerinde ticari boya üretilmektedir. Bunların toksik etkisinin ötesinde doğal sulara karışan çok az bir miktarı bile güneş ışığını ve fotosentezi engelleyerek suda çözünen oksijen miktarının azalması ile sulardaki yaşamı etkiler. Doğal su kaynaklarından boya kirliliğinin giderilmesi önemli bir çevre problemidir. Boyaların giderilmesi için en etken yol absorpsiyon olmasına rağmen, boyanın absorbandan giderilmesi ikincil bir problemdir. Son zamanlarda boyaların atık sulardan veya kirlenmiş doğal sulardan fotokatalitik degradasyonla giderilmesi gündemdedir. Sağladığı kolaylıklar ve ekonomik olarak uygun olması sebebiyle, atık su temizlenmesinde yöntem olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bu tez çalışmasındaki temel hedef yüksek verim elde edebileceğimiz uygun maliyetli ve çevre dostu bir yöntem geliştirmektir.

Çalışmamızda boyar madde içeren sulu çözeltilerden fotokatalizör tekniği ile boya giderimi amaçlanmıştır. Fotokatalizör olarak metal oksit nanoparçacık tercih edilmiştir. Yüzdece boya giderimi hesaplamak için bir yöntem geliştirilmiş ve koşullar belirlenmiştir. pH, boya konsantrasyonu ve fotokatalizör konsantrasyonunun etkisi

araştırılmış ve her bir parametre için uygun değerler belirlenmiştir. Metot optimizasyonu aşamaları ticari seryum oksit nanopartiküller kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu tez kapsamında, boyar madde olarak bir tiazin boya grubunun bir yesi olan metilen mavisi kullanılmıştır. Fotokatalizör olarak kullanılan metal oksit nanoparçacık ise seryum (IV) oksit nanoparçacıklardır. Hazırlanan metilen mavisi içeren sulu çözeltilere fotokatalitik seryum oksit nanopartikül eklenerek deneyler gerçekleştirilmektedir.

Yöntemin temel prensibi, bu sulu çözeltinin içerisindeki boyar maddenin UV ışık kaynağı ve fotokatalizör sayesinde parçalanmasıdır. Fotokatalitik degradasyon ile boyar maddenin yapısındaki kromofor gruplar biyolojik parçalanmaya uğrayacak ve renk değişimi meydana gelecektir. Degradasyon verimi kontrolü ise UV-Vis spektrofotometre ile metilen mavisinin karakteristik dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle deneyi gerçekleştirebilmek amacıyla pH, boyar madde konsantrasyonu ve fotokatalizör konsantrasyonu gibi koşullar ticari seryum oksit nanopartikülleri kullanımı ile belirlenmiştir. Optimize edilen koşullarda %81,6 lık boya giderme etkisi sağlanmıştır. Daha sonra deney kapsamında optimize edilmiş koşullar geliştirilen metot doğrultusunda bu teknik araştırma grubumuz tarafından kestane balından yeşil kimya yöntemiyle sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıklar ile uygulanmıştır. Bu koşullar sonucunda geliştirilen teknik ile %78,9 giderim elde edilmiştir. Elde edilen değer, ticari nanopartiküller ile elde edilen giderim yüzdesine çok yakındır. Yeşil yöntemlerle elde edilen nanopartiküllerin birçok alanda etkin kullanımı için vaad edici bir sonuçtur.

REMOVAL OF DYES FROM WATER WITH CERIUM OXIDE NANOPARTICLES SYNTHESIZED WITH GREEN CHEMISTRY

SUMMARY

Lives of the people are depend on everything that happens in the environment. They live according to balance of the nature. The general name of the medium in which all living things in the world can live is called the environment or ecosystem. Water, air, and soil are the parts of the environment. When they are polluted by external factors, will make living beings' lives more difficult. Their life qualities will be decreased because of the environmental pollution. Day by day, the rate of environmental pollution increases. The target audience of environmental pollution in the ecosystem is all living things, especially humans. Not only humans, but also animals and plants will be the most affected by this pollution, obviously. Pollution is all the ecological damages in the environment that disrupt the natural balance. Environmental pollution is caused by people mostly. People who pollute the environment are still the most affected living creatures by this environmental pollution.

There are many causes of the pollution. With the adverse effects on all the physical elements of the environment, foreign substances that cause the living elements of all living things to be adversely mixed with air, water and soil. The reasons why pollution is getting worse day after day can be arranged as rapid population growth, urbanization and tourism. But the main cause is industrialization. Pollution can be caused by advancing technology and industry. This industrialization and industrial wastes are very dangerous factors for humanity. The inclusion of foreign substances into this ecosystem, which negatively affects the living elements of living things belonging to this environment, is called environmental pollution.

Obviously, there are some results of pollution, too. The consequences of environmental pollution are sometimes very hazardous. Therefore, environmental pollution negatively affects the future. Global warming is the most dangerous problem for the world and that's why climate changes can happen due to pollution. Seasonal transitions can slow down or extend. Today, that result can be seen clearly. Because of global warming, problems like glacier, desertification etc. can occur. As another result of pollution, the amount of drinkable water resources is decreasing day by day. And health problems, epidemic and infectious diseases can be experienced. Environmental pollution affects animals and plants as well as humans. The living species are being extinct due to environmental pollution. Also, unconscious use of pesticides, causes to soil erosion. The efficiency of soil is going to be decreased, and consequently inadequate production and nutrition problems will arise.

There are many types of environmental pollution; water pollution, air pollution, noise pollution, soil pollution etc. They are named by the name that is the cause of the pollution or by the area in which it occurs. Plants, animals and, the most importantly, humans are affected by these impurities. However, the biggest guilty of this pollution are people living in the same ecosystem. When it comes to human health, the most dangerous

pollution is water pollution. Because the most necessary need for people and the new generation that will come after them is water. These pollutants for living creatures, which are the source of life, are mixed with water and nature as a result of industrial production with the developing technology. And this result creates permanent damage for environment. The environmental pollution that occurs can completely change the balance of the ecosystem. Water born diseases like liver-kidney diseases, diarrhea, vomiting, gastro diseases etc. will occur in human body.

All impurities released from industrial production factories penetrate into the nature. It pollutes water, air, soil and many other areas. However, the most dangerous is the pollution of water, which is the life source of living things. For this reason, treatment of wastewater is a very important issue. That is why, many studies on water treatment have been carried out in recent years. These studies are important studies for keeping nature clean and living creatures healthy. Dyes are released to the environment as a result of production in many different industries, mainly textiles, cosmetics, and pharmaceutical industries. Dyes with over 100,000 different commercial types are the significant part of the pollutants that cause water pollution. In addition, even a small amount of dye mixed into natural water blocks sunlight, influencing photosynthesis and the reduction of water-soluble oxygen, hence damaging the aquatic life. Thereby, removing dyes from wastewater is very important environmental problem.

There are many methods to remove impurities from water. These methods include filtration, absorption, precipitation and photodegradation. The most effective and economical technique used in cleaning wastewater is the absorption method. However, removing the absorbed pollutants are a secondary problem. Recently photocatalytic degradation methods are getting popular due to the convenience of this method and its economical advantage. Photocatalytic methods have become a preferred method for removing pollutants in wastewater in recent years. In photocatalytic reactions, using semiconductor metal oxide compounds has been a highly preferred method in recent years. These metal oxides nanoparticles can be used in wastewater to remove organic pollutants.

The main goal in this thesis study is to develop a cost-effective and environmentally friendly photocatalytic method in which we can achieve high efficiency.

In this study, dye removal is aimed with photocatalyst technique from aqueous solutions containing dyestuff. Methylene blue dye was chosen as a model dye. Methylene blue dye is a basic and cationic dye. The chemical formula $C_{16}H_{18}ClN_3S$. It's molar mass is 319,85 g/mol, so, methylene blue dye is a large and polar molecule with high water solubility that can hold on charged negative surfaces.

Cerium oxide nanoparticles were chosen for photocatalyst. A method has been developed and conditions have been determined to calculate the percentage dye removal. Among the semiconductor metal oxides, the reason cerium oxide compound stands out is that its usage area is very wide. These usage areas are; it can be said as a catalyst, as a material with a high refractive index, as an electrolyte material for fuel cells. The most common use of cerium oxide nanoparticles is as a photocatalyst. If air or oxygen is present in the experimental environment under UV radiation, semiconductor metal oxides are capable of removing organic pollutants. The metal oxide is activated by light ($h\nu$) and forms pairs of electrons with a strong reducing / oxidizing agent.

Photodegradation process is examined in dark medium. Experiments will be done in UV irradiation source. First of all, the UV irradiation device must be defined. It is a closed box with a UV lamp. Inside this box, there are three UV lamps capable of irradiating at

different wavelengths. The lamp of the device is closed by burning the lamp that can emit radiation at the desired wavelength. This is how it is possible to have it irradiate for the desired time.

The aim of this work is to develop a brand new technique for photodegradation of methylene blue dye by using cerium oxide nanoparticles. The effect of pH, dye concentration and photocatalyst concentration were investigated and appropriate values were determined for each parameter. Method optimization steps were performed using commercial cerium oxide nanoparticles.

In this thesis, methylene blue, a member of a thiazine dye group, is used as dyestuff. The metal oxide nanoparticle used as photocatalyst is the cerium (IV) oxide nanoparticle. Photocatalytic cerium oxide nanoparticle is added to the aqueous solutions containing methylene blue.

The basic principle of the method is that the disintegration of this obtained solution occurs due to the UV light source. With photocatalytic degradation, chromophore groups in the structure of the dye will undergo biological breakdown and color change will occur. Degradation efficiency control was carried out with UV-Vis spectrophotometer at the characteristic wavelength of methylene blue. Then, the photocatalytic degradation yield was calculated and analyzed as a percentage using appropriate formulas.

pH optimization studies were carried out first. pH values were chosen as 2, 4, 6, 8, 11, 12 for this study. Six 10 mL aqueous solutions containing 5 ppm of methylene blue were prepared for each pH value first. The desired pH values were adjusted using sodium hydroxide and hydrochloric acid solutions. The absorbance value of the solution set at the desired pH value is measured at 664 nm using the UV-Vis spectrophotometer and this value is recorded as A_0 .

15 mg commercial cerium oxide nanoparticle is added. In order to mix well, it is mixed with an magnetic stirrer for one hour and then in an ultrasonic bath for ten minutes. When the mixing process was over, it was exposed to radiation in the UV device for 20, 40, 60, 80, 100, and 120 minutes. The solutions from the device were centrifuged and the absorbance value of the clear part of the decanted was measured. This value is also recorded as A_t . Among these pH values, the highest yield was determined at pH 12.

The next condition will be determined is the dye concentration. This time, the same study was done for 2, 5, 5 and 7,5 ppm solutions with pH of 12 as determined before. Six methylene blue solutions of 10 mL were prepared at the desired concentration and their pH was adjusted to 12. Initial absorbance values, before adding photocatalysts, are noted as A_0 . 15 mg commercial cerium oxide was added to it and mixing processes were performed in the same way as before. Thoroughly mixed solutions were put into the UV irradiation source for the specified times. After the irradiation process, the solutions pass through the centrifuge and decante stages and the absorbance values are measured and recorded as A_t . In the appropriate formula, the values are replaced and % degradation values are calculated. The maximum value was found for 5 ppm MM solution; so, the methylene blue concentration has also been optimized.

The other two conditions are determined. pH was found as 12 and dye concentration was found as 5 ppm in the experiments. And the last condition to be determined is the photocatalyst concentration. Six 10 mL aqueous methylene blue solutions of 5 ppm with a pH of 12 were prepared. As in previous experiments, the initial absorbance value was measured and recorded as A_0 . This time, 10, 15 and 20 mg of different amounts of commercial cerium oxide nanoparticles were added to the prepared solutions and the

same mixing processes were applied. The mixed solutions are left in the UV irradiation source for the specified time (20-120 min). The resulting solutions are rotated for 5 minutes at 7000 rpm and removed from the excess nanoparticles by decanting. The absorbance values of the resulting solutions are measured. After making the necessary calculations, all conditions are optimized.

Thus, all parameters were determined for this experiment. pH, dye concentration, and metal oxide nanoparticle concentration are optimized. In accordance with the determined conditions, 81,6% efficiency was provided. A brand new method has been developed for the removal of dyes from water with conditions determined as pH value 12, methylene blue concentration 5 ppm and cerium (IV) oxide concentration 1,5 g/L.

In line with the determined conditions and the new method developed, the same study was applied for cerium oxide nanoparticles synthesized by chestnut honey by our research group. As a result of this study, dye removal was achieved with a yield of 78,9%. The result with cerium oxide nanoparticles obtained from chesnut honey via a green process was found very close to that obtained with commercial nanoparticles. Thus, the result is promising for the usage areas of nanoparticles obtained by green processes.

1. GİRİŞ

Gün geçtikçe daha tehlikeli bir problem haline çevre kirliliğine engel olmak için en etkili önlemlerden birisi suların kirliliğini azaltmaktır. Atık su giderimi bilimsel çalışmalar için temel hedef haline gelmiştir. Boya ve organik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması amacıyla birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu tezin içeriğinde bulunan çalışmada sulu çözeltilerden boya giderimi hedeflenmiştir. Ancak diğer çalışmalarından farklı olarak çevre dostu bir yöntem ile sentezlenmiş olan nanoparçacıklar kullanılmıştır. Sentezlenen metal oksit nanoparçacıklar ile, çok uygun fiyatlı ve az ürün sarfıyatı vadeden bir teknik ile, yani fotokatalitik oksidasyon tekniği ile boya giderimi gerçekleştirilmiştir.

Metal oksit yarı iletkenlerin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde sıkça karşımıza çıkmaktadır. Gelişen teknoloji ile orantılı olarak fotodegradasyon çalışmaları da sayıca artış göstermektedir. Chan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada fotokatalizör olarak titanyum dioksit, çinko dioksit ve seryum oksit gibi farklı metal oksit yarı iletkenleri ile atık sularda boya giderimi incelenmiştir [1].

Metal oksit yarı iletkenlerin sentezi için kullanılan yeşil sentez tekniği çevre dostu bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda çok ilgi çeken bir teknik haline gelmiştir. Elahi ve arkadaşları bir adaçayı ekstraktı (*Salvia macrosiphon Boiss*) kullanarak yeşil sentez tekniği ile seryum oksit nanoparçacık sentezlemiş ve bu nanoparçacıkların rhodamine-B boyar maddesi üzerindeki fotokatalitik aktivitesini incelemiştir [2]. Buna benzer bir başka bir çalışma Sharma ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise aynı şekilde yeşil sentez tekniği ile *Azadirachta indica* bitkisinin ekstraktından seryum oksit nanoparçacıklar sentezlenmiş ve nanoparçacıkların fotokatalitik aktivitesini rhodamine-B boyar maddesi üzerinde ölçerek %96 oranında giderim elde etmişlerdir [3].

Fotokatalizör olarak kullanılabilen metal oksit yarı iletkenlerin sentezi için sadece yeşil sentez tekniği değil, birçok başka metot da mevcuttur. Literatürde de bu teknikler kullanılarak fotokatalizörler sentezlenmiş ve yüzdece giderim hesaplamaya dayalı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Li ve grubunun yaptığı bir çalışmada sentezlenmiş seryum

oksit nanoparçacıklar ile rhodamine-B ve metil oranj boyar maddelerinin, ve tetrasiklin antibiyotikinin fotokatalitik bozunmasına dair bir çalışma yapılmıştır [4].

Farklı boyar maddeler için de birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Mishra ve arkadaşları alizarin red-S (ARS) ve eriochrome black-T (EBT) boyar maddelerinin renk giderimi, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıklar kullanılarak hesaplanmıştır [5]. Bu amaçla çeşitli boyar maddeler, değişik sentez yöntemleri ve metal oksit nanoparçacığının yapısındaki metaller değiştirilerek kullanılırsa farklı çalışmalar meydana gelir. Bambaşka bir boyar madde olan tripan mavisinin de giderildiği çalışmalar mevcuttur [6]. Alternatif bir sentez yöntemi olan kimyasal çöktürme metodu ile sentezlenmiş seryum oksit nanopartiküllerin metilen mavisinin degradasyonu üzerindeki aktivitesi ise Pouretedal ve Kadkhodaie tarafından ölçülmüştür [7].

Çevre kirliliğini önlemek amacıyla literatürde atık su arıtımı temalı birçok çalışma bulunmaktadır. Çalışma grubumuzca yapılan araştırmalarda, sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) anyonik sürfaktanı ve piranin boyar maddesi gibi çeşitli ekosistem kirleticilerin giderimi ve florürün yeraltı sularından uzaklaştırılması gibi konular mevcuttur [8-10].

Buna benzer diğer çalışmalarda da metilen mavisinin absorpsiyonu ele alınmıştır. Uyar ve arkadaşları, hazırladıkları aljinat-montmorillonit kompozit kürecikleri [11] ile çalışırken; Balkız ve arkadaşları ise benzer çalışmayı grafen oksit/aljinat kriyojel kürecikleri [12] kullanarak gerçekleştirmiştir.

Bu çalışmadaki temel hedef ise metilen mavisi boyar maddesinin ticari seryum oksit nanoparçacıklar ile giderimi için yeni bir metot geliştirmek ve geliştirilen metodu grubumuz tarafından yeşil kimya ile sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıkları için uygulamaktır. Bu amaçla parametreler belirlenmiş ve maksimum giderimi sağlayan koşullar ile bir yöntem oluşturulmasının ardından kestane bal numunesinden sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıklar için geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Çevre Kirliliği

Gün geçtikçe ilerleyen teknoloji ve endüstri nedeniyle meydana gelen kirlilikler insanlık için oldukça tehlikeli bir faktör haline gelmiştir. Dünyadaki bütün canlıların hayatlarını devam ettirebildikleri, yani yaşadıkları ortamın genel adı çevre veya ekosistem olarak adlandırılmaktadır. Bu çevreye ait olan canlıların yaşam unsurlarını olumsuz yönde etkileyen yabancı maddelerin bu ekosisteme dahil olmasına ‘çevre kirliliği’ denir.

Çevre kirliliğinin birçok çeşidi bulunmaktadır; su kirliliği, hava kirliliği, gürültü kirliliği, toprak kirliliği gibi kirliliğin nedeni olan isimle veya gerçekleştiği alan ile isimlendirilirler. Çevre kirliliğinden en çok etkilenenler tabiki de canlılardır. Bitkiler, hayvanlar ve en önemlisi insanlar bu kirliliklerden çok etkilenmektedir. Ancak bu kirliliğin en büyük suçluları, yine aynı ekosistemde yaşayan insanlardır. Konu insan sağlığı olunca en tehlikeli kirlilik, su kirliliğidir. Çünkü insanların ve kendilerinden sonra gelecek olan yeni nesil için en gerekli ihtiyaç sudur. Yaşam kaynağı su olan canlılar için bu kirleticiler, gelişen teknoloji ile birlikte yapılan endüstriyel üretimler sonucunda sulara ve doğaya karışmaktadır ki bu da çevre kirliliği için kalıcı hasarlar yaratır. Oluşan çevre kirliliği ekosistemin dengesini tamamen değiştirir, hatta iklim değişikliklerine bile sebep olabilir [13].

İnsanların yaşamını etkileyen tek kirlilik su kirliliği değildir. Hava kirliliğinin sonuçları dolaylı yoldan da olsa suları kirletmektedir. Asit yağmurları bu sonuçlardan birisidir. Asit yağmuru, atmosferde bulunan asidik kimyasalların kar, sis, yağmur, çığ gibi doğal hava olayları aracılığıyla yeryüzüne düşmesidir. Asit yağmurunun pH değeri normal yağmur suyunun altındadır. Doğal ve insan kaynaklı kükürt ve azot gazları bulutların içine emilir ve bu emilen gazlar yağışlar ile yere iner. Bu kükürt dioksit ve azot oksit gazları rüzgarla diğer ülkelere bile taşınabilmektedir [14]. Asit yağmurları denizlerde, nehirlerde yaşayan balıkları, yağmur suyundan etkilenmiş olan

ağaçları ve yapraklara zarar verir. Bu balıkları yiyen ve yaprakların ürettiği oksijeni tüketen canlılar da bu olumsuz koşullardan etkilenmektedir [15].

İnsan sağlığını tehdit eden en önemli faktörlerden birisi endüstriyel çalışmalar sonucu oluşan kirleticiler ve evsel artıklardır. Bu artıklar hiçbir işlem görmeden doğaya verildiği takdirde ‘atık’ adını alırlar. Eğer atıklar doğaya salınmadan önce başka bir yerde değerlendirilir veya parçalanırsa çevre kirliliği bir nebze de olsa engellenebilir [16].

2.1.1 Atık Sular

Sürekli gelişmekte olan bilim ve teknoloji çalışmaları sonucu bazı üretim proseslerinin doğuracağı en büyük ve en tehlikeli sonuç atık sulardır. Bu atık suların mutlaka birtakım arıtma işlemlerinden geçerek doğaya salınmaları gerekmektedir. Özellikle; tekstil ve boya fabrikalarından çıkan ve boya içeren atık suların arıtımı oldukça önemlidir. Çok küçük bir miktarda bile boya içeren, atık sular göller, nehirler ve alıcı su ortamlarına salınımı gün ışığının deniz canlılarına ulaşmasını ve fotosentez yaparak yaşamalarını zorlaştırmaktadır. Bugün ticari olarak 100.000 çeşidin üstünde boya üretildiği bilinmektedir. Boya içeren, atık suların arıtılmadan doğaya salınımı anaerobik koşulları oluşturmakta ve hayat kaynağı su olan, oksijen varlığında solunum yapabilen aerobik canlılar için büyük bir tehdit meydana getirmektedir [17]. Bu sebeple son yıllarda su arıtımı konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar doğanın temiz, canlıların sağlıklı kalabilmesi için önemli çalışmalardır. Özellikle en büyük kirliliğe sebep olan endüstriyel alan tekstil ve boya fabrikalarıdır. Bu endüstriyel alanlarda kullanılan malzemelerin atık sulardan giderimi için birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak bu arıtma sistemi için endüstriyel tesisin malzeme, çalışan ve teknik açıdan yeterli olması gereklidir.

İçme suyunun kirlenmesi insan sağlığı için birçok hastalığa neden olmaktadır. Örneğin alzheimer, giardiyaz, lenfoma, multipl skleroz, parkinson, çeşitli üreme hastalıkları, hepatit, ishal, kusma, gastroenterit, solunum yolu enfeksiyonları, karaciğer ve böbrek hastalıkları, bağırsaklarda kurtlanma gibi hastalıklar meydana gelebilir. Hatta bir annenin rahmindeki bebekte bile kalıcı hasarlara sebep olabilir [18].

Atık su arıtımında boya maddelerinin giderimi konusunda tercih edilen birçok fiziksel ve kimyasal teknik bulunmaktadır. Ancak bu tekniklerde aranan en önemli özellik ekonomik açıdan uygun olmasıdır. En sık kullanılan yöntem absorpsiyondur ve en

yaygın kullanılan absorban ise aktif karbondur [19]. Tabi bu yönteminde kendine göre bazı dezavantajları vardır. Bunlardan birkaçı; seçimli absorpsiyon özelliğine sahip olması ve ekonomik açıdan uygun olmamasıdır. Araştırmacılar ve çevre bilimciler, doğayı koruma amacıyla pahalı yöntemler yerine alternatif teknikler geliştirmek için çalışmalar yapmaktadır. Atık su arıtımı için absorpsiyon dışında filtrasyon, çöktürme ve fotokatalizör gibi birçok yöntem de mevcuttur [20]. Bahsedilen diğer metotlar çok pahalı olduğu için fotokatalizör tekniği hem uygun fiyatlı hem de etkinliği yüksek bir metot olarak göze çarpmaktadır.

Dünya çapındaki endüstriyel alanda kat edilen gelişmeler nedeniyle boya ve boyar maddelerin sebep olduğu çevre kirliliği de artmaktadır. Endüstriyel olarak üretim yapan büyük kurumların atıkları da aynı ölçüde büyük olmaktadır. Boya ve boyar maddelerin kimyasal özelliklerindeki çeşitlilik ve moleküler yapılarındaki karmaşıklık sebebiyle bu tip malzemelerin arıtma yöntemleri oldukça çeşitlidir.

2.2 Boyar Madde Kimyası

Boyaların kullanımı önemini sürdürmektedir. Bu insanların ve endüstrinin ihtiyacı ile doğru orantılı bir artıştır. Boyaların yarattığı renkli yaşam tarzı artık bir endüstri haline gelmiştir. Akla gelebilecek herşeyin, kumaşlardan, eşyalara, hatta yiyeceklere kadar herşeyin renklendirilmesi için boya ve boyar maddeler gereklidir.

Boyama işlemi kelime anlamı olarak cisimlere renk vermek demektir. Cisimleri dış etkenlerden korumak veya daha güzel gözükmelerini sağlamak amacıyla kullanılan maddelere boya denir. Bu işleme yüzeyi kaplama veya örtme işlemi de denilebilir. Boyalar uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişime sebep olmaz ve bu yüzeylerden kazınma işlemi ile uzaklaştırılabilirler. Boyalar ışığı geçirebilme özelliğine sahip değildirler, yani renkli malzemelerdir. Işık geçirmediikleri için tekstilde bu maddeler ile boyama yaparken pigmenti yani boyar maddeyi kumaşa yapıştırabilecek bir ara maddenin olması gerekir. Pigmentlere çok sayıda örnek verilebilir. Boyar maddeler genelde hidrojen bağı yapabilen ve bu yüzden kristal yapısı katı hal yapısı oldukça kararlı maddelerdir, kolay çözünmezler [21].

Kumaş, elyaf gibi malzemeleri renkli hale getirmek için kullanılan maddelere ise boyar madde adı verilir [22]. Boyar maddeler inorganik veya organik yapıda olabilirler.

Boyar maddeler boyanan malzemenin yüzeyi ile kimyasal bir ilişki içine girer ve kazınma, yıkama, çitileme gibi mekanik hareketler ile yüzeyden uzaklaştırılamaz [23].

Boya ve boyar maddeler hayatımızın her aşamasında karşımıza çıkabilecek kadar çok kullanım alanına sahiptir. Kâğıt, tekstil, deri, kozmetik, gıda gibi gündelik hayatımıza; medikal, elektronik ve yazıcı gibi bilimsel alanlarımıza dahil olmuşlardır. Yazıcılarda kartuş olarak, fotokopi makinalarında ve lazer teknolojisinde de karşımıza çıkmaktadırlar [24].

Boyar maddeler hem doğal hem de sentetik yapıda olabilirler. Yapay boyaların yapım aşaması için birçok kaynak mevcuttur. Bitkisel ve hayvansal kaynaklar, doğal boyaları elde etmek için en sık tercih edilen kaynaktır. Bitkilerin kökleri, yaprakları, kabukları, çiçek ve meyvelerinden elde edilen ekstraktlardan boya ve boyar maddeler elde edilebilir. Bunun yanı sıra böceklerin kurutulmuş kabukları da renklendirici olarak kullanılabilirler [25].

2.2.1 Boyar maddelerin sınıflandırılması

Aslında boyar maddelerin sınıflandırılması için tek bir yöntem değil de birçok sınıf söylemek mümkündür. Bu sınıflandırma işlemi sırasında boyar maddelerin iyonlaşma halleri, kimyasal yapıları, boyadıkları yüzey ile ilişkilendirilmeleri gibi birçok kriter kullanılabilir [26].

2.2.1.1 İyon özelliklerine göre sınıflandırma

İyonik halde bulunan boyalar iki ana kısımdan oluşur. Bunlardan biri renk verici olan kompleks aril radikal kısmıdır. Bu iyonun yükü negatif ise boyar madde anyonik; iyon yükü pozitif ise boyar madde katyoniktir. Ana kısımlarda ikincisi ise inorganik iyon kısmıdır. Bu kısım bazen 'gegen iyonu' olarak da adlandırılır. Boyanın yapısındaki inorganik iyon kısmı boyaya suda çözünürlük özelliğini kazandırmaktadır [27].

Suda çözünebilme özelliğine sahip iyonik boyar madde molekülünün kimyasal yapısında en az bir tane tuz oluşturabilen bir grup bulunmak zorundadır [28].

Anyonik boyar maddeler

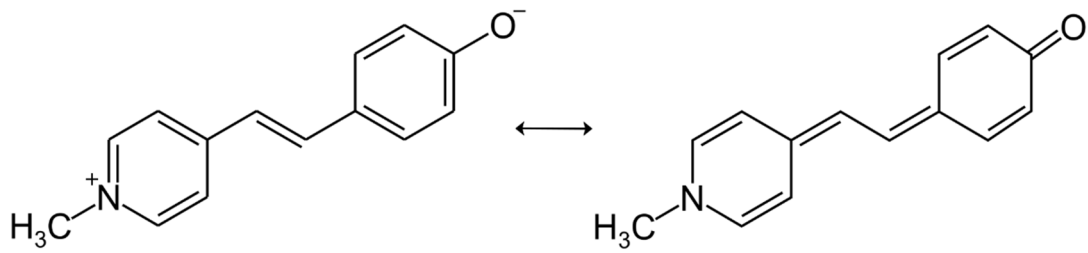
Moleküler yapılarında en az bir adet olacak şekilde karboksilik asit (—COO^-) veya sülfonil (—SO_3^-) grubu bulunmaktadır [29]. Boyar madde molekülünün renkli kısmı anyonik halde bulunduğu için anyonik boyar maddeler olarak ifade edilirler.

Katyonik boyar maddeler

Bazık boyar maddeler organik bazların asetat tuzları ve hidroklorürleri halindedir. Gegen iyonu olarak isimlendirilen inorganik iyon kısmı, katyonik boyalarda genellikle klor iyonudur [27]. Boyar madde molekülünün renkli kısmı katyonik halde bulunduğu için katyonik boyar maddeler olarak isimlendirilirler. Yapılarında pozitif yük taşıyıcısı olarak azot ve kükürt bulunmaktadır. Bu tipteki boyar maddelerin en dikkat çekici özellikleri parlaklık ve renklerindeki belirginliktir [30].

Zwitteriyonik boyar maddeler

Zwitteriyon eşit sayıda pozitif yüklü fonksiyonel grup ve negatif yüklü fonksiyonel grup içeren molekül anlamına gelmektedir. Bu yapıdaki boyar maddelere bir örnek vermek istersek Brooker tarafından sentezlenmiş olan merosiyanin boyar maddesini söylemek mümkündür [31]. Rezonans yapısı şekil 2.1’de gösterildiği gibidir [32].



Şekil 2.1 : Brooker'ın merosiyanini yapısı.

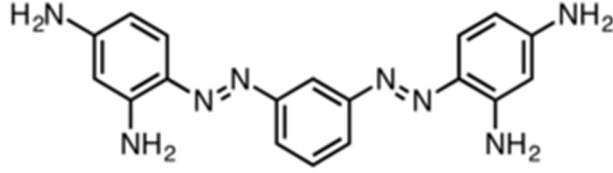
2.2.1.2 Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyar maddelerin rengi yapılarındaki kromofor gruplardan kaynaklıdır. Kromofor grup içeren aromatik sistemlere ‘kromojen grup’ adı verilir [33]. Boyar maddelerin sınıflandırması için başka bir kriter de kimyasal yapılarına ve kromofor gruplarının farklılıklarıdır.

Azo boyar maddeler

Yapılarında kromojen grup olan azo grubu ($—N=N—$) bulunan boyar madde sınıfıdır. Doğada doğal yapıda bulunabildikleri gibi sentetik olarak üretilmeleri de mümkün ve basittir. Sulu ortamdaki sentezleri için başlangıç ürünlerinin çok çeşitli olmasından dolayı çok farklı yapıda azo boyaları bulunmaktadır. Bu nedenle azo boyar maddelerinin renk yelpazesi oldukça geniştir [34]. Bu tip boyar maddeler içerdiği azo grubu miktarı artıp azalabildiği için bu sayıya göre de kendi içlerinde

adlandırılabilirler. Örneğin; mono, bis, tris, tetrakis olarak isimlendirilebilirler [35]. Bir çeşit azo boyar maddesi olan Bismark kahverengi yapısı [36] şekil 2.2’de gösterilmiştir.



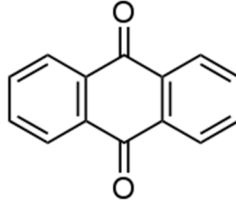
Şekil 2.2 : Bismark kahverengi yapısı.

Polisiklik boyar maddeler

Yapısında aromatik veya heteroksiklik halkalar bulunduran yapılardır.

a) Antrakinon boyar maddeler

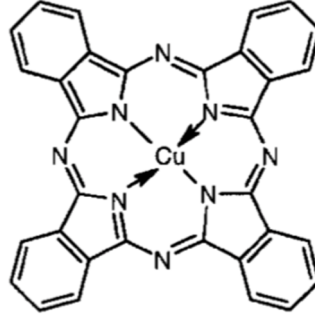
Antrakinon boyar maddelerin yapısı, şekil 2.3’de verildiği gibi 9,10-antrakinon iskelet yapısı temeline dayanır. Bu ana iskelet yapısına farklı sübstitüentlerin eklentisi ile çeşitli antrakinon boyar maddeler elde edilebilmektedir [37].



Şekil 2.3 : Antrakinon iskelet yapısı.

b) Ftalosiyanin boyar maddeler

Yapısal olarak dört adet izoiminoindolin biriminin azot köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan sentetik makro moleküllerdir. Yaygın kullanım alanlarından biri boyar madde veya pigment olan ftalosiyaninler aromatik yapıda ve oldukça kararlılardır. Merkezlerine metal atomu konulabilen ftalosiyaninler oldukça çeşitlendirilebilir yapılardır [38]. Şekil 2.4’de verilmiş olan ftalosiyanin yapısına bakır metalinin bağlanmasıyla elde edilen yeni yapı bir pigment olarak [39] yaygın olarak kullanılabilmektedir.

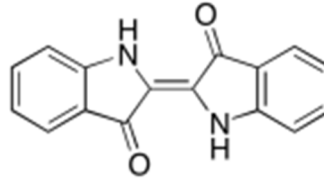


Şekil 2.4 : Bir pigment olan bakır Pc yapısı.

Genellikle yeşil/mavi renkte bulunan aromatik yapılı boyar maddeler için çok fazla kullanım alanı vardır. Temizlik ürünlerinde, otomobil kaplamaları, yazıcılar, tekstil, kumaş, plastik renklendirme gibi oldukça kullanım alanı mevcuttur [40].

c) İndigo boyar maddeleri

İndigo tarihte bilinen en eski ve tropik bir bitkiden elde edilmiş koyu yeşilimsi mavi renkte bir boyar maddedir. Toplamda boyar maddelerin %3'lük bir kısmını oluşturmaktadır [41]. İndigo boyar maddelerinin endüstriyel alandaki en yaygın kullanımı kot pantolonlar ve diğer mavi renkteki kot ürünlerinin renklendirilmesi üzerinedir [42]. Şekil 2.5'e bakıldığında görüldüğü üzere moleküller arası hidrojen bağlarının varlığı nedeniyle suda nadiren çözünür özelliktedirler.

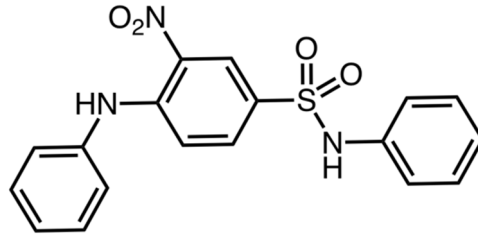


Şekil 2.5 : İndigo mavisi ve moleküller arası hidrojen bağlarının gösterimi.

2.2.1.3 Kullanım alanlarına göre sınıflandırma

Dispers boyar maddeler

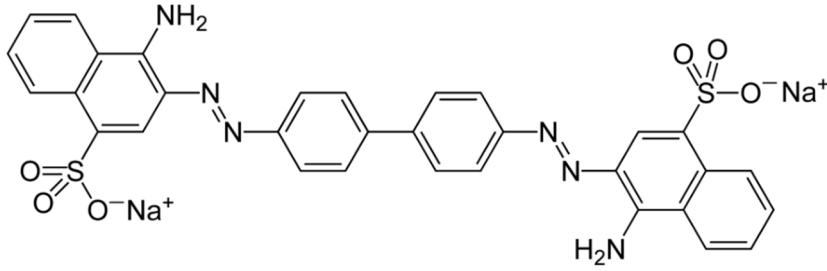
Non-iyonik yapıdaki dispers boyalar, bu özelliklerinden dolayı suda çözünmezler. Bu hidrofobik davranışları sebebiyle polyester renklendirmede çok yaygın olarak kullanılırlar. Bunun yanı sıra naylon, selüloz ve akrilik kumaşların da renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar [24]. Bu çeşit dispers boyar maddelere bir örnek olarak şekil 2.6'daki gibi dispers sarısı 42 yapısı gösterilebilir.



Şekil 2.6 : Dispers sarısı 42 yapısı.

Direkt boyar maddeler

Suda çözünebilir direkt boyar maddeler anyonik yapıdadırlar. Yaygın olarak selüloz yapılı kumaşlar [43], pamuklu kumaşlar, kâğıt, deri ve nadiren de olsa naylon kumaşların boyanması amacıyla kullanılırlar. Bir örnek olarak şekil 2.7’deki Kongo kırmızısı verilebilir.



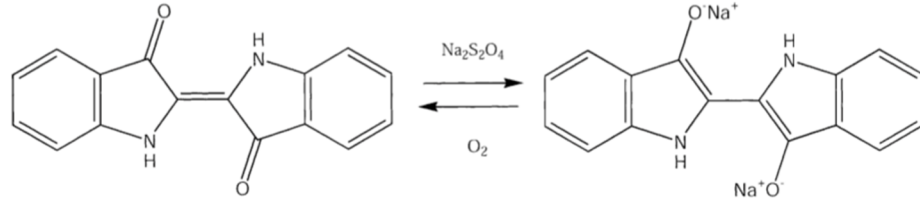
Şekil 2.7 : Direkt kırmızısı 28 (Kongo kırmızısı) yapısı.

Vat boyar maddeler

Kimyasal yapılarında bir veya daha fazla karbonil (—C=O) içeren renklendirici malzemelerdir. Genel ve yaygın olarak selüloz yapıdaki kumaşların renklendirmesi için kullanılan, suda çözünmez özellikteki boyar maddelerdir. Antrakinon ve indigo boyar maddeleri bu sınıfın içerisinde [44].

Vat boyaları suda çözünme yeteneğine sahip olmadığı için uygulama aşamaları biraz zahmetlidir. Bu boyalar bir indirgeme ajanıyla, genellikle sodyum ditiyonit ile, alkali ortamda reaksiyona girdiğinde löko boyaları denilen ara aşamayı meydana getirir. Vat boyaların suda çözünen ara formunun adı löko boyalarıdır. Bu form sayesinde elyafların yapısına nüfus edip, bulunduğu yüzeye renk vermektedirler. Isı veya ışık varlığında havaya maruz bırakılmaları sonucunda boyalar çözünemeyen formuna geri dönmektedir. Bu şekilde bulundukları yüzeye hapsolmuş olurlar ve kolaylıkla uzaklaştırılmazlar [45]. Bu vatlama prosesinin temel prensibi şekil 2.8’de gösterildiği

gibi betimlenebilir. Antrakinon ve indigo boyar maddeleri de bu sınıflandırma ünitesinin birer üyeleridir.

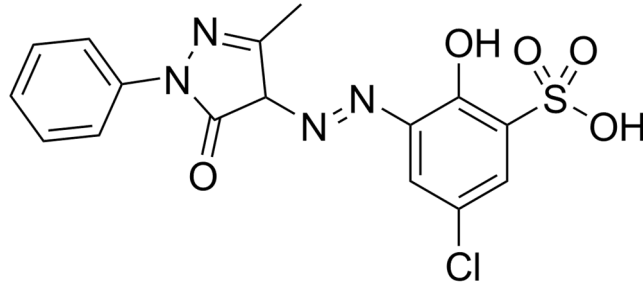


Şekil 2.8 : Vatlama prosesi.

Mordan boyar maddeleri

Tekstil boyamacılığında renk sabitleme malzemesi olan boyanın hayvansal veya bitkisel olan elyafa daha kalıcı bağlanmasını sağlamak ve boyama işleminin verimliliğini arttırmak amacıyla kullanılan maddelere ‘mordan’ adı verilir. Boyanın iplik veya kumaş üzerinde daha sağlam tutunabilmesi için boyanmak istenen malzeme önce mordan çözeltisine, daha sonra boyaya batırılır. Mordana batırılma aşaması daha açık veya daha koyu olmak üzere değişik renkler elde etme imkânı sağlar [46].

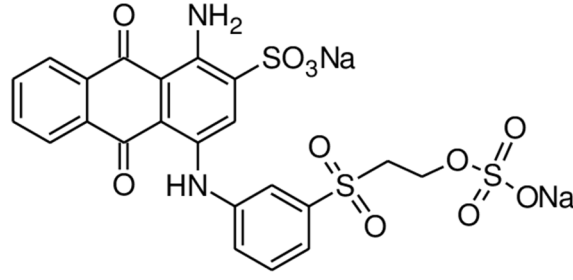
Mordan olarak Al, Sn, Fe ve Cr tuzları tercih edilir. Örneğin; krom tuzu ile daha koyu tonlar elde edilirken; kalay tuzu kullanıldığında ise daha parlak iyonlar meydana gelmektedir. Mordan kırmızısı 19’un yapısını şekil 2.9’da görmek mümkündür.



Şekil 2.9 : Mordan kırmızısı 19 yapısı.

Reaktif boyar maddeler

Bu çeşit boyaların yapısında substratla reaksiyona girecek olan sübstituent bulunmaktadır. İsimlerini buradan alırlar. Bu tip boyar maddeler tekstil boyaları için vazgeçilmez niteliktedir. Çünkü yapılarındaki reaktif gruplar tekstil liflerine kovalent bağlar yardımıyla bağlanırlar [47]. Reaktif boyalar pamuk veya keten kumaşlar için yaygın olarak kullanılabildiği gibi, yün ve naylon dokularını da renklendirebilirler [48]. Bu tip boyar madde örneği olarak şekil 2.10’daki reaktif mavisi 19 verilebilir.

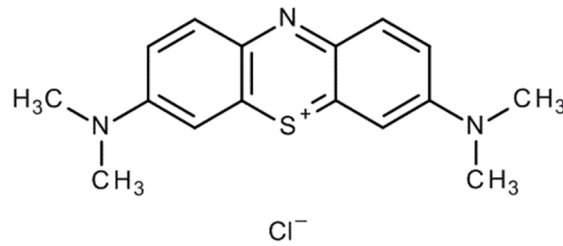


Şekil 2.10 : Reaktif mavisi 19 yapısı.

2.2.2 Metilen mavisi (MM)

Metilen mavisi bazik yani katyonik bir boyarmaddedir. Metilen mavisi boyarmaddesi oldukça büyük bir moleküldür. Metilen mavisinin kapalı kimyasal formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S^+$ 'dür ve molar kütlesi 319,85 g/mol'dür. Metilen mavisi boyar maddesi, suda yüksek çözünürlüğe sahip, yüklü negatif yüzeyler üzerinde tutunabilen geniş polar bir moleküldür [49].

Metilen mavisi boyar maddesi bir tiazin grubu bileşenidir. 'Thia' eki heterosiklik bir halkada bulunan kükürt atomuna; 'aza' eki ise yapısındaki azot atomuna karşılık gelmektedir. Tiazin boyar maddelerin tamamı aynı zamanda katyonik boyar maddelerdir. Çünkü moleküldeki elektron delokalizasyonundan kaynaklı olarak kükürt ve azot atomları üzerinde kısmi pozitif yükler yüklenir [50]. En basit tiazin grubu boyar maddesi olan tioninin yapısındaki azot atomuna bağlı dört adet alkil grubu üyesi de hidrojen atomudur. Metilen mavisi boyar maddesinde ise bu alkil gruplarının her biri metil grubudur. Şekil 2.11'de bu yapı açıkça gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : Metilen mavisi yapısı.

Metilen mavisi gibi tiazin grubu boyar maddelerin renk giderimi reaksiyonu, yapısında bulunan kromofor grupların proton kaybetmesi veya elektronu kabul etmesi ile gerçekleşen bir olaydır. Kromofor grup elektronu kabul eder veya bir protonu kaybeder, böylece renksiz bileşik haline indirgenmiş olur [50].

2.3 Nanoteknoloji

Nano kelimesi ‘milyarda bir’ anlamına gelen bir ölçü birimidir. Nanoyapılar uzunluk olarak 10^{-9} metreyi ifade etmektedir. Nanoteknolojinin terim olarak tanımı maddenin atomik, moleküler veya supramoleküler seviyede kontrolüdür. Nanoteknoloji için bir diğer tanım da *National Nanotechnology Initiative* tarafından yapılmıştır. Bu tanım ise en az bir boyutunun büyüklüğü 1 nm’den 100 nm’ye kadar olan maddenin kontrolü olarak söylenebilir [51].

Nanoteknoloji sayesinde maddeyi atomik ya da moleküler boyutlarda kontrol etmek mümkündür. Nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji, tıp, teknoloji, uzak ve elektronik gibi sonsuz sayıda alanda kullanılabilecek bir bilim dalıdır.

Nanoteknoloji bilim dalının misyonu, kimyasal açıdan daha üstün olan nanoparçacıkların kullanıldığı cihazları daha hassas, daha dayanıklı ve daha hızlı yapmaktır. Aynı zamanda nanoteknolojinin bir diğer misyonu ise daha az malzeme ve enerji sarfiyatını sağlamaktır. Örneğin birkaç yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde tıp alanında oldukça gelişme kaydedilecektir. İnsan bedenindeki sağlıklı olmayan dokuyu bulup onu tedavi edebilecek, hatta ameliyat yapabilen nanorobotların geliştirilmesi hedeflenmektedir. Tıp, savunma ve haberleşme alanında da nanoteknoloji kullanılarak yeni gelişmelerin olacağı da düşünülmektedir [52].

Yeşil teknoloji ise bu alanın bir alt birimidir. Çevreye yararlı olmak için kullanılan bir bilimsel uygulama alanıdır. Yeşil teknolojinin ilk amacı çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan ham maddeler kullanarak nanomateriyaller sentezlemektir. İkinci hedefi ise çevreyi doğrudan veya dolaylı olarak, olumlu yönde etkileyen kullanım alanları geliştirmektir. Bu kullanım alanları için kirleticileri sulardan uzaklaştırmak örnek verilebilir. Bunun yanı sıra LED lambalar gibi teknolojik gelişmeler az enerji kullanımı sağlar ve çevreye dolaylı olarak olumlu yönde etki eder.

2.3.1 Nanoteknolojinin tarihçesi

Ünlü fizikçi Richard Feynman 1959 senesinde bulunduğu bir kongrede atomları daha küçük seviyelerde kontrol edip düzenleyebilmek hakkındaki ‘Temelde yeterince boşluk var’ isimli konuşması ile nanoteknoloji hakkındaki vizyonu ortaya ilk defa koymuştur [53]. Ardından ilk defa Norio Taniguchi ‘nanoteknoloji’ kelimesini ilk olarak 1974’de bir konferansta kullanmıştır.

1980’lerde K. Eric Drexler’in ‘Moleküler İmalata Yönelik Protein Tasarımı’ isimli yazısı o dönem için devrim niteliğindedir. Drexler devam eden çalışmalarında bu moleküler imalat için kendi kendini kopyalayabilen bir cihazdan ve farklı atomik dizilimler üretmenin yollarından bahsetmiştir. Bu sayede nanomateriyallerin üretimi hakkında bahsedilmesi önemli bir gelişme olarak nanoteknoloji tarihine kaydedilmiştir. Bir bilgisayar firması olan IBM’de Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer, 1981’de maddeleri atomik düzeyde düzenlemeye ve görüntülemeye yarayan ilk aygıtı, yani taramalı tünelleme mikroskobunu (TTM) icat etmiş ve bu cihazı kullanarak Xenon atomlarını dizip nano ölçekli bir IBM logosunu oluşturmuşlardır [54]. Ancak nanoteknolojinin asıl dönüm noktalarından ilki 1985’de fullerenlerin keşfi ile olmuştur. Nano yapılı karbon allotropu olan, yuvarlak şekilde olması sebebiyle ‘Bucky-ball (C₆₀)’ olarak da bilinen ve özel ismi fulleren olarak adlandırılmış nanomateriyaller Harry Kroto, Richard Smalley ve Robert Curl tarafından keşfedilmiştir. Bu üç bilim insanı 1996 yılında fullerenleri keşfi için Kimya Nobel Ödülü’nü kazanmışlardır [55].

Hemen arkasından gelen ve nanoteknolojinin bir diğer dönüm noktası olan olay ise ilk atomik kuvvet mikroskobunun icadıdır. 1986’de icat edilmiş ve artık nano boyutta görüntüleme ve ölçme devri başlamıştır [56].

1990’lardan sonra ise ilerleyen teknoloji ile Amerika ve Japonya gibi ülkelerde nanoteknoloji hakkında çalışmalar ilerleme göstermiştir. Sanayileşmiş ülkelerdeki bilim insanlarının katkısıyla nanoteknoloji savunma, tıp biyoloji, fizik gibi her alanda kullanılan bir bilimsel uygulama alanı haline gelmiştir.

2.3.2 Nanoparçacıklar

Boyutu 1 nm ile 100 nm arasında olan malzemeler nanoparçacık olarak isimlendirilirler ve hacimsel olarak kendilerinden daha büyük olan malzemelere göre daha farklı ve daha üstün olarak kabul edilebilecek özellikler taşımaktadırlar.

Parçacık nano boyuta küçülürken, boyutları azaldıkça yüzey/hacim oranı giderek artar. Bu nedenle kütle ve ısısal iletim davranışları yığın yapılara göre daha başarılıdır. Nanoparçacığın yüzeyindeki atomların sayısı yığın yapılara göre fazladır [57]. Yüzeylerinde daha fazla atom bulunan nanopartiküller bu nedenle daha reaktiflerdir.

Nanoparçacıklar ile yığın yapılar arasında farklılıklar bulunmaktadır. Boyutları arasındaki farklılık materyallerin mekanik, optik, elektriksel, manyetik özelliklerini

etkilediği gibi kimyasal reaktifliklerini de etkiler. Boyutlarının çok küçük olması nedeniyle nanopartiküller, canlı organizmalara nüfuz etme, içinde hareket edebilme ve varsa zararlı organizmalara zarar verebilme yeteneğine sahiptirler [58].

Boyutlarının önemine göre, kendi kütle materyalleri ile kıyaslanan değişik fiziko-kimyasal özellikler gösterirler. Optik deneylerde içerik değişimi, materyalin dayanıklılığında, renginde (altın koloitlerin koyu kırmızı gibi görünmesi), termal tutumlarda, iletkenlikte, katalitik aktivitede ve çözünürlükte değişimlere sebep olabilir. Nanopartiküllerin gösterdikleri üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerin yanı sıra en büyük dezavantajı ise çok küçük boyutlarda ve geniş yüzeyli olmaları nedeniyle agregasyona uğrayabilmeleridir. Büyük parçacıklardan daha küçük ölçülere indikçe, erime noktası, dielektrik sabiti ve manyetik davranışları gibi özelliklerinde farklılıklar görülmektedir [59]. Çizelge 2.1’de [54] belli başlı kullanım alanları bir tablo üzerinde gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Nanoparçacıkların güncel uygulama alanları.

Elektronik, Optik ve Manyetik Uygulamalar	Tıp ve Kozmetik Uygulamalar	Enerji Uygulamaları ve Katalizör
Optik fiberler	MRG ¹⁰ kontrast ajanları	Fotokatalizör
Kuantum optik aygıtlar	Anti mikrobiyaller	Otomotiv katalizörü
Elektroiletken kaplamalar	İmplant	Çizilmeye dirençli kaplamalar
Manyetik akışkan contalar	Güneş kremler	Yakıt pili
Fosforlar	Termal kaplamalar	Güneş pili
Seramik kondansatör	Ortopedi	

2.3.3 Metal oksit nanoparçacıklar

Metallerin çeşitliliği göz önüne alındığında sonuçta elde edilen metal oksitlerin boyutları, şekilleri farklılık gösterecektir.

Metal oksitler bilim ve teknoloji alanında çok sayıda uygulaması olan önemli malzemelerdir. Bu yapılar sahip oldukları bant aralıklarına göre çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Bu nedenle farklı uygulama alanlarında tercih

edilebilirler. Bazı metal oksitler bant aralıkları göre kimi zaman yarı iletken, kimi zamanlar da yalıtkan malzemeler olarak çeşitlilik göstermektedirler. Yalıtkan olan metal oksitler genellikle şeffaf veya beyaz renkte görünüme sahiplerdir. Örneğin Fe_2O_3 sahip olduğu küçük bant aralığına bağlı olarak kırmızı renkteyken; ZnO geniş bant aralığı nedeniyle renksizdir [60].

Metal oksit nanoparçacıkların sentezlenmesi için genel olarak iki teknik kullanılmaktadır. Birinci yöntem yukarıdan aşağıya sentezdir. Bu yöntemde hacim olarak büyük malzemeye dışarıdan mekanik veya kimyasal olarak bir işlem uygulanarak enerji verilmesi durumunda malzeme nano boyutlara kadar küçülür. İkinci yöntem ise tam tersi şekilde işleyen aşağıdan yukarıya sentez tekniğidir. Bu yöntemde atomik/moleküler ölçekteki malzemeler birtakım kimyasal tepkimeler ile boyutsal olarak büyütülür [61]. Metal oksit nanoparçacıkların sentezi için çevre dostu yeşil sentez yöntemi, kimyasal buharlaşma yöntemi [62], sol-jel yöntemi [63], asal gaz yoğunlaştırma yöntemi [64], mekanik aşındırma tekniği [65], ultrasonik sprey piroliz yöntemi [66] gibi birçok yöntem mevcuttur.

Günümüzde bu yöntemlerin hepsi ve daha birçoğu kullanılmaktadır. Ancak çevre kirliliği günümüzün en dikkat çeken problemlerinden birisidir. Bu nedenle yeşil sentez yöntemi en çok üzerinde durulması gereken sentez tekniğidir. Bu yöntemin en önemli özelliği bitkilerden sentezlendiği için çevre dostu bir teknik olmasıdır. Bunun yanında diğer avantajları ekonomik açıdan uygun olması ve hem sentezi için kullanılan bitkilerin çok çeşitli olması hem de kullanılabilecek metal skalasının geniş olmasıdır [67]. Yeşil sentez için bakteriler, mantarlar gibi mikroorganizmalar, bitki ve bitki özütleri kullanılarak nanopartikül sentezlemek mümkündür. Diğer bir yandan sentez amaçlı olarak proteinler, aminoasitler, vitaminler, polisakkaritler de kullanılabilmektedir [68]

Ayrıca metal oksitle nanoparçacıklar gibi katıların kendine özgü karakteristik enerji bandı yapısı vardır. ‘Bant genişliği’ terimi, değerlik bandının üst kısmı ile iletim bandının alt kısmı arasındaki enerji farkını ifade etmektedir. Yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda elektronlar enerji bantlarıyla sınırlı ve diğer bölgelere geçişleri yasaktır. Elektronlar belirli koşullarda bir banttan diğerine atlayabilirler. Bu bant genişliği eğer küçük ise malzeme yarı iletken; eğer bant genişliği büyük ise geçişler ihmal edilebilecek seviyede az olduğu için yalıtandır.

Nanoparçacıkların hayatımızın her aşamasında karşımıza çıkabileceğini söylemek yanlış olmayacaktır. Güneş kremleri, diş macunları, bazı gıda ürünleri ile gündelik hayatta kullanımları da mevcuttur. Örneğin; TiO_2 metal oksit nanopartikülü sahip olduğu eşsiz UV ışığını emme özelliği sayesinde güneş koruyucu kremlerde tercih edilmektedir [69].

2.3.4 Seryum oksit nanoparçacıklar

En reaktif nadir toprak elementlerinden biri olan seryum elementinin metal oksit halinin kullanım alanları geniştir. Sahip olduğu geniş bant aralığı ve yüksek dielektrik sabiti sayesinde çalışmalarda ilgi çeken bir moleküldür. Yakıt pilleri, gaz sensörleri, optikler gibi alanlarda kullanımları yaygındır [70].

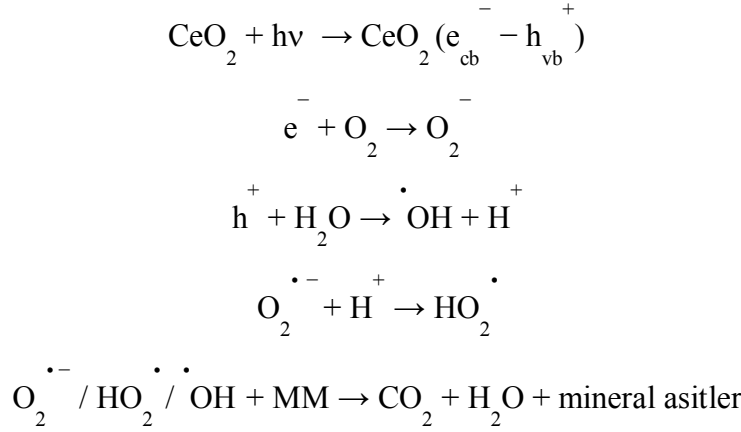
Seryum oksit nanoparçacıklar zehirli olmamaları, ekonomik açıdan uygunluğu ve kararlı formda uzun süre kalabilmesi göz önüne alındığında tercih edilen bir metal oksit nanoparçacıktır. Ayrıca seryum oksit nanoparçacıklar antibakteriyal, antikanser ve antioksidan aktivite göstermektedir ve UV ışığını güçlü adsorplama yeteneğine sahiptirler.

Seryum bazlı materyaller, uygun indirgenme/yükseltgenme koşullarıyla Ce^{3+} ile Ce^{4+} arasındaki geçişleri ile bilinen üstün redoks yeteneğine sahip malzemelerdir. Seryum oksit katalizörleri redoks, oksijen salınımı ve depolama yetenekleri gibi sahip olduğu benzersiz özellikleri ile yaygın olarak kullanılabilen nanomateriyallerden birisidir [71].

2.4 Fotokatalitik Oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon veya degradasyon adı verilen bu tekniğin temel prensibi bir katalizör aracılığıyla fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye dönüştürülmesine dayanır. Fotokatalizör ise fotonların enerjisi ile yüzeyinde güçlü oksidasyonun meydana geldiği bir yarı iletkenidir demek mümkündür.

Deney ortamında hava veya oksijen mevcut ise yarı iletken metal oksitlerin organik kirleticileri yok edebilme yeteneğine sahiptirler. Malzeme yüzeyi UV ışımaya maruz kaldığında katalizör yüzeyinde elektron - boşluk çiftleri oluşur. Bu çiftler redoks tepkimelerine girerek hidroksil radikallerini üretmektedir. Radikallerin kirlilikleri CO_2 , H_2O ve mineral asitlere (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) dönüştürmesiyle giderim gerçekleşmektedir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Fotokatalitik yöntemler, geçtiğimiz yıllarda atık suların içerisindeki kirleticilerin giderilmesi için tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 ve CeO_2 gibi yarı iletken metal oksit bileşiklerini kullanmak son yıllarda çok tercih edilen bir yöntem olmuştur. Bu metal oksitler atık sularda organik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılabilirler.

Yarı iletken metal oksitler arasında seryum oksit bileşiğinin göze çarpmasının nedeni kullanım alanının çok geniş olmasıdır. Bu kullanım alanları; katalizör olarak, kırılma indisi yüksek bir malzeme olarak, yakıt pilleri için elektrolit malzemesi olarak söylenebilir [72].

Fotokatalitik degradasyon yönteminin hesaplama aşamasına bakıldığı zaman başlangıç çözeltisinin absorbans değeri ve UV ışımaya maruz bırakılan sonuç çözeltinin absorbans değerleri kullanılır. Bu iki değer aşağıdaki 2.1 numaralı denklemde yerine konularak gerekli hesaplamalar gerçekleştirilir ve yüzdece boya giderimi bulunur.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{A_t - A_0}{A_0} \times 100 \quad (2.1)$$

2.4.1 Fotokatalitik oksidasyonu etkileyen faktörler

2.4.1.1 pH etkisi

Fotokatalitik degradasyon olayının pH değerine bağımlı bir olay olduğu bilinen bir gerçektir. Çünkü boyar maddelerin degradasyona uğramasını sağlayan fotokatalizörlerin aktivitesi deney ortamının pH'ı ile direkt olarak bağlantılı bir parametredir. Boyar maddelerin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve çift bağlar nedeniyle farklı pH'larda farklı iyonlaşma potansiyellerine sahiplerdir [73]. Farklı

pH’lardaki çözeltiler ortamlara farklı oranlarda hidrojen ya da hidroksit iyonu verirler, bu da degradasyonu etkiler.

2.4.1.2 Boyar madde konsantrasyonu etkisi

Boyar madde moleküllerinin miktarı direkt olarak fotodegradasyon verimini etkileyen bir faktördür. Boyar madde miktarı az olduğu zaman fotokatalizör ile boyar madde molekülleri dengeye ulaşamaz ve bu sebeple yeterli giderim elde edilemez. Boyar madde konsantrasyonu çok olduğunda ise fotonların fotokatalizör yüzeyine ulaşması zor olduğundan degradasyon verimi düşmektedir.

2.4.1.3 Fotokatalizör konsantrasyonu etkisi

Yüzdece giderim miktarı hesaplanırken hesaba katılması gereken önemli bir diğer parametre de fotokatalizör miktarıdır. Bu çalışma için fotokatalizör olarak metal oksit nanoparçacık kullanılmıştır.

2.4.2 UV radyasyon kaynağı

Fotodegradasyon çalışmaları için bir UV lamba kabini kullanılmıştır (Kerman, İstanbul, Türkiye). Bu kutunun içerisinde üç adet, farklı dalga boylarında (254 nm - 300 nm - 365 nm) ışımaya yapabilen UV lamba bulunur. İstenilen dalga boyunda radyasyon yayabilen lamba yakılarak cihazın kapağı kapatılır. İstenilen süre boyunca ışımaya yapmasını sağlamak böyle mümkün olur. Cihazın dış görüntüsü şekil 2.12’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.12 : UV lamba kabini.



3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan ticari seryum (IV) oksit nanoparçacık (<25 nm) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Metilen mavisi ve hidroklorik asit Merck (Darmstadt, Almanya), sodyum hidroksit ise J.T. Baker markadır. Çözeltiler Elga Purelab Option Q ile saflaştırılmış deiyonize su ile hazırlanmıştır. Kestane balı ile yeşil kimya yöntemiyle hazırlanmış seryum oksit nanoparçacıklar araştırma grubumuz tarafından sentezlenmiştir.

3.1.2 Cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlar: Hassas terazi (Mettler Toledo), manyetik karıştırıcı (IKA), ultra saf su cihazı (Elga Purelab Option-Q), ultrasonik banyo (Bandelin Sonorex), pH metre (Thermo Scientific), UV-Vis spektrofotometresi (Shimadzu UV-1800 Spectrophotometer), santrifüj cihazı (Sigma 2-16P) ve UV lamba (Kerman).

3.2 Fotokatalitik Aktivite

Yöntemin çalışma prensibi boyar maddenin metal oksit nanopartikül yüzeyinde bozunmasına dayanır. Bu boya degradasyonu hesaplanırken belli koşullar sabit tutularak, diğerleri değiştirilir, çözelti ışık almayan bir ortamda UV ışıması altında tutulur ve elde edilen numuneler santrifüj cihazına gönderilir; böylece nanoparçacıklar çözeltiden uzaklaştırılmış olur.

Boyar maddenin giderimi için UV radyasyon kaynağı kullanılmıştır. UV lamba 300 nm dalga boyunda ışıma yapacak şekilde ayarlanmış ve çözeltinin bulunduğu beher ışımayı tam tepeden alacak şekilde konumlandırılmıştır.

Metilen mavisi boyar maddesindeki renk giderimini hesaplamak için UV-Vis spektrofotometre kullanılarak çözeltilerin absorpsiyonu ölçülmüştür. Bu cihaz

kullanılırken 1 mL hacimde plastik küvetler içerisine çözeltiler konmuş ve absorbens değerleri ölçülmüştür.

3.3 Metot Optimizasyonu

Metot optimizasyonunda ortamın pH'ı, metilen mavisi konsantrasyonu, fotokatalizör olarak kullanılacak olan seryum (IV) oksit nanoparçacık miktarı göz önüne alınmıştır.

Metilen mavisi ve seryum oksit nanoparçacığının ışına işlemine başlamadan önce homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için bir saat boyunca karanlıkta manyetik karıştırıcı ile ve hemen ardından on dakika boyunca ultrasonik banyoda tutularak iyice karıştırılmıştır.

3.3.1 pH etkisi

Çözeltinin pH'ı metilen mavisi boyar maddesinin iyonlaşma derecesini değiştirdiği için fotokatalitik aktiviteyi etkileyen en önemli deneysel parametredir.

5 ppm metilen mavisi çözeltisini hazırlamak için 0,3 mg metilen mavisi katısı tartılır, bir miktar deiyonize su ile katı madde çözünen kadar iyice manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Çözeltinin pH'ı 1 M NaOH, 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak istenilen pH'a ayarlanır. Sonradan çözelti 60 mL'ye deiyonize su kullanılarak tamamlanır. 10 mL'lik 6 adet çözelti elde edilmiş olur.

Hazırlanan sulu çözeltiler pH optimizasyonu için 6 farklı pH değerinde (2, 4, 6, 8, 11, ve 12) deneyler yapılmıştır. Bu metilen mavisi çözeltilerinin absorbens değerleri UV-Vis spektrofotometre cihazıyla 664 nm'de ölçülmüş ve bu değerler A_0 olarak not edilmiştir. pH değerleri ayarlanan ve absorbens değerleri ölçülmüş olan çözeltilerin içerisine ticari seryum oksit nanopartikül (Sigma Aldrich) katısından 15 mg hassas tartı ile tartılır ve fotokatalizörle birleşmiş çözeltiler bir saat boyunca karanlık ortamda, manyetik karıştırıcı yardımıyla iyice karıştırılır, hemen ardından 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilir. Bu karıştırma işlemlerinin ardından, belirli bir zaman boyunca UV ışması yapan cihazın içerisinde, aynı anda karıştırılarak beklenir. Işıma süresi bitince çözeltiler santrifüj cihazına konularak 7000 rpm'de 5 dakika döndürülür. Dibe çöken seryum oksit nanoparçacık kısmı dekante edilerek ayrılır ve ardından UV-Vis spektrofotometre cihazıyla A_t değerleri ölçülmüştür.

Deneysel verilere bakıldığında boyar madde giderimi değeri en yüksek olduğu pH değeri 12 olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.1’de pH değerleri 2,4,6 ve 8 olan çözeltiler için başlangıç ve sonuç absorbans değerleri gösterilmiştir. Daha yüksek giderimin elde edildiği pH 11 ve 12 değerleri için elde edilen sonuçlar ise çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Çalışılan pH değerleri (2, 4, 6, 8) için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri.

	Zaman (dk)	A ₀	A _t
pH=2	20	0,937	0,833
	40	0,909	0,794
	60	0,869	0,698
	80	0,937	0,724
	100	0,947	0,733
	120	0,945	0,739
pH=4	20	0,910	0,799
	40	0,908	0,743
	60	0,864	0,578
	80	0,847	0,582
	100	0,873	0,623
	120	0,945	0,739
pH=6	20	0,668	0,582
	40	0,747	0,638
	60	0,812	0,552
	80	0,685	0,473
	100	0,743	0,525
	120	0,836	0,563
pH=8	20	1,074	0,934
	40	1,082	0,813
	60	1,072	0,673
	80	1,013	0,615
	100	1,051	0,662
	120	0,899	0,562

Çizelge 3.2 : Çalışılan pH değerleri (11 ve 12) için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri.

		n=1		n=2	
	Zaman (dk)	A ₀	A _t	A ₀	A _t
pH=11	20	0,805	0,717	0,729	0,643
	40	0,769	0,523	0,727	0,493
	60	0,745	0,414	0,838	0,463
	80	0,739	0,293	0,782	0,346
	100	0,859	0,395	0,704	0,335
	120	0,913	0,426	0,897	0,408
pH=12	20	0,761	0,374	0,904	0,464
	40	0,934	0,423	0,779	0,360
	60	0,902	0,342	0,786	0,303
	80	0,994	0,364	0,799	0,285
	100	0,830	0,165	0,875	0,148
	120	0,803	0,167	0,883	0,166

3.3.2 Metilen mavisi konsantrasyonu etkisi

Uygun pH koşulu belirlendikten sonra, diğer bir parametre olan metilen mavisi boyar maddesi konsantrasyonu ayarlanmalıdır. Bunun için pH değeri NaOH/HCl ile 12 olarak ayarlanmış metilen mavisi konsantrasyonu 2,5 ppm, 5ppm ve 7,5 ppm olan çözeltiler sırasıyla hazırlanmıştır. İlk absorbans değerleri ölçülmüş ve A₀ olarak kaydedilmiştir. 15 mg seryum (IV) oksit nanoparçacık eklenmiş olan 10 mL’lik çözeltiler bir saat boyunca karanlık ortamda karıştırma ve on dakika ultrasonik banyo işlemleri ardı sıra uygulanmıştır. Çözeltiler ayrı ayrı 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 dakika boyunca manyetik karıştırıcının üzerinde ışımaya maruz bırakılmıştır. Süreler dolduktan sonra santrifüj edilmiş ve absorbans değerleri ölçülüp A_t olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 3.3 : Çalışılan metilen mavisi konsantrasyonları için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri.

Metilen mavisi konsantrasyonu (ppm)	Zaman (dk)	A ₀	A _t
2,5	20	0,397	0,304
	40	0,413	0,282
	60	0,443	0,291
	80	0,424	0,249
	100	0,461	0,232
	120	0,503	0,260
5	20	0,761	0,374
	40	0,934	0,423
	60	0,902	0,306
	80	0,994	0,264
	100	0,830	0,165
	120	0,803	0,167
7,5	20	1,602	0,969
	40	1,704	0,951
	60	1,688	0,677
	80	1,643	0,618
	100	1,679	0,651
	120	1,648	0,599

3.3.3 Fotokatalizör konsantrasyonu etkisi

Uygun pH 12 ve metilen mavisi konsantrasyonu 5 ppm olarak belirlendikten sonraki ve son parametre ise kullanılan seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonudur. Bunun için aynı şekilde metilen mavisi ve deiyonize su ile hazırlanmış olan 10 mL’lik çözeltilerin öncelikle UV-Vis spektrofotometre ile A₀ değerleri ölçülür. Ardından bu çözeltilerin içine sırasıyla 10 mg, 15 mg ve 20 mg CeO₂ nanoparçacık konduktan sonra bir saat boyunca ışık almayan ortamda karıştırıldıktan sonra, ultrasonik banyoda on dakika boyunca bırakılır. Yine aynı şekilde 20 dakikalık aralıklarla ışımaya bırakılır ve absorbans değerleri ölçülerek A_t değerleri kaydedilir.

Çizelge 3.4 : Çalışılan seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonları için elde edilen başlangıç ve sonuç absorbans değerleri.

CeO ₂ NP konsantrasyonu (g/L)	Zaman (dk)	A ₀	A _t
1,0	20	0,911	0,789
	40	0,852	0,650
	60	0,798	0,627
	80	0,846	0,484
	100	0,846	0,443
	120	0,875	0,486
1,5	20	0,761	0,374
	40	0,934	0,423
	60	0,902	0,306
	80	0,994	0,264
	100	0,830	0,165
	120	0,803	0,167
2,0	20	0,913	0,739
	40	0,897	0,706
	60	0,890	0,689
	80	0,904	0,585
	100	0,913	0,529
	120	0,861	0,489

Bu son optimizasyon aşamasının tablosuna bakıldığında ise 1,5 g/L fotokatalizör miktarının en uygun olduğu görülmektedir. Son koşul da belirlendikten sonra bal numunesinden elde edilmiş olan nanoparçacık molekküleri için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.4 Yeşil Kimya ile Sentezlenmiş Seryum Oksit Nanoparçacıklardan Boya Giderimi

Koşulları belirlenmiş olan metot araştırma grubumuz tarafından kestane balından sentezlenmiş olan seryum oksit nanoparçacıklar için aynı çalışmalar yapılır. Öncelikle 5 ppm'lik metilen mavisi ve deiyonize su karışımlarının pH'ları 12 olarak NaOH ve

HCl kullanılarak ayarlanır. Bu karışımdan 10 mL'lik 6 adet çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin başlangıç absorbans değerleri ölçülüp, A_0 olarak not edilir. Ardından içerisine kestane balından sentezlenmiş nanoparçacıklardan 15 mg tartılıp konulur ve iyice karıştırılır. Bu karıştırma işlemleri yine önceki çalışmalardaki gibi bir saat boyunca manyetik karıştırıcıda, hemen ardından ise 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek gerçekleştirilir. İyice karıştığından emin olunan çözeltiler UV radyasyon kaynağına konularak, belirlenen süre boyunca cihaz içinde ve kapalı ortamda bırakılır. Cihazda işi biten numuneler önce santrifüj ile 7000 rpm'de 5 dakika döndürülür. Karışım içindeki nanoparçacıklar dekante edilerek uzaklaştırılır. Geride kalan berrak çözeltinin sonuç absorbans değeri UV-Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülür, A_t değeri olarak kaydedilir.



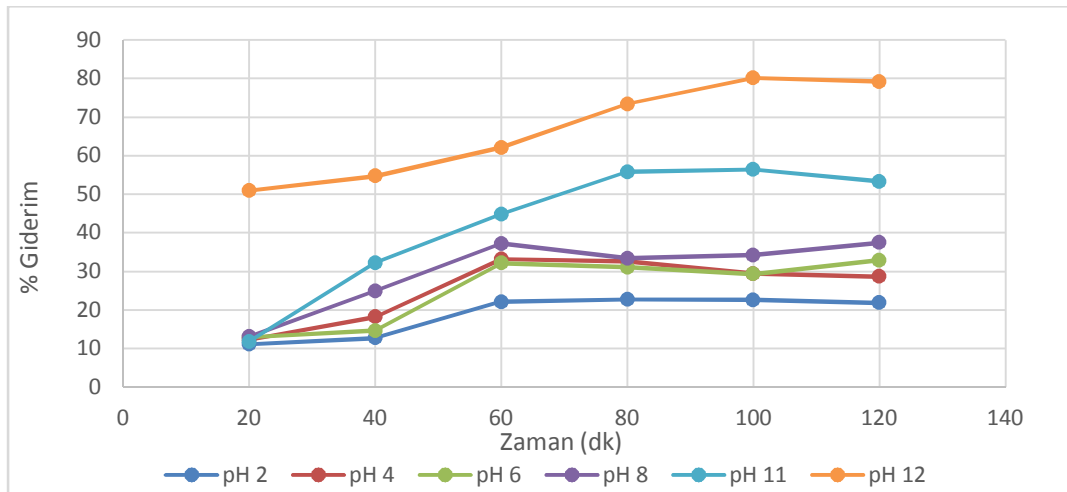
4. SONUÇ VE YORUMLAR

4.1 pH

Optimize aşamasında denenmiş olan pH değerlerine ait yüzdece boyar madde giderimi tablosu ve grafikleri verilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen deneysel verilere bakıldığında en yüksek renk giderimin iki saatlik sürecin sonunda pH 12’de (%80,2), en düşük giderim oranının ise aynı şekilde iki saatlik ısıtma süresinin sonunda pH 2’de (%21,8) sonuçlandırıldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 : pH optimizasyonu çalışması sonucu elde edilen % giderim değerleri

Zaman (dk)	pH=2	pH=4	pH=6	pH=8	pH=11	pH=12
20	11,1	12,2	12,9	13,0	11,8	50,9
40	12,7	18,2	14,6	24,9	32,2	54,7
60	22,1	33,1	32,1	37,2	44,8	62,1
80	22,7	32,6	31,0	33,4	55,8	73,4
100	22,6	29,4	29,3	34,2	56,4	80,1
120	21,8	28,6	32,9	37,4	53,9	80,2



Şekil 4.1 : pH optimizasyonu çalışması ve zamana karşılık % giderim grafiği

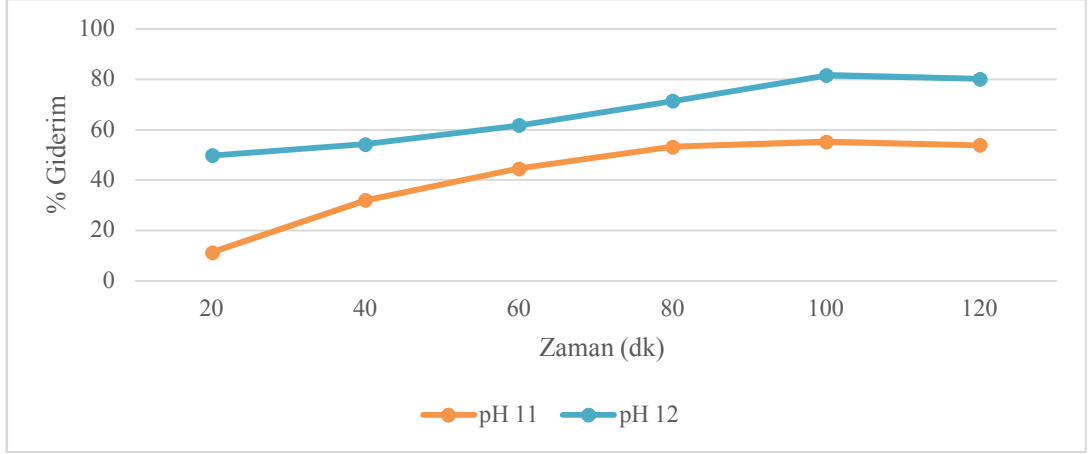
Şekil 4.1'e bakıldığında maksimum giderimin pH 12 değerinde ve ona en yakın giderimin ise pH 11'de sonuç verdiği görülmektedir. Bu nedenle sonuçları birbirine yakın olan pH 11 ve 12 değerleri için aynı çalışmalar tekrar edilmiştir. pH değeri 11 olan metilen mavisi için çalışmalar tekrardan çalışılmış ve ortalama değere karşılık zaman grafiği çizelge 4.2'de verildiği gibidir. Aynı şekilde pH 12 için de deneyler ikişer kere yapılmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : pH 11 için elde edilen deney sonuçları ve ortalama %giderim miktarları.

pH=11	Zaman (dk)	n=1	n=2	Ortalama
	20	10,9	11,8	11,4
	40	31,9	32,2	32,1
	60	44,4	44,8	44,6
	80	50,8	55,8	53,3
	100	54,0	56,4	55,2
	120	53,3	54,5	53,9

Çizelge 4.3 : pH 12 için elde edilen deney sonuçları ve ortalama %giderim miktarları.

pH=12	Zaman (dk)	n=1	n=2	Ortalama
	20	50,9	48,7	49,8
	40	54,7	53,8	54,3
	60	62,1	61,4	61,8
	80	63,4	64,3	71,4
	100	80,1	83,1	81,6
	120	79,2	81,2	80,2



Şekil 4.2 : pH 11 ve 12 için zamana karşılık elde edilen % giderim sonuçları.

Çözeltinin pH'ı arttıkça, çözelti içerisindeki hidroksil iyonu miktarı artmaktadır. Değerlik bandındaki pozitif boşluklar (h^+), bu oluşan hidroksil iyonları ile etkileşerek daha fazla hidroksit radikali ($^{\bullet}OH$) meydana getirmektedir. Bu sayede boya giderimi verimi de artış göstermiştir [74]. Bu sebeple pH 12 değerinde daha yüksek giderim gözlemlenmiştir ve boya giderimi için elde edilen sonuç %81,6 olarak hesaplanmıştır. Bu iki pH değeri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

4.2 Metilen Mavisi Konsantrasyonu

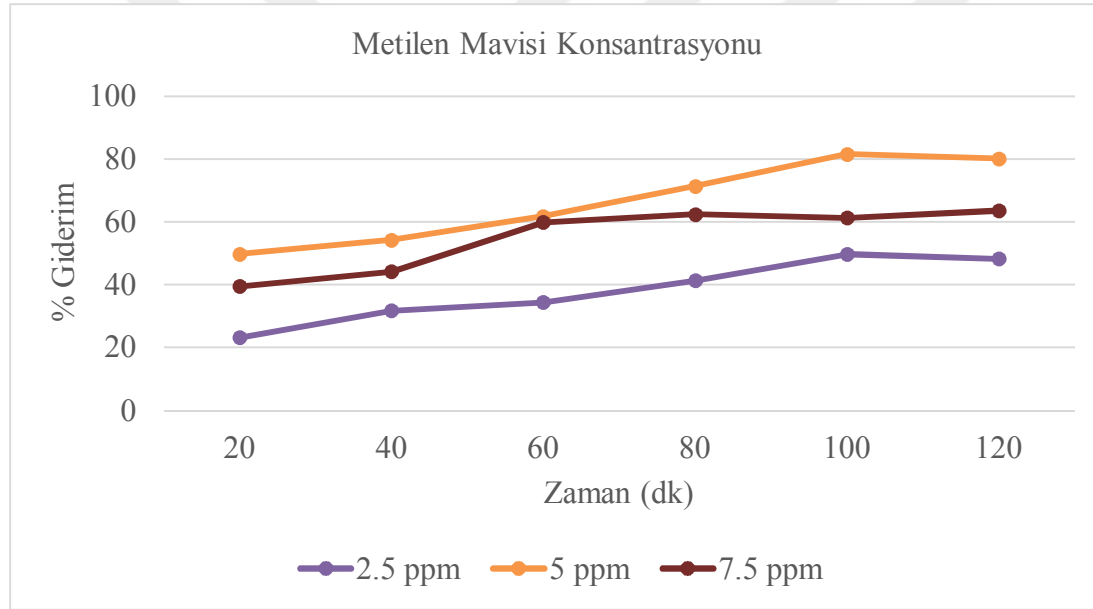
Uygun pH belirlendikten sonra ana çözeltinin içerisindeki boyar madde olan metilen mavisi katısının çözelti içerisindeki konsantrasyonu çalışıldı. Bunun için 2,5 ppm, 5 ppm ve 7,5 ppm'lik çözeltiler için deneyler tekrarlandı.

Başlangıç çözeltisi boyar madde konsantrasyonu az olduğunda boyar madde molekülleri ile fotokatalizör molekülleri yeterli dengeye ulaşamaz ve boyar madde giderimi verimi azalmıştır. Bunun yanı sıra boyar madde konsantrasyonu fazla olduğunda ise UV ışınları fotokatalizör yüzeyine ulaşamayabilir.

DeneySEL veriler sonucunda çizdirilen grafiğe bakıldığında maksimum % renk giderimi, metilen mavisi konsantrasyonunun 5 mg/L olduğu durumda elde edilmiştir.

Çizelge 4.4 : MM konsantrasyonları optimizasyonu çalışmaları sonucu elde edilen % giderim değerleri.

Zaman (dk)	Belirtilen Metilen Mavisi Konsantrasyonundaki % Boyar Madde Giderimi		
	2,5 ppm	5 ppm	7,5 ppm
20	23,2	49,8	39,5
40	31,8	54,3	44,2
60	34,4	61,8	59,9
80	41,3	71,4	62,4
100	49,7	81,6	61,3
120	48,3	80,2	63,6



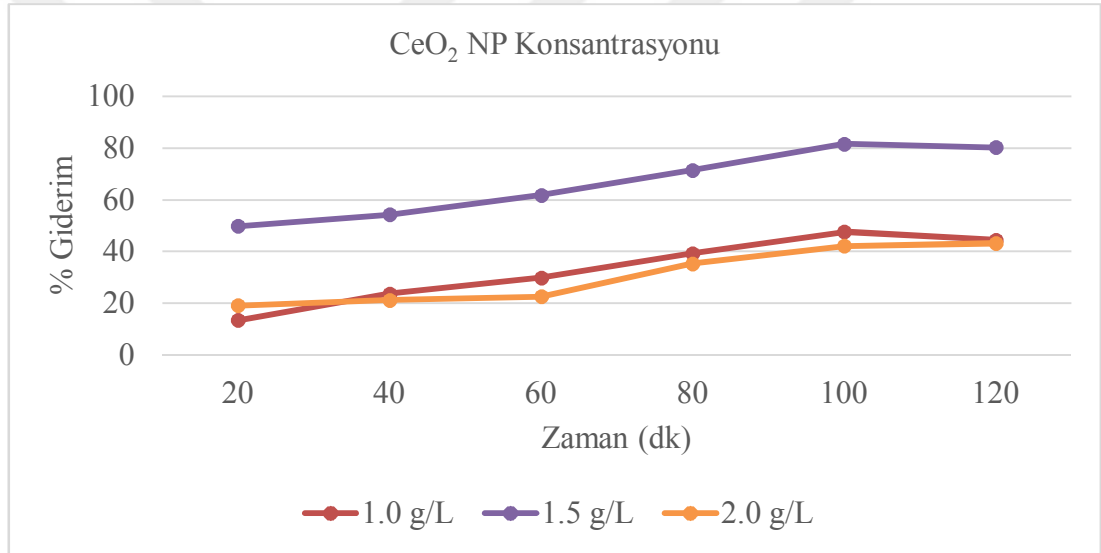
Şekil 4.3 : Farklı metilen mavisi konsantrasyonları için zamana karşılık % giderim değerleri grafiği.

4.3 Fotokatalizör Konsantrasyonu

Belirlenmiş olan pH ve boyar madde konsantrasyonundan sonraki hedef fotokatalizör olarak kullanılan seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonunun ayarlanmasıdır. Bu nedenle 1,0 g/L, 1,5 g/L ve 2,0 g/L fotokatalizör içeren çözeltiler ile deneyler yapılmıştır ve sonuçlar tabloda belirtildiği gibi sonuçlanmıştır.

Çizelge 4.5 : Fotokatalizör konsantrasyonu optimizasyonu çalışmaları sonucu elde edilen % giderim değerleri.

Zaman (dk)	Belirtilen Fotokatalizör Konsantrasyonundaki % Boyar Madde Giderimi		
	1,0 g/L	1,5 g/L	2,0 g/L
20	13,4	49,8	19,1
40	23,7	54,3	21,3
60	29,9	61,8	22,6
80	39,3	71,4	35,3
100	47,6	81,6	42,1
120	44,5	80,2	43,2



Şekil 4.4 : Farklı seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonları için zamana karşılık elde edilen % giderim grafiği.

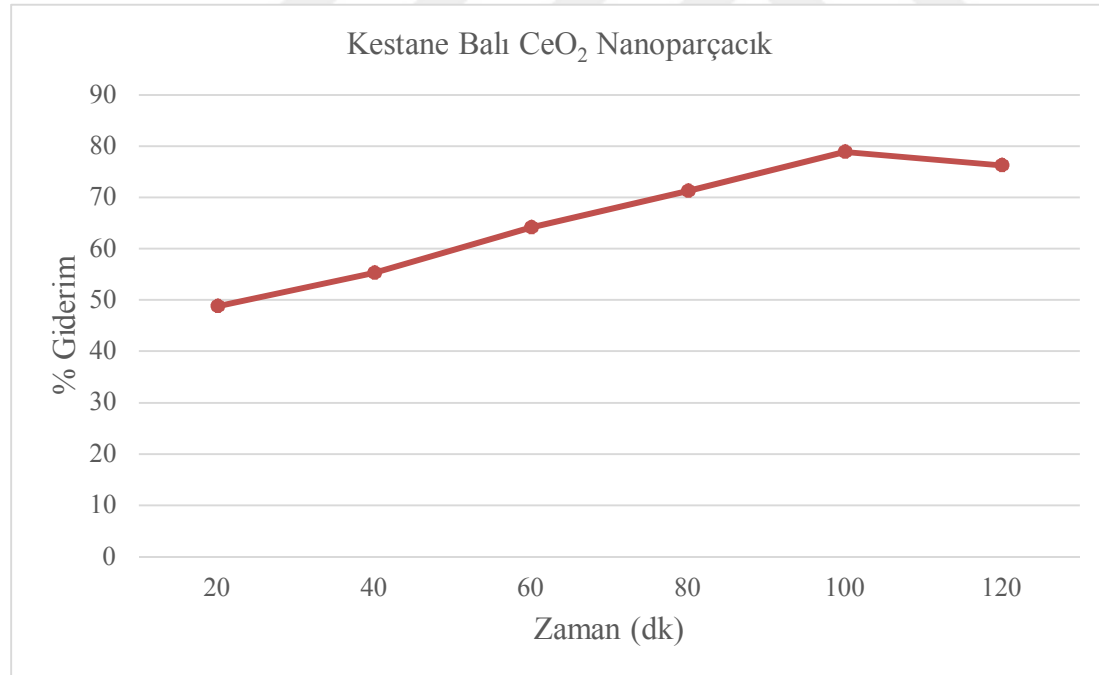
Deneyin sonucunda elde edilen deneysel verilere bakıldığında maksimum renk giderimini 1,5 g/L'lik fotokatalizör katılmış olan çözelti göstermiştir. Seryum oksit nanoparçacık konsantrasyonu 1,5 g/L'den az olduğunda ve 2,0 g/L'ye artırıldığında yüzdece boyar madde giderimi azaldığı görülmüştür. Fotokatalizör konsantrasyonu az olduğunda boyar madde molekülleri ile yeterli denge sağlanamamış demektir. Tam tersine fotokatalizör konsantrasyonu fazla olduğunda ise agregasyon meydana gelebilmektedir.

4.4 Yeşil Kimya ile Sentezlenmiş Seryum Oksit Nanoparçacıklardan Boya Giderimi

Sentezlenmiş numunelere uygulanmış olan metot sonucu elde edilen boya giderimi çalışması iki kere yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir. Bu çizelgedeki sonuçlar grafiğe aktarılmıştır.

Çizelge 4.6 : Kestane balı kullanılarak sentezlenmiş CeO_2 NPs ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen % giderim değerleri.

Zaman (dk)	n=1	n=2	Ortalama
20	50,9	46,8	48,8
40	54,7	56,0	55,3
60	62,1	66,4	64,2
80	73,4	69,2	71,3
100	80,1	77,8	78,9
120	79,2	73,4	76,3



Şekil 4.5 : Kestane balı kullanılarak sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıklar için zamana karşı elde edilen % giderim grafiği.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda deneyin ve geliştirilen metodun uygun olduğunu söylemek mümkündür. Kestane balından sentezlenmiş seryum oksit nanoparçacıkların fotokatalizör olarak kullanıldığı deneyde maksimum boya giderimi 100 dakikalık

ışıma süresi ile %78,9 olarak belirlenmiştir. Yeşil yöntemle elde edilen seryum oksit nano parçacıklarından elde edilen giderme veriminin ticari nanoparçacık sonuçlarına (%81,6) çok yakın olduğu görülmektedir. Bu örnek çalışmada görüldüğü gibi, yeşil yöntemle nanaoparçacıkların ticari nanoparçacıklara eşdeğer kullanım alanlarının olabileceği gösterilmiştir. Deneysel veriler arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Kestane balından sentezlenmiş olan nanopartiküller, ticari CeO₂ nanoparçacıkları kadar etkin kullanılabilirler.





REFERANSLAR

- [1] Chan, S. H. S., Yeong Wu, T., Juan, J. C., ve Teh, C. Y. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **86**(9), 1130-1158.
- [2] Elahi, B., Mirzaee, M., Darroudi, M., Oskuee, R. K., Sadri, K., ve Amiri, M. S. (2019). Preparation of cerium oxide nanoparticles in *Salvia macrosiphon* boiss seeds extract and investigation of their photocatalytic activities, *Ceramics International*, **45**(4), 4790-4797.
- [3] Sharma, J. K., Srivastava, P., Ameen, S., Akhtar, M. S., Sengupta, S. K., ve Singh, G. (2017). Phytoconstituents assisted green synthesis of cerium oxide nanoparticles for thermal decomposition and dye remediation, *Materials Research Bulletin*, **91**, 98-107
- [4] Li, S., Hu, S., Jiang, W., Liu, Y., Zhou, Y., Liu, J., ve Wang, Z. (2018). Facile synthesis of cerium oxide nanoparticles decorated flower-like bismuth molybdate for enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation, *Journal of colloid and interface science*, **530**, 171-178.
- [5] Mishra, S., Soren, S., Debnath, A. K., Aswal, D. K., Das, N., ve Parhi, P. (2018). Rapid microwave–Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light, *Optik*, **169**, 125-136.
- [6] Ravishankar, T. N., Ramakrishnappa, T., Nagaraju, G., ve Rajanaika, H. (2015). Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles via solution combustion method for photocatalytic and antibacterial activity studies, *ChemistryOpen*, **4**(2), 146-154.
- [7] Pouretedal, H. R., ve Kадkhodaie, A. (2010). Synthetic CeO₂ nanoparticle catalysis of methylene blue photodegradation: kinetics and mechanism. *Chin. J. Catal*, **31**(11-12), 1328-1334.
- [8] Kahya, N., Kaygusuz, H., ve Erim, F. B. (2018). Aqueous removal of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) by crosslinked chitosan films, *Journal of Polymers and the Environment*, **26**(5), 2166-2172.
- [9] Kahya, N., Bener, S., Kaygusuz, H., Evingür, G. A., ve Erim, F. B. (2018). Adsorptive removal kinetics of anionic dye onto chitosan films doped with graphene oxide: An in situ fluorescence monitoring, *Chemical Engineering Communications*, **205**(7), 881-887.
- [10] Kaygusuz, H., Uzaşçı, S., ve Erim, F. B. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution using aluminum alginate beads, *CLEAN–Soil, Air,*

Water, **43**(5), 724-730.

- [11] Uyar, G., Kaygusuz, H., ve Erim, F. B. (2016). Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads, *Reactive and Functional Polymers*, **106**, 1-7.
- [12] Balkız, G., Pingo, E., Kahya, N., Kaygusuz, H., ve Erim, F. B. (2018). Graphene oxide/alginate quasi-cryogels for removal of methylene blue, *Water, Air, & Soil Pollution*, **229**(4), 131.
- [13] Olesen, H. R. (1995). The model validation exercise at Mol: overview of results, *International Journal of Environment and Pollution*, **5**(4-6), 761-784.
- [14] Özler, S., ve Akdağ, E. (2011). Asit yağmurları. *Bilim ve Teknik Dergisi*, **518**, 64-68
- [15] Gardiner, L. (2006). Air Pollution Affects Plants, Animals, and Environments, *Windows to the Universe*. Retrieved from: http://www.windows.ucar.edu/tour/link=/earth/Atmosphere/wildlife_forests.html&edu=high.
- [16] Halkman, A. K., Atamer, M., ve Ertas, A. H. (2000). Endüstri ve çevre ilişkileri, *Türkiye Ziraat Mühendisliği*.
- [17] Mutlu, A. G. A. Göller Bölgesi'nde Ekolojik Sorunlar, *Yücel Çağlar*, 79.
- [18] Goel, P. K. (2006). *Water pollution: causes, effects and control*, New Age International.
- [19] Gürel, C. (2006). *Tekstil atıksularından boyar maddelerin elektrokimyasal yükseltgeme ile giderimi* (Master's thesis, Anadolu Üniversitesi).
- [20] Türkmenler, H. (2017). Atık Su Arıtma Tesislerinde Enerji Verimliliği, *Politeknik Dergisi*, **20**(2), 495-502.
- [21] Clarke, E. A., ve Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments, In *Anthropogenic compounds* (pp. 181-215). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [22] Başer, İ. (1990). *Boyarmadde kimyası*, Marmara Üniversitesi.
- [23] Aksoy, Ö. (2015). *Sulu çözeltiden bazı boyarmaddelerin ve bakır metalinin uzaklaştırılmasında yeni bir adsorplayıcı olarak nar posasının değerlendirilmesi* (Master's thesis).
- [24] Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, John Wiley & Sons .
- [25] Vankar, P. S. (2000). Chemistry of natural dyes, *Resonance*, **5**(10), 73-80.
- [26] Kiernan, J. A. (2001). Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes, *Biotechnic & histochemistry*, **76**(5-6), 261-278.
- [27] Gurr, E. (2012). *Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry.*, Elsevier.
- [28] Karaer, H. (2017). *Modifiye edilmiş chitosan ile sulu çözeltiden bazı boyarmaddelerin adsorpsiyonunun incelenmesi* (Master's thesis).
- [29] Paçacı, T. (2017). *Aktive edilmiş doğal adsorbanlar ile sulu çözeltiden boyar maddelerin giderilmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

- [30] **Üner, H.** (2002). *Bir tekstil endüstrisi boya atıksularının kimyasal arıtılabilirliği* (Doctoral dissertation).
- [31] **Brooker, L. G. S., Keyes, G. H., Sprague, R. H., VanDyke, R. H., VanLare, E., VanZandt, G., ve Dent Jr, S. G.** (1951). Color and constitution. X. 1 Absorption of the merocyanines², *Journal of the American Chemical Society*, **73**(11), 5332-5350.
- [32] **Morley, J. O., Morley, R. M., Docherty, R., ve Charlton, M. H.** (1997). Fundamental studies on Brooker's merocyanine. *Journal of the American Chemical Society*, **119**(42), 10192-10202.
- [33] **Correia, V. M., Stephenson, T., ve Judd, S. J.** (1994). Characterisation of textile wastewaters-a review, *Environmental technology*, **15**(10), 917-929.
- [34] **Hunger, K., Mischke, P., Rieper, W., Raue, R., Kunde, K., ve Engel, A.** (2000). Azo dyes, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.
- [35] **Aksu, İ.** (2011). *Azo boyarmaddelerin tekstil malzemelerini boyama özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [36] **Bafana, A., Devi, S. S., ve Chakrabarti, T.** (2011). Azo dyes: past, present and the future, *Environmental Reviews*, **19**, 350-371.
- [37] **Deveoğlu, O., ve Karadağ, R.** (2011). Genel bir bakış: doğal boyarmaddeler.
- [38] **Nar, I.** (2013). *Hacimli Gruplarla Sübstitüe Ftalosiyanın Kompleksleri* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [39] **Gregory, P.** (2012). Industrial applications of phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.
- [40] **Selçukoğlu, M.** (2005). *Fluorlu Gruplar İçeren Ftalosiyanınlar* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [41] **Vautier, M., Guillard, C., ve Herrmann, J. M.** (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine, *Journal of Catalysis*, **201**(1), 46-59.
- [42] **Green, F. J.** (1990). *Sigma-Aldrich handbook of stains, dyes, and indicators*, Aldrich Chemical Co..
- [43] **Zeng, H., ve Tang, R. C.** (2014). Adsorption properties of direct dyes on viscose/chitin bicomponent fiber: evaluation and comparison with viscose fiber, *RSC advances*, **4**(72), 38064-38072.
- [44] **Epp, D. N.** (1995). A World of Color: Investigating the Chemistry of Vat Dyes, *Journal of chemical education*, **72**(8), 726.
- [45] **Roessler, A., ve Jin, X.** (2003). State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes, *Dyes and pigments*, **59**(3), 223-235.
- [46] **Prabhu, K. H., ve Bhute, A. S.** (2012). Plant based natural dyes and mordants: A Review, *J. Nat. Prod. Plant Resour*, **2**(6), 649-664.
- [47] **Weber, E. J., ve Stickney, V. C.** (1993). Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone, *Water Research*, **27**(1), 63-67.

- [48] **Pelegrini, R., Peralta-Zamora, P., de Andrade, A. R., Reyes, J., ve Durán, N.** (1999). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**(2), 83-90.
- [49] **Özbebek, H., ve Açıık, H.** (2011). İnce agregalarda yapılan metilen mavisi ve kum eşdeğerliği deney sonuçlarının beton özelliklerine ve maliyetine etkisi, *THBB Beton*.
- [50] **Palas, B., Ersöz, G., ve Atalay, S.** (2017). Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi: LaFeO₃ perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu, *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, **32**(4).
- [51] **Roco, M. C.** (2007). National nanotechnology initiative-past, present, future, *Handbook on nanoscience, engineering and technology*, 2.
- [52] **Grubu, N. S.** (2007). Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri.
- [53] **Özgüz, V.** (2012). Türkiye’de Nanoteknoloji Araştırma ve Geliştirme, *Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi Sunumu, Sabancı Üniversitesi Yayınları, İstanbul*.
- [54] **Menceloğlu, Y. Z., & Mencelolu, Y. Z.** (2008). Uluslararası rekabet stratejileri: nanoteknoloji ve Türkiye.
- [55] **Kroto, H. W., Allaf, A. W., ve Balm, S. P.** (1991). C60: Buckminsterfullerene, *Chemical Reviews*, **91**(6), 1213-1235.
- [56] **BEYKAYA, M., ve ÇAĞLAR, A.** (2016). Bitkisel özütler kullanılarak gümüş-nanopartikül (AgNP) sentezlenmesi ve antimikrobiyal etkinlikleri üzerine bir araştırma, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **16**(3), 631-641.
- [57] **Krug, H. F., ve Wick, P.** (2011). Nanotoxicology: an interdisciplinary challenge, *Angewandte Chemie International Edition*, **50**(6), 1260-1278.
- [58] **Buzea, C., Pacheco, I. I., ve Robbie, K.** (2007). Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, *Biointerphases*, **2**(4), MR17-MR71.
- [59] **Ghosh Chaudhuri, R., ve Paria, S.** (2012). Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chemical reviews*, **112**(4), 2373-2433.
- [60] **Zhong, Z. J.** (2009). *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*, World Scientific.
- [61] **Niederberger, M., ve Pinna, N.** (2009). *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*, Springer Science & Business Media.
- [62] **Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, B. K., Kim, J. C., ve Zhang, Z. D.** (2003). Microstructure and magnetic property of Fe–Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, *Journal of alloys and compounds*, **351**(1-2), 319-323.
- [63] **Chen, D. H., & He, X. R.** (2001). Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-

gel method, *Materials Research Bulletin*, **36**(7-8), 1369-1377.

- [64] **Suryanarayana, C., ve Prabhu, B.** (2007). Synthesis of nanostructured materials by inert-gas condensation methods, In *Nanostructured Materials* (pp. 47-90). William Andrew Publishing.
- [65] **Damonte, L. C., Zélis, L. M., Soucase, B. M., ve Fenollosa, M. H.** (2004). Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling, *Powder Technology*, **148**(1), 15-19.
- [66] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., ve Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis, *Journal of materials science*, **39**(11), 3647-3657.
- [67] **Iravani, S.** (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, **13**(10), 2638-2650.
- [68] **Zhu, X., Pathakoti, K., & Hwang, H. M.** (2019). Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation, In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 223-263). Elsevier.
- [69] **Jeng, H. A., & Swanson, J.** (2006). Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **41**(12), 2699-2711.
- [70] **Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., Kalathil, S., Lee, J., ve Cho, M. H.** (2014). Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications, *Rsc Advances*, **4**(32), 16782-16791.
- [71] **Girija, D., Naik, H. S. B., Sudhamani, C. N., ve Kumar, B. V.** (2011). Cerium oxide nanoparticles-a green, reusable, and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of polyhydroquinolines under solvent-free conditions, *Archives of Applied Science Research*, **3**(3), 373-382.
- [72] **Zhang, F., Chan, S. W., Spanier, J. E., Apak, E., Jin, Q., Robinson, R. D. ve Herman I. P.** (2002). *Appl Phys Lett*, **80**, 127.
- [73] **Abak, H.** (2008). *Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği* (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [74] **El Rouby, W. M. A., Farghali, A. A., ve Hamededein, A.** (2016). Microwave synthesis of pure and doped cerium (IV) oxide (CeO₂) nanoparticles for methylene blue degradation, *Water Science and Technology*, **74**(10), 2325-2336.



ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Bersu GEÇİM
Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir – 02/09/1993
E-Mail : gecim@itu.edu.tr/ bersu_gecim@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü