



**FOTOKATALİTİK MANYETİK- POLİ (ETİLEN GLİKOL
DİMETİL AKRİLAT- N- VİNİL
İMİDAZOL) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ASİT ORANGE 8 BOYARMADDESİNDE
ADSORBSİYONUNUN DEKOLORİZASYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

PINAR REYHAN



T.C.
BURSA
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOKATALİTİK MANYETİK- POLİ (ETİLEN GLİKOL
DİMETİL AKRİLAT- N- VİNİL
İMİDAZOL) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ASİT ORANGE 8 BOYARMADDESİNDE
ADSORBSİYONUNUN DEKOLORİZASYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

Pınar REYHAN
0009-0005-1004-3447

Prof. Dr. Ali KARA
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOKATALİTİK MANYETİK- POLİ (ETİLEN GLİKOL
DİMETİLAKRİLAT- N- VİNİL İMİDAZOL) SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ASİT ORANGE 8 BOYARMADDESİNDE
ADSORBSİYONUNUN DEKOLORİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Pınar REYHAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARA

Tekstil endüstrisinde sıklıkla tercih edilen boyar özellikteki maddelerin sudaki renk giderimini yapmak amacıyla süspansiyon polimerizasyon teknikleri kullanılarak çapraz bağlı Fotokatalitik Manyetik Poli(Etilen glikol dimetil akrilat-N-Vinil imidazol)[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin sentezlenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işlemleri için [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelere scanning electron microscope (SEM), X ışını difraktometresi (XRDL), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR), gözeneklilik ile yüzey alanı belirlemek için Brunaue, Emmet ve Teller (BET), manyetik özelliği elektron spin rezonans (ESR) ve elementel analiz (EAC) yapılarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelere ait özgül yüzey alanı 76,36 m² /g, [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-VIM)] mikrokürelerinin g faktörünün 1.44 olduğu saptanmıştır, Bu da sentezlenmiş olan bu polimer mikrokürelerin manyetik özellikler kazandığını göstermiştir. Sentezlenmiş olan mikroküreler, sulu ortamdan Asit Orange 8 (AO 8) boyarmaddesi gideriminde kullanılabilirliği incelenmiştir. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerin pH, miktar, zaman, boyar maddedeki konsantrasyon gibi etkenleri 366nm UV ışığında incelenerek Asit Orange 8 boyarmaddesindeki renk giderme nitelikleri saptanmıştır. Asit orange 8 boyarmaddesinin fotokatalitik olarak renk giderimini yaptığı en elverişli koşullar pH'ının 3 polimer miktarının 0.03g boya konsantrasyonunun 30ppm sürenin 6 saat olduğu deneysel olarak saptanmıştır.

Elde edilen adsorpsiyon ve dekolazasyon verileri incelenerek hem Langmuir hemde Freundlich izoterm tipleri uygulanarak [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin AO 8 boyar madde adsorpsiyon ve dekolazasyonunun Langmuir izoterm tipine daha uygun olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyonun kinetiğinin araştırılması amacı ile yalancı birinci derece bunun yanında yalancı ikinci derece ile parçacık içi difüzyonun kinetik modellerine bakılarak adsorpsiyon uygulamasının yalancı ikinci derece kinetik tipine uygun olduğu belirlenerek tepkimenin hız sabitinin değeri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, fotokatalitik dekolazasyon, manyetik fotokatalitik polimerler, asit orange 8 boyarmaddesi, 2023, ix +63 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

PHOTOCATALYTIC MAGNETIC - POLY(ETHYLENE) GLYCOL DIMETHYL ACRYLATE - N – VINYL IMIDAZOL) SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND IN ACID ORANGE 8 DYES DECOLORIZATION OF ADSORPTION RESEARCH

Pınar REYHAN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali KARA

The synthesis of cross-linked Magnetic Poly(Ethyleneglycoldimethacrylate-N-Vinyl imidazole) [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] microspheres was carried out using suspension polymerization techniques in order to remove the color of the dyestuffs in water, which are frequently preferred in the textile industry. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) on [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] microspheres for characterization processes, Brunauer, Emmet and Teller (BET), magnetic property electron spin resonance (ESR) and elemental analysis (EAC) characterization processes were carried out. The specific surface area of [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] microspheres was 76.36 m² /g, the g factor of [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] microspheres was determined to be 1.44, Therefore, this polymer synthesized showed that the microspheres acquired magnetic properties.

The usability of the synthesized microspheres in the removal of Acid Orange 8 (AO 8) dyestuff from aqueous media was investigated [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] microspheres such as pH, amount, time, concentration in the dyestuff were examined in 366nm UV light to determine the color removal properties of the acid orange 8 dyestuff. It was determined experimentally that the optimum conditions were pH 3, polymer amount 0.03g dye concentration 30ppm time 6 hours.

By examining the obtained adsorption and decolorization data, it was determined that AO 8 dye adsorption and decolorization of [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] microspheres was more suitable for Langmuir isotherm type by applying both Langmuir and Freundlich isotherm types. In order to investigate the kinetics of adsorption, the value of the rate constant of the reaction was calculated by looking at the kinetic models of pseudo-first-order and pseudo-second-order and intraparticle diffusion, and determining that the adsorption application was suitable for pseudo-second-order kinetic type.

Keywords: Adsorption, photocatalytic decolorization, magnetic photocatalytic polymers, acid orange 8 dye
2023, ix + 63 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca bilgisi ve tecrübelerini esirgemediği çalışmalarına destek olarak kolaylık sağlayan danışmanım Prof. Dr. Ali Kara'ya,

Ve bu süreçte her konuda paylaşıma açık olan ve sorularımıza cevap vermekte imtina etmeyen Prof. Dr. Asım Olgun ve Uludağ Üniversitesinde Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma,

Yüksek lisans sürecimin hem akademik ve hem de arkadaşlıklarıyla güzel bir şekilde geçmesini sağlayan, Şeyma Yalçın, Gözde Mutlu, Petek Balcı, Burak Sulayan ve Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarı'ndaki tüm arkadaşlarıma,

Tüm eğitim hayatımda destek veren, beni bu günler getiren anneme, babama ve tüm aileme,

Destegiyle anlayışıyla her koşulda yanımda olan, amaçlarıma ulaşmam konusunda daima teşvik eden değerli eşim Ali Reyhan'a,

Bu süreçte yoğun çalışıp onunla ilgilenemediğim zamanlarda beni anlayışla karşılayan Canım Kızım Ada'ya kalpten teşekkürü borç bilirim.

Pınar Reyhan

.../.../...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
Sayfa viii	
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
Sayfa ix	
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimerler Maddeler	3
2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
2.1.2. Polimerlerin Genel Özellikleri	5
2.2. Adsorpsiyon	6
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri	7
2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	7
2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	8
2.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon	8
2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	9
2.2.2.1. Sıcaklık	9
2.2.2.3. Temas Süresi	9
2.2.2.4. Karıştırma Hızı	10
2.2.2.5. Adsorban Yapısı	10
2.2.2.6. Adsorbat Özellikleri	10
2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi	10
2.2.3.1. Langmuir İzotermi	11
2.2.3.2. Freundlich İzotermi	12
2.2.3.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi	13
2.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği	13
2.2.4.1. Yalancı (pseudo) Mertebe Kinetik Modeli	14
2.2.4.2. Yalancı (pseudo) 2. Mertebe Kinetik Modeli	14
2.2.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	15
2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	15
2.2.6. Polimerik Adsorbanlar	16
2.2.7. Boyarmaddeler	17
2.2.7.1. Boyarmaddelerin Nitelikleri	18
2.2.7.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	19
2.2.7.3. Boyarmaddelerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması	19
2.2.7.3.1. Bazık boyarmaddeler	19
2.2.7.3.2. Asit Boyarmaddeler	19
2.2.7.3.3. Direkt Boyarmaddeler	20
2.2.7.3.4. Mordan Boyarmaddeler	20
2.2.7.3.5. Reaktör Boyarmaddeler	21

2.2.7.3.6. Küpe Boyarmaddeler	21
2.2.7.3.7. İnkişaf Boyarmaddeler	21
2.2.7.3.8. Metal-kompleks Boyarmaddeler.....	21
2.2.7.3.9. Dispersiyon Boyalar.....	22
2.2.7.3.10. Reaktif Boyarmaddeler.....	22
2.2.8. Fotokatalitik Sistem	23
2.2.9. Polimer Kompozitler.....	26
2.3. Literatürde Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Kullanımı ve Asit Boyarmaddelerin Fotokatalitik Renk Giderimi	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyal	30
3.2. Yöntem.....	30
3.2.1.Fotokatalitik Manyetik Poli(Etilen Glikoldimetakrilat-N-Vinil İmidazol) [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerin Sentezlenmesi	30
3.3. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-N-VIM) Mikrokürelerin Karakterizasyonu ..	33
3.3.1. Elementel Analiz	33
3.3.2.Yüzey Morfolojisinin Analizi (SEM).....	33
3.3.3.Manyetik özelliklerin analizi (Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR)).....	33
3.3.4.Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrofotometre analizi.....	33
3.3.5.Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi	33
3.3.6.X-Işınları Difraksiyonu (XRD)	34
3.4. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Boyarmadde Üzerinde Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Dekolorizasyon Şartlarının Araştırılması	34
3.4.1.Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	34
3.4.2. Asit Orange 8 Boyasının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	35
3.4.3.Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Polimer Miktarı Etkisi ..	36
3.4.4.Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklık ve Zaman Faktörü Etkisi	36
3.4.5. Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu Üzerine Boyarmadde Konsantrasyonu Etkisi	37
3.5. Asit Orange 8 Boyasının Fotokatalitik Olarak Giderimine Etki Eden Değişkenlerin Araştırılması.....	38
3.5.1. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Polimer Miktarının Etkisi.....	39
3.5.2. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Adsorpsiyon Kabiliyetlerinin Araştırılması.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Asit Orange 8 Boyasının Özellikleri.....	40
4.2. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Karakterizasyonu	42
4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N- VIM)]Mikrokürelerinin İncelenmesi	42
4.2.2. Elemental analiz.....	45
4.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	45
4.2.4. Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi	47
4.2.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analiz	48
4.2.6. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)	49
4.3. Fotokatalitik Özelliğe Sahip [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]	

Mikrokürelere Asit Orange 8 Boyasının Adsorpsiyonunun Araştırılması.	50
4.3.1. Asit Orange 8 (AO 8) Boyasının adsorpsiyonuna pH Etkisi	50
4.3.2. Asit Orange 8 (AO 8) Boyasının Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi	51
4.3.3. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi	52
4.3.4. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna, Adsorban Miktarı Etkisi	53
4.4. Adsorpsiyon İzotermi	54
4.5. Adsorpsiyonun Kinetiği	54
4.6. Asit Orange 8 (AO 8) Boyasının Adsorpsiyonunun Aktivasyon Enerjisinin Araştırılması	55
4.7. Asit Orange 8 (AO8) Boyarmadde Adsorpsiyonunun Termodinamik Açından İncelenmesi	56
4.8. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelere Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonun Araştırılması	57
4.8.1. Asit Orange 8 (AO8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Adsorban Miktarı Etkisi	57
4.8.2. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Zaman Etkisinin Araştırılması	58
4.8.3. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Boyarmadde Konsantrasyonu Etkisi	58
5. SONUÇ	60
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

BET

X-Ray

spektroskopisi

Ce

Co

EAC

Eg

EGDMA

ESR

Fe₃O₄ Magnetit

Hr

k₁

sabiti (1/dk)

k₂

((g/mg)/dk)

kdif

dk^{1/2})

KF

Açıklama

Yüzey Karakterizasyon cihazı XRD

Diffraction (X ışınları kırınımı)

Denge derişimi (mg/L)

Başlangıç derişimi (mg/L)

Elementel analiz cihazı

Bant boşluğu enerjisi

Etilen glikol dimetakrilat

Elektron Spin Rezonans Spektrometresi

(Demir 2-3 oksit) FeO.Fe₂O₃

Manyetik alanın rezonansı (G)

Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız

Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti

Partikül içi difüzyon katsayısı ((mg/g)

Freundlich izoterm sabiti (mg/g) (L/mg)^{1/n}

Kısaltmalar

K_L

n

PVA

Q_e

Q_t

R²

R_L

SEM

t

TiO₂

UV-vis

VIM

ΔG°

ΔH°

ΔS°

λ

Açıklama

Langmuir izoterm sabiti (mL/mg)

Adsorbsyon şiddeti Devir / Dakika

Poli(vinil alkol)

Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon

kapasitesi (mg/g)

Regresyon katsayısı

Ayrım faktörü

Taramalı Elektron Mikroskobu

Zaman (dk)

Titanyum dioksit

UV-görünür bölge spektrofotometresi

Vinil imidazol

Gibss serbest enerji değişimi (kJ/mol)

Entalpi değişimi (kJ/mol)

Entropi değişimi (kJ/mol K)

Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Katı Haldeki Adsorban Yüzeyinde Olan Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Olayları (Doğanay, 2014 Şekil)	7
Şekil 2. Reaktif Boyarmaddenin Kimyasal Yapısı	22
Şekil 3. Süspansiyon Polimerizasyon Metoduyla Mikrokürelerin Üretim Süreci	32
Şekil 4. Ph = 3,pH =5,Ph=7,Ph=9 'da hazırlanmış Stok çözelti fotoğrafları	35
Şekil 5. Adsorpsiyona polimer miktarının etkisi.....	36
Şekil 6. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerinin Fotokatalitik Renk Giderimi.....	38
Şekil 7. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Fotoğrafı.....	40
Şekil 8. Etilen Glikol Dimetilakrilat-N-Vinil İmidazol polimerinin ve Asit Orange 8 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı.....	41
Şekil 9. SEM Cihazı ve EDS Cihazı.....	42
Şekil 10. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri.....	43
Şekil 11. EDS Elemental Analiz.....	44
Şekil 12. EDS Haritalama.....	44
Şekil 13. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerinin, IR Spektrumları	46
Şekil 14. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerinin, IR Spektrumları.....	47
Şekil 15. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin ESR spektrumu.....	47
Şekil 16. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerinin Adsorpsiyon İzotermi...	48
Şekil 17. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerin Ortalama Gözenek Çapı Dağılım Grafiği.....	49
Şekil 18. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerine Ait XRD Grafiği.....	50
Şekil 19. AO 8 Boyarmadde Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	51
Şekil 20. AO 8 Boyarmadde Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi.....	52
Şekil 21. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi.....	53
Şekil 22. AO 8 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisi.....	53
Şekil 23. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Adsorban Miktarı Etkisi.....	57
Şekil 24. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Zaman Etkisi.....	58
Şekil 25. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1. Rutil ve Anataz Fazlarının Karşılaştırılması.....	23
Çizelge 2. Deneyde Kullanılan Malzemeler.....	30
Çizelge 3. Fotokatalitik Özelliğe Sahip m-poli(EGDMA-N-VIM) Mikrokürelerin Sentez Prosedürü ve Polimerizasyon Koşulları.....	32
Çizelge 4. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]mikrokürelerinin yapısında bulunan Karbon.Hidrojen ve Oksijen elementlerinin oranları.....	45
Çizelge 5. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Fiziksel Özellikleri.....	49
Çizelge 6. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerinin AO 8 Adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm Parametreleri.....	54
Çizelge 7. Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden ve Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modellerinin Sabitleri.....	55
Çizelge 8. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerinin AO8 Adsorpsiyonunda Kullanılan Sıcaklıklar İçin Elde Edilen ΔH° ve ΔS° Değerleri.....	56
Çizelge 9. [TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -poli(EGDMA-N-VIM)] Mikroküreleriyle AO 8 Adsorpsiyonunda, Farklı Sıcaklıklardaki ΔG° Değerleri.....	56

1.GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı artan ihtiyaçlar ve ekonomik gelişmeler tekstil sanayisinin gelişimini de tetiklemiştir. Gerek tekstil gerekse diğer sanayi kollarındaki üretim aşamaları tüm dünyayı tehdit eden çevre sorunlarına yol açmıştır. Özellikle sanayideki bu hızlı büyüme ve dünya nüfusundaki artış da temiz su kaynaklarının önemini gündem haline getirmiştir. Her geçen yıl ortalama 4 milyar insan temiz suya erişememekte ve sağlık sorunu yaşamaktadır. Bu durumun devam etmesi halinde gelecek yıllarda ölümlerin artması da kaçınılmazdır. Bundan dolayı günümüzde sürdürülebilir ekonomik kalkınma daha da önem kazanmaktadır.

Tekstil endüstrisinde büyük bir grubu oluşturan azo boyar maddeleri kolay sentezlenir, ayrıca parlak renklere sahiptir, makromoleküllerle reaksiyona girebilmeleri, hızlı uygulanabilir olmaları ve düşük sıcaklıkta boyanabilir olmaları enerji tasarrufu sağlama açısından da önemlidir. (Mahmodia ve ark. 2005). Bu avantajlarına karşın boyanırken belli bir oranda tekstil dokularıyla reaksiyon vermeyip hidrolize uğradığı için kirliliğe sebep olur. Bu boyar maddeler aynı zamanda su ekosistemi için de risk taşır.

Boyar maddelerin büyük ve kompleks yapısı nehir ve göl gibi tatlı sularda birikir ve güneş ışığının geçişini engelleyip, biyolojik ortam için önemli bir tehdit meydana getirir. Bununla birlikte kompleks yapılu bu aromatik moleküller diğer kimyasallarla tepkime vererek veya su ile tepkime vererek çok daha büyük zarar verici ara ürün meydana getirirler. (Guillard ve ark.2005). Sürecin en temel işlemlerinden biri olan tekstil ipliğinin işlenmesindeki boyama süreci atık sular nedeniyle çevre için risk taşımaktadır. Bu atık suların renk yoğunluğu ve dolayısıyla çevreye etkisi de boyanacak maddenin yapısına, boyama işlemi için yararlanılan rengin kıvamına ve çalışma biçimi gibi faktörlere farklılık oluşturmaktadır. (Yıldız 2008).

Atık sulardan boyar maddelerin arındırılması amacıyla 3 yöntem kullanılır. Bu yöntemler;

1.Biyolojik Yöntemler

2.Fiziksel Yöntemler

3.Kimyasal yöntemler olmak üzere üç başlıkta incelenebilir.

Maliyetlerin fazla olmasından ve tüm kirleticilerde bozunmaya neden olması nedeniyle kimyasal yöntemler tercih edilmemektedir (Konstantinou, Albanis 2004). Kirleticileri

farklı bir faza dönüştürerek ayrıca bir renk kirliliği oluşturmamasından dolayı fiziksel yöntemlerde çok fazla kullanılmazlar. Büyük yapılarda renk gideriminin zor olmasından dolayı biyolojik yöntemlerde dezavantajlıdır.

Son yıllarda boyar maddeleri su ortamından uzaklaştırmak ve kötü etkilerini azaltmak için fotokatalitik yöntemlere yönelim artmıştır. Adsorpsiyon, oksidasyon, indirgenme ve membran filtrasyonu gibi farklı metotlar boyar maddeleri su ortamından uzaklaştırmak için tercih edilmektedir. Özellikle fotokatalitik metotlar, düşük sıcaklıkta ve kolay uygulanması gibi özelliklerinden dolayı kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

ZnO, TiO₂, CeO₂, SnO₂, NiO ve ZrO₂ gibi nano boyutta metal oksitler boyar maddelerin tehlikelerini azaltmak için fotokatalizör olarak sıklıkla tercih edilmektedir. Bu fotokatalizörler elektron transferi ve ışığı adsorbe etme yetenekleri yüksek, yüzey alanları geniştir. Bu özellikleriyle meydana getirdikleri kompozitler fotokatalitik parçalamada kullanılmaktadır.

Atık su dekolorizasyon işlemlerinde yaygın olarak sulu ortamda fotokatalitik özellikteki polimer mikroküreler boyar maddelerde renk giderimi yapmaktadır. Bu yöntem uygulanırken, sentezlenen polimer mikroküreler boyar maddeleri adsorbe ederek oksidasyon yöntemiyle •OH radikallerinin yüksek hızla degradasyonunu sağlar.

Polimerik adsorbanların sıklıkla kullanılmalarının sebebi sentezlenmelerinin kolay olması, kararlı olmaları, farklı fonksiyonel gruplarla eşleşebilmeleri, sürekli kullanılabilmesi ve adsorpsiyon kabiliyetlerinin fazla olmasıdır. Bu adsorbanların tepkimeye giren polimer maddeleri çözelti ortamından ayırması uzun süre gerektirdiğinden, mikrokürelere manyetik özellik kazandırılarak reaktif polimerin rahatlıkla ayrılması sağlanır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler Maddeler

Polimerler maddelerden sanayide ve yapı sektöründe yıllardır yararlanılmaktadır. Öncelikli olarak tabii şartlarda temin edilen kauçuk, selüloz ve bitüm tarzı maddelerden faydalanılmıştır. Bu şekilde doğal yollarla elde edilen polimer maddelerin işlenebilirlik oranının düşük olması sebebiyle elde edilen verimin istenilen düzeyde olmaması yapay polimer maddelerden faydalanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Polimerler maddeler, monomer adı verilen yapıların reaksiyonları ile oluşan küçük birimlerin bir araya gelerek daha kompleks yapılar oluşturma yeteneğine sahip moleküllerdir. Küçük birimler olan monomerlerden polimer oluşumu meydana getiren kimyasal reaksiyonların tümü polimerleşme reaksiyonu adını alır. (Ateş 1994).”

Büyük moleküller elde etme “polimer üretiminin artmasına neden olmuştur. Öncelikli olarak üretilen polimer maddeler selüloz asetat, polivinil klorür ve polimetilmetakrilat ve bununla beraber üre formaldehit gibi maddelerdir. Polimer maddelerin ilerlemesinde ve üretiminin artmasında ve gelişmesinde polistiren ve stiren bütadien adı verilen sentetik kauçuk maddeler etkili olmuştur. (Ateş 1994).”

Monomer ya da mer adı verilen küçük üniteler iki tane olabildiği gibi sınırsız sayıda da olabilir. Ünitelerin arasındaki tekrarlanabilirlik 102 -105 arasında değişmektedir. Bu polimerler ünite sayısına göre iki gruba ayrılmaktadır. Ünite miktarının az olan moleküller daha düşük molekül kütlesine sahiptir bu moleküllere oligamer denir. Daha düzenli bir yapıya sahip bununla birlikte büyük molekül kütleli olan moleküllere de çoğunlukla makromoleküller denir. (Akkovalı 1993).”

2.1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Metal olmayan materyallerden üretilen polimerler genellikle Organik ve seramik malzemelerden üretilmişlerdir. Plastikler ve elastomer grubundaki polimerler organik polimerler sınıfındadır. Bu sınıftaki polimerler Karbon (C) elementinin ametallerle birleşmesiyle oluşurlar. (Akkurt 1991).”

Polimerler temel olarak kömürden “pamuktan ve odundan kısacası bileşeninde selüloz bulunduran maddelerden üretilmişlerdir. Kömürden elde edilen maddeler katran ve

aromatik hidrokarbonlardır, bunun dışında pamuk ve odundan da ester ve eter tarzı organik maddeler üretilebilir. Metan, etan ve etilen propilen türevi plan maddeler ise petrolün ara ürün olarak üretilebilir. Bu nedenle Petro-kimya (petkim) tesislerinin Petrol rafinelerine yakın yerlerde olması büyük ölçüde avantajlıdır. (Akovalı 1993)

Polimerler maddeleri gruplara ayırırken fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınır. Homopolimer veya kopolimer olarak gruplandırılan polimer maddelerin, doğal ya da yapay koşullarda sentezlenmelerine, moleküllerin kütlelerine, kimyasal yapısına göre, ısıya karşı gösterdiği özelliklere (termoset, termoplastik) ve moleküllerin nasıl sıralandığına bağlı olarak sınıflandırması yapılır. (Akkovalı 1993).”

İlk olarak Carothers 1929 senesinde polimerleri oluş mekanizmasına göre gruplandırmış yapılmış, polimer maddelerin yapısal ve kimyasal olarak değişiklik göstermelerine göre kondenzasyon tepkimeleri ve katılma tepkimeleri sonucunda 2 şekilde üretilebileceği kanısına varmıştır. Oluşumları sırasında çoğunlukla farklı fonksiyonel monomerlerden oluşan ve tepkime sonrasında su gibi küçük grupların çıktığı polimerizasyon tekniği kondenzasyon polimerizasyonudur. Diasit ve diaminlerden oluşan monomerlerden basamaklı polimerizasyon yöntemiyle oluşan en yaygın kullanılan madde poliamittir. (Akt. Aksoy, 2021).”

Fonksiyonel gruplar arasında olan farklı hızlarda mekanizmalı olarak gerçekleşen polimerizasyon tekniği ile basamaklı “polimerler oluşmaktadır. Monomerler birbirleriyle tepkimeye girerek dimerleri, trimerleri ve tetramer leri oluşturarak son aşamada polimere halini almaktadır.”

Monomerler→ dimerleri

Dimerler ve monomerler → trimerleri

dimerler→ tetramerleri

m- mer ne n-mer → polimerleri oluşturur.

Katılma “polimerleşmesi tepkimelerinde bir başlatıcı tarafından reaksiyon başlatılarak, 3 aşama olan başlama, ilerleme aşamaları gerçekleşir. Başlama aşaması radikalik, anyonik, katyonik, olabildiği gibi kimyasal yöntemlerle ya da ısı, ışık kaynakları kullanılarak da gerçekleştirilebilir. (Saçak 2012).”

Fiziksel özellikler, kimyasal özellikler, ısı değişimleri, elektriksel, manyetik ve optik özellikler atomik yapı tarafından direkt etkilenen özelliklerdendir. Ancak bu özellikler atomik yapıya göre mikro ve makro yapıdan daha az etkilenir. Makro ve mikro yapı daha çok mekanik özellikler ile kimyasal reaksiyonların hızında etkiye sahiptir. (Saçak 2012).”

Bir polimerin oluşumu sırasında ana ürünün karakteristik özellikleri atomik yapıyı meydana getiren elementler ve bağ oluşumları ile belirlenir. Bu sebeple polimerizasyon reaksiyonlarında gerekli olan kimyasal bileşiklerin yapısı ve nitelikleri ile meydana gelen bağlar ile bu bağların karakteristik özellikleri polimer yapısının oluşturulmasında önemli olduğu gibi fiziksel niteliklerinin değişmesinde önemli bir rol oynayan faktörler moleküller arası düzenlenmede de belirleyici etkiye sahiptir. (Akovalı 1993).”

Polimerlerin “yapısını oluşturan bağlar iki grupta toplanmaktadır; birinci mertebede bağlar, kovalent bağlar, koordine kovalent bağlar ve iyonik bağlar olarak sınıflanırken, ikinci mertebede bağlar ise; dipol-dipol etkileşimleri, dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri, London dispersiyon kuvvetleri ve hidrojen bağları olarak sınıflanmaktadır. (Akovalı 1993).”

Birincil bağlar ve ikincil bağlar polimerlerin kullanım alanlarını etkileyen unsurlardandır. Polimerlerin son kullanım alanını etkileyen faktörler arasında zincirler arası etkileşim, yapılandırma ve konformasyonları yer almaktadır. Polimerin niteliğine göre kullanım alanını özelliklerin bazen tamamının bazen bir bölümünün bir araya gelmesiyle belirlenir. Kimyasal özellikleri, elektriksel kararlı olması, gaz geçirgenliği ya da kendiliğinden yapılanma özellikleri polimerler bu etkileşimlerin bütünleşik davranışı ile açıklanabilir. Polimerlerde, mekanik özellikler son kullanım alanını saptayan en önemli unsurlardandır. Bu nitelik polimerde gerilme-uzama ile açıklanır. Sonuç olarak veriler çoğunlukla gerilme-uzama grafikleri verilir. Gerilmenin birimi N/cm^2 veya mega paskal (MPa); $1MPa=100 N/cm^2$ olarak verilir. Gevşeme ise, polimerin kesirsel uzaması olarak ifade edilir,ve $\Delta L/L$ ile formülize edilir. (Seçkin 2015).”

2.1.2. Polimerlerin Genel Özellikleri

Farklı özellikteki malzemelerin birleşerek oluşturduğu çoklu moleküler yapıdaki malzemeler polimer olarak adlandırılır. Polimer ismi Latince kökenli olup çok

anlamındaki “poli” ve küçük birim anlamındaki “mer” kelimelerinin birleşmesiyle meydana gelir. (Bueche 1962).”

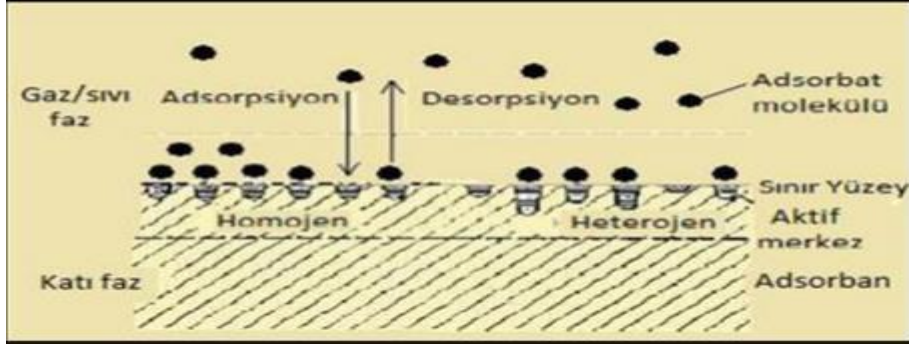
Polimerlerin genel özellikleri bu şekilde açıklanabilir;

- “Polimerler görüntü olarak çoğunlukla renksizdir. Bu sebeple isteğe göre boyar maddeler kullanılır.
- Plastik olanların yüzeyleri yumuşak özellikte olduğundan çizilmelere aşınmalara çok fazla dayanıklı değildir.
- Termoplastikler sıcaklık ve plastifiyan gibi dış etkiler ile yumuşarlar.
- Termosetler ise dolgu maddeleri kullanılarak sertleşme özelliğine sahiptirler.
- Sıcaklık faktörü termosetlerin çok fazla yumuşamasına neden olmaz.
- Plastik ürünler ahşap dışında çoğu üründen daha yüksek kaliteye sahiptir.
- Ortalama olarak özkütleleri 0,9-2,5 g/cm³ değerleri arasında değişmektedir.
- Özellikle malzemenin ağır olması istenmediği durumlarda plastikler kullanılır. (Akkurt 1991).”

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; basit olması, temizleme özelliği yüksek olması, ekonomik olması, adsorban türlerinin fazla olması kullanışlı olması ve arıtma sonrası suya zarar vermemesi gibi sebeplerden dolayı fenolün yok etmek için sıklıkla tercih edilen metotlardandır. (Mancilla ve Dominguez, 2016).”

“Sıvı veya gaz haldeki çözünme özelliğine sahip maddelerin katı yüzeyinde yapışması olayına adsorpsiyon denir. Yani katı maddenin sınır yüzeyindeki derişimindeki değişkenlik olarak da tanımlanabilir. Katı bir yüzeye yapışmış bir maddeye adsorbat denir ve bu madde genellikle bir gaz veya sıvıdır. Bir adsorban, bir adsorban olarak katı bir madde veya emici olarak tanımlanır. Bir çözeltinin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Arayüzeydeki katı içeriği azaldığında negatif adsorpsiyon, arttığında ise pozitif adsorpsiyon olarak tanımlanır (Kaya, 2011). Şekil 2.1’de gösterildiği gibi. Katı bir adsorptif yüzeyin aktif merkezlerine moleküllerin veya iyonların bağlanmasına adsorpsiyon ve adsorbatların bu yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. (Doğanay, 2014).”



Şekil 1.Katı Haldeki Adsorban Yüzeyinde Olan Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Olayları (Doğanay, 2014 Şekil)

Adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denk olmamasından dolayı adsorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Bu olayda önemli unsurlar şunlardır. Adsorbat ile adsorbanın yüzeyindeki derişim, elektrostatik yükler ile basınçlar arasında farklılık olmasıdır ve adsorbanın yüzey özellikleridir. Çözelti içinde çözülmüş olan maddeler, adsorbanın yüzeyindeki molekül veya atomların denk olmayan kuvvetler sayesinde çözelti adsorbanın yüzeyi tarafına doğru çekilir. Böylelikle molekül veya atomların yüzey kuvvetleri dengelenir ve çözelti içinde çözülmüş olan maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Sülkü, 2012). Adsorpsiyonda, temas halinde olan iki fazın kimyasal yapıları birbirinden farklı ise fazlar arasında elektrostatik kuvvetler nedeniyle elektrostatik bir gerilim farklılığı meydana gelir. Bu nedenle, ara yüzeyi farklı elektriksel yüklerle yüklenir. İki fazdan birisinin katı diğerinin sıvı olması durumunda birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çift tabakanın özel yapısını, çözeltideki iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim gücü tarafından belirlenir. Bu nedenle çoğu katı madde su ile etkileştiğinde elektrik ile yüklenir. (Sönmezay, 2011).”

Adsorpsiyon “kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere 3 grupta incelenmektedir.”

2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayında, moleküller arası Van der Waals çekimleri ve hidrojen bağları fiziksel etkileşimleri oluşmaktadır (Berkan, 2010). Adsorplayıcı moleküller ve

adsorplanan moleküllerin birbirleriyle elektronların ortak kullanımı paylaşımı veya elektron alış-verişi olmamaktadır. Moleküller arasındaki bu fiziksel adsorpsiyon için eşik enerjisi düşüktür veya enerjiye gereksinim olmayabilir. Bu nedenden ötürü adsorpsiyonda denge olayı çabuk bir şekilde gerçekleşmektedir. Fiziksel olarak yapılan adsorpsiyon türünde yüzeye tutunacak kısımları katının yüzey bölgelerinde hareket halindedir. Bunun için yüzey bölgelerine bağlanma olayı verimli bir şekilde gerçekleşmemiştir. Fiziksel olarak gerçekleşen adsorpsiyon türünde katman sayısı çok olabileceği gibi tek katmanlı da olabilmektedir. Bu adsorpsiyon türünde birinci katmanı oluşturan ve ardından diğer katmanlardaki tutunmalara eşlik eden tutunmalar meydana gelebilir. Artan sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde fiziksel adsorpsiyon azalır (Demirbel, 2011).”

2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorbe olan maddenin adsorban yüzeyinde güçlü olan kovalent bağ ile tutunması sonucu oluşan adsorpsiyonun türüdür. Bu adsorpsiyonda, adsorbat ile adsorban tanecikleri arasında elektron alınıp verilmesi ya da elektronların ortak kullanımı olmaktadır ve fiziksel adsorpsiyona göre bağlar daha kuvvetlidir. Her adsorbat için kimyasal bağın dayanıklılık değerleri farklılık göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon olayında bir aktifleşme enerji ile birlikte gerçekleştiğinden aktif adsorpsiyon da denir. Adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Kimyasal adsorpsiyon Adsorpsiyon olayında, “adsorban ile adsorbat yüzeyi üzerinde bulunan farklı yüklerin elektrik yüklerinin birbirlerini çekim uygulaması neticesinde olan adsorpsiyona iyonik adsorpsiyon denir. İyonlar küçük çapa ve yüksek elektrik yüküne sahip olduklarında adsorban yüzeyinde tek tabakalıdır. Birden fazla tabaka oluşmuşsa, ilk tabaka oluşumundan sonraki tabakalar fiziksel adsorpsiyon ile oluşabilir. Kimyasal adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinmezdir. Adsorbat molekülleri, adsorban yüzeyi üzerinde hareketsizdir (Kayacan, 2007).”

2.2.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Bu adsorpsiyonda, “adsorbanla etkileşime girecek olan adsorbatın yüzeyi üzerinde bulunan farklı elektrik yüklerinin birbirlerini çekim uygulamasıyla oluşur. İyonlar küçük çapa ve yüksek elektrik yüküne sahip olduklarında adsorban yüzeyinde daha iyi tutunurlar. Adsorpsiyon üç grupta toplanmasına rağmen, bir adsorpsiyon işleminin

fiziksel, kimyasal ya da iyonik şeklinde oluştuğunu söylemek zordur. Çoğunlukla bir adsorpsiyon olayında birden fazla adsorpsiyon türü görülebilir. Bu üç adsorpsiyon türünün farklı özellikleri bulunmasına rağmen genelde ayırt edilmeleri zordur, bu adsorpsiyon türleri aynı anda ya da peş peşe oluşabilir (Akın, 2015).

2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.2.2.1. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon tipini karakterize eder ve adsorpsiyon hızı üzerinde oldukça etkili bir faktördür. Genellikle adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermiktir ve sıcaklığın azalması ile adsorplanan madde miktarı artar. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyonun aktif hale dönüştürülmüş halidir. Sıcaklıkta düşük ise adsorpsiyonda zayıf etkileşimlerin etkisi ile oluşan fiziksel adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ısısı, adsorbat ile adsorban arasında oluşan etkileşimin bir sonucudur. Adsorban, bir karışım ile karşılaştığında, karışımı oluşturan farklı türdeki moleküllerin adsorban üzerindeki derişimleri adsorpsiyon enerjilerine bağlı olarak farklı olmaktadır (Akın, 2015).

2.2.2.2. pH

Farklı fazdaki iki maddenin etkileşmesi halinde sıvı halde olan maddenin asit özellikte, baz özellikte ya da nötr özellikte olması adsorpsiyonu etkileyen unsurlar arasındadır. İyonlaşma derecesini etkileyen faktörlerden biri çözünmüş olan maddenin pH derecesidir. Bu parametre adsorbanın yüzey bölgesinde meydana gelen elektrostatik çekimin gücüne etki eder. Çoğunlukla pH'ın adsorpsiyon değerleri ters orantılı olarak değişim gösterdiği görülmektedir. (Akın, 2015).

2.2.2.3. Temas Süresi

Adsorpsiyonun başladığı ilk anda hızı yüksektir fakat süre arttıkça adsorpsiyonun hızında azalma olur. Verimli bir adsorpsiyon gerçekleşebilmesi amacıyla kullanılan adsorban ve adsorbatlar için en elverişli süre belirlenmesinin önemi büyüktür. (Hender, 2018).”

2.2.2.4. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızının artması etkileşime uğrayan taneciklerin çarpışma ihtimalinin artmasına bağlıdır. Karıştırma hızı adsorpsiyonu unsurlardandır. Karıştırma hızının artması adsorpsiyonu arttırdığı gibi gereğinden fazla olması ise adsorban ile adsorbat bağının bozulmasına sebep olur bu sebepten dolayı uygun bir karıştırma hızı ile karıştırılmalıdır. (Hender, 2018).

2.2.2.5. Adsorban Yapısı

Adsorpsiyon “işleminde adsorbanın yüzey yapısı çok önemlidir. Uygun olan adsorban yapısı geniş ve gözenekli yapıya sahip olan maddedir. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe, adsorpsiyon işleminin kalitesi artar (Kayman, 2009).”

2.2.2.6. Adsorbat Özellikleri

Adsorpsiyonun “hızı ve karakteristiğini belirlemede en önemli faktör adsorbatın özellikleridir. Adsorpsiyon olayının başarılı olabilmesi için, suda çözünmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğüne bakılmalıdır. Yapısında hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren moleküllerde, molekülün yüzeye tutunma eğilimini hidrofobik ucu göstermektedir. Adsorpsiyonu olumsuz etkileyen etkenlerden biri de molekülün boyutudur (Şahan, 2007).”

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Yüzey kısmında tutunmuş olan çözünmüş madde konsantrasyonu, çözelti içinde kalmış çözünmüş taneciklerin konsantrasyonu ile dengelenene kadar adsorpsiyon olayı sürer. Bu dengeyi belirlemek amacıyla, sıcaklık değiştirilmeden denge halinde çözelti içinde çözünen konsantrasyonuna karşı adsorban miktarına düşen adsorpsiyona uğramış çözünen madde miktarı grafiği çizilerek bunun sonucunda adsorpsiyonun izotermi bulunur. Sıcaklık değiştirilmeden adsorban maddenin adsorpsiyonunun gücü formülden, yararlanılarak elde edilir. (Özdemir, 2019):”

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m}$$

Eşitlikte;

Q_e : Adsorban adsorpsiyonun gücü (mg/g ya da mol/g),

Q_t : Adsorbanın t anında ki adsorpsiyonun gücü (mg/g ya da mol/g),

C_o : Adsorbatın ilk anda ki konsantrasyonu (mg/L, ya da mol/L),

V : Çözelti hacmi (L),

C_e : Adsorbatın denge anındaki (adsorplanmadan çözeltide kalan) konsantrasyonu (mg/L ya da mol/L),

C_t : Adsorbatın t anındaki (adsorplanmadan çözeltide kalan) konsantrasyonu (mg/L ya da mol/L),

m : Adsorbanın kütlesi (g)'dir."

Adsorbat ile adsorbanın arasındaki etkileri saptamak için denge koşullarını adsorpsiyon izotermi belirler. Ölçümler belli bir sıcaklık değerinde yapılır ve deneysel veriler izoterm eşitliklerine bağlı alınarak grafikleri çizilir. Sonuçlarla bir doğru grafiği çizildiğinde (korelasyon katsayısı R_2 'nin 0,95'ten yüksek olan) izoterm türü adsorpsiyon için en elverişli izoterm türüdür. (Hender, 2018)."

2.2.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi varsayımlarına göre;

- "Adsorpsiyon, yüzeyde sadece belirli aktif adsorpsiyon merkezlerinde gerçekleşir,
- Adsorpsiyon enerjisi bütün yüzeyde sabittir,
- Adsorban yüzeyi homojendir,
- Adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim yoktur,

- Adsorpsiyon tek tabakalıdır,
- Her aktif adsorpsiyon merkezine sadece bir tane molekül bağlanabilir (Özdemir, 2019)."

"Langmuir izoterm eşitliği (Özdemir, 2019):

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Langmuir eşitliğinin uygun doğrusal şekli [68];

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

"Bu denklemde;

Q_e : Adsorbanın kütlesine düşen adsorplanmış maddenin miktarı (mg/g ya da mol/g),

Q_m : Adsorban maddenin en yüksek adsorpsiyon gücü (mg adsorplanan/g adsorban),

K_L : Langmuir sabit değeri (L/mg ya da L/mol),

C_e : Adsorpsiyonun dengeye geldikten sonra çözelti içinde kalmış maddenin konsantrasyon değeri (mg/L)

Bir adsorpsiyon işleminde langmuir izotermine uygun olması için C_e/Q_e ' nin C_e 'ye karşı grafikte görülen eğimi $1/Q_m$ ve kesim noktası $1/Q_m K_L$ değerlerindeki grafik çizildiğinde düz bir doğru oluşacaktır. (Aladağlı, 2014)."

2.2.3.2. Freundlich İzotermi

Bu izotermin varsayımları şöyle özetlenebilir

1. Bir tabakalı değil çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılır,
2. Adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan aktif adsorplama merkezleri heterojendir,
3. Tersinir adsorpsiyon için kullanılan en önemli bağıntılardan biridir.
4. Heterojen yüzeyde adsorpsiyon ilgisinin ve ısısının eşit dağılmadığı bilinmektedir."

Freundlich izoterm eşitliği, (Dada vd. 2012):

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Bu denklemde;

Q_e : Birim adsorban kütlesi için adsorplanan madde miktarı (mg/g, mol/g),

K_F : Adsorpsiyon gücü için Freundlich sabiti (L/g),

C_e : Adsorpsiyondan sonrasında çözeltideki madde konsantrasyonu (mg/L),

n : Enerji sabiti.

Freundlich denkleminin doğrusal şekli:

$$\ln q_e = \ln K_F \frac{1}{n} \ln C_e$$

Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminde $\ln K_F$ değerlerini bulmak için $\ln C_e - \ln Q_e$ grafik çizilir. Grafiğin eğimi $1/n$ ile kesimden yararlanılır. (Dada vd. 2012).”

2.2.3.3. Dubinin-Radushkevich İzotermi

Bu izoterm ile adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ortalama adsorpsiyon enerjisi hakkında bilgi verir. Bu izoterm sabit bir adsorpsiyon potansiyeli temeline ve homojen bir yüzeye dayanmaz. Dubinin-Radushkevich izoterm değerleri aynı tipteki gözenek yapılarında gerçekleşmiş adsorpsiyonu kanıtlamak amacıyla yararlanılır. (Gözübüyük, 2012).

2.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kinetik özellikleri, “adsorban ve adsorbatın birbiriyle ne kadar sürede temas ettiği ile alakalıdır. Adsorpsiyonun kinetiğinin belirlenmesinin amacı, adsorpsiyon işleminde dengeni gerçekleştirdiği sürenin ve tepkime verimi kontrolünde, tepkimenin hızının adsorpsiyonun tepkime basamaklarından hangisinde saptandığının anlaşılmasında çok büyük önem arz etmektedir. Bu işlem şu mekanizmalardan oluşmaktadır. (Orbak, 2009).”

1. “Adsorbatın sıvı faz ya da gaz fazından, adsorplayan maddeyi kaplamış film katmanına dönerek geçer. Bu olay çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Fakat adsorplanmayı sağlayan maddenin bulunduğu fazın durağan olduğu bir faza ait ise, bu reaksiyon yavaş adıma aittir ve hızı saptayan adımdır.

2. Film katmanına gelen adsorbe olan madde, buradaki hareketsiz bölümden geçerek adsorplayan maddenin dışına doğru gelir. Bu duruma film kütle transferi de denmektedir.
3. Adsorplanan madde, filim katmanının dışından gözeneklerin boşluk kısımlarına yönlendirilerek hareket etmeye başlar.
4. En son olarak adsorbe olan madde, adsorbe edici gözenekli bir yapıya sahip yüzey kısmında kimyasal adsorpsiyon ya da fiziksel adsorpsiyona uğrayarak adsorbe olur. Adsorpsiyon olayının en hızlı olduğu basamak budur.

2.2.4.1. Yalancı (pseudo) Mertebe Kinetik Modeli

Lagergren tarafından hazırlanmış yalancı birinci mertebe kinetik modele göre;

$$\ln (Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t$$

Qt: t anındaki adsorpsiyonun gücü (mg/g).

t: Zaman (dk),

Qe: Denge anında adsorpsiyonun gücü(mg/g),

k₁: Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyonun hız sabitinin değeri (1/dk),”

Adsorpsiyonun dengesinin gerçekleştiği anın değerleri ile ln(qe-qt)-zaman grafiği oluşturulduğunda birleşimi lnQe ölçütünü; eğimi ile de k₁ ölçütünün saptanmasında kullanılmaktadır (Orbak, 2009).”

2.2.4.2. Yalancı (pseudo) 2. Mertebe Kinetik Modeli

“Yalancı ikinci mertebe kinetik model;

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

$$Q_t = k_2 Q_e^2 \frac{t}{1 + k_2 Q_e t}$$

Qt: t anındaki adsorpsiyonun gücü (mg/g).

t: Zaman (dk),

Qe: Dengenin gerçekleştiği andaki adsorpsiyonun gücü (mg/g),

k₂: Yalancı 2. mertebe hız sabit değeri ((g/mg)/dk),

Adsorpsiyon tepkimesinin dengesinin gerçekleştiği anın değerleri ile t/q_t - zaman grafiklerinin birleşimi $1/k_2 Q_e^2$ değerini grafiğin eğimi de $1/q_e$ değerini belirlemektedir (Orbak, 2009).”

2.2.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

“Parçacık içi difüzyonun kinetik modeli şu şekildedir;

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

C: Ekstrapolasyonun sayısal değeridir. Saptanmış C’nin sayısal değerinin sınır tabakası ile ilgili bilgilere ulaşabiliriz.

k_{id} : Parçacık içi difüzyon sabitinin değeri ($\text{mg/gmin}^{1/2}$),

Q_t : anlık adsorpsiyon gücü (mg/g),

Adsorpsiyonun denge anındaki değerleri ile $q_t - t^{1/2}$ grafiği oluşturulduğunda birleşim noktası C’yi, oluşan eğim ise k_{id} yi belirlemektedir”

2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, adsorpsiyon şartlarına bağlılığını, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi (ΔH°), entropi değişimi (ΔS°), serbest enerji değişimi (ΔG°) değerlerini ve bu değerlerinin saptanmasında kullanılır. Entalpi değeri negatif bir değer olduğunda adsorpsiyonun ekzotermik bir tepkime olduğunu, pozitif bir değer olduğundaysa endotermik bir tepkime olduğunu göstermektedir. ΔG° değerinin pozitif değerde olması bu işlemde Gibbs enerjisinin arttığını, ΔG° değerinin negatif çıkması, tepkimenin istemli olarak meydana geldiğinin adsorpsiyon işleminde Gibbs enerji değerinde azalma gözlemlendiğini, ΔG° değerini sıfır çıkması ise dengenin kurulduğu anda Gibbs enerjisinin aynı kaldığı anlamındadır. ΔS° değerlerinin pozitif çıkması bu işlem bitiminde karışımındaki madde ve katı halde olan madde yüzey arasındaki düzensizlik değerindeki yükselişi belirtmektedir. (Tok, 2009).

Adsorpsiyon işleminde “C ve ΔS° ’i belirleyebilmek amacı ile sıcak sabitken, Langmuir (KL veya KD) sabitleri kullanılarak denge sabitinin sıcaklık arasındaki

etkileri saptamak amacıyla Van't Hoff 'un formüllerinden faydalanılır. Bu denklemler d ve KL ayrı ayrı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir. (Cheng, 2016):”

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)’dir

T: Mutlak sıcaklık (K),

ΔS° : Standart şartlardaki entropi değişimi (J mol⁻¹ K⁻¹),

ΔH° : Standart şartlardaki entalpi değişimi (kJ mol⁻¹),

$\ln K_L$ ya da $\ln K_D$ ile ayrı ayrı $1/T$ ile grafikleri oluşturulduğunda, eğim değerlerinden faydalanılarak ΔH° ile y eksenlerindeki birleşim kısımlarından faydalınarak ΔS° değeri hesaplanır.

“Her sıcaklık değeri için ayrı ayrı ΔG° ‘leri saptamak amacıyla;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

2.2.6. Polimerik Adsorbanlar

Polimerik adsorbanlar, “atık sulardan kirlilikleri uzaklaştırmak, değerli metalleri ayrıştırmak ve geri kazanmak için kullanılan şelat yapıcı reçineler olarak bilinmektedir. Polimerik adsorbanların avantajları (Atalay, 2007);”

- 1.“Adsorplanacak kirliliklere özgü birçok fonksiyonel grubun kullanılabilmesi,
2. Adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması,

3. İçerisinde bulunan farklı fonksiyonel grupları kütle olarak belirleyebilme de kolaylık sağlaması,
4. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın fiziksel özelliklerine ve kimyasal özelliklerine karşı yüksek olması
5. Kirliliği hızlı ve ayırt edici bir şekilde adsorplayabilmesi,
6. Yenilenebilir olmalarıdır.”

2.2.7. Boyarmaddeler

Boyar madde, kumaş, “elyaf gibi malzemelere renk verirken faydalanılan maddelere denir. Fakat tüm renk verici veya renkli olan maddeler boyarmadde özelliği taşımaz. Boyarmaddeler kullanılarak uygulanan renklendirme işlemlerinde, boyalarla uygulanan renklendirme metotlarıyla farklılıklar oluşturmaktadır. Renklendirme, olaylarında çoğunlukla çözeltiler ya da süspansiyonlar şeklinde farklı türde boyama metotlarıyla işlem yapılmaktadır. Tüm boyarmaddeler organik yapıda maddelerdir. Boyanacak malzeme, boyarmadde ve kimyasal olarak ya da fizikokimyasal bir reaksiyon vererek malzemenin yüzeyinde yapısal olarak farklılıklar göstermektedir. Boyama işlemi sonucunda yüzey kazınarak, silinerek, yıkanarak yapılan fiziksel uygulamalarla ilk önce ki renksiz haline geri dönemez. Bu sebeple başlangıçta uygulanan boyarmaddeler metal-oksitler, killerden ya da bitkilerin özsularından elde edilmişlerdir. (Özcan ve Ulusoy 1978).”

Organik olmayan natürel boyarmaddelere Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit gibi örnekler sıralanabilir. Boyarmaddelerin doğal olanları olduğu gibi büyük çoğunluğu sentetiktir. Doğal yollardan elde edilen boyarmaddeler çoğunlukla hayvanların derilerinden ve salgı bezlerinden, bitkilerin köklerinden, kabuklarından, tohum ve meyve gibi bölümlerinden bunun dışında maya yapıcı bakterilerden kimyasal uygulamalar yoluyla oluşmaktadır. (Başer ve İnancı’ dan Akt. Erkan, 2013).”

Bazı maddeler renk verme niteliklerine sahip olmalarına rağmen boyarmadde değildirler. Kromofom da bu maddelerden biridir. Bazı maddeler ise uygulandıkları maddenin rengini geliştirir ve renk verme gücünü artırır. Oksokrom grubu maddeler bu gruptandır. Günlük hayatta sıklıkla tuz olan boyarmaddeler kullanılmaktadır. Asit boyalar daha çok,

potasyum, kalsiyum ve amonyum iyonlarından bazik boyalar ise CH_3COO^- , COOC^- , COO , Cl_4 , SO_2 gibi iyonlardan oluşmaktadır.

Boyarmaddeler iyonlardan oluştukları için iyonlaşarak çözünerek yardımcı ürünlerle bileşirler. Ancak tüm boyaların iyonlaşma gücü ve boyama hızı aynı değildir. Boyar maddeler ikiye parçalanabildiği gibi hiç parçalanamayanlar ya da kısmi olarak parçalanabilenler de vardır. Bu boyar maddelerin bir kısmında sadece boya kökü iyon halindeyken, bir kısmında boya kökü yanında tuz kökü de eriyik içerisinde iyon durumundadır. Bu iyonlar kolloidal durumlarını muhafaza ederek, boyarmadde su banyosunda küçüklü büyüklü yığınlar şeklinde hareket etmektedir. Yani boya banyosundaki çözünme şekilleri farklılık göstermektedir. Ancak sıcaklığının artmasıyla boya banyosunun ile yığınlar şeklinde yer alan kökler daha küçük parçalar halinde parçalanarak özkütlesini yükseltip boyama kapasitesini arttırmaktadır. (Ulusoy ve Özcan, 1978).”

2.2.7.1. Boyarmaddelerin Nitelikleri

Benzen bileşiğine kromofor ve oksokrom grupları bağlandığında madde “boyarmadde nitelikleri taşır. Bazı maddeler renk verme niteliklerine sahip olmalarına rağmen boyarmadde değildirler. Kromofor da bu maddelerden biridir. Bazı maddeler ise uygulandıkları maddenin rengini geliştirir ve renk verme gücünü artırır. Oksokrom grubu maddeler bu gruptandır. Günlük hayatta sıklıkla tuz olan boyarmaddeler kullanılmaktadır. Asit boyalar daha çok, potasyum, kalsiyum ve amonyum iyonlarından bazik boyalar ise CH_3COO^- , COOC^- , COO , Cl_4 , SO_2 gibi iyonlardan oluşmaktadır.

Boyarmaddeler iyonlardan oluştukları için iyonlaşarak çözünerek yardımcı ürünlerle bileşirler. Ancak tüm boyaların iyonlaşma gücü ve boyama hızı aynı değildir. Boyar maddeler ikiye parçalanabildiği gibi hiç parçalanamayanlar ya da kısmi olarak parçalanabilenler de vardır. Bu boyar maddelerin bir kısmında sadece boya kökü iyon halindeyken, bir kısmında boya kökü yanında tuz kökü de eriyik içerisinde iyon durumundadır. Bu iyonlar kolloidal durumlarını muhafaza ederek, boyarmadde su banyosunda küçüklü büyüklü yığınlar şeklinde hareket etmektedir. Yani boya banyosundaki çözünme şekilleri farklılık göstermektedir. Ancak sıcaklığının artmasıyla boya banyosunun ile yığınlar şeklinde yer alan kökler daha küçük parçalar halinde

parçalanarak özkütlesini yükseltip boyama kapasitesini arttırmaktadır. (Ulusoy ve Özcan, 1978).”

2.2.7.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyalar farklı niteliklerine göre üç ayrı kategoride sınıflandırma yapılmaktadır Bu kategoriler “boyama özellikleri, çözünürlük ve kimyasal yapılarına göre boyar maddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlardan azo boyarmaddeleri en yaygın olarak kullanılan ve boyama nitelikleri göre gruplandığında her kategoride bulunan boyar maddelerdendir (Gezergen Asma, 1998; Akgün, 1999).”

2.2.7.3. Boyarmaddelerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması

2.2.7.3.1. Bazik boyarmaddeler

Renkli olan bölümü pozitif yüklü kısmında bulunan organik bazların hidrüllü bileşikleridir. N ve S atomları pozitif iyonları taşıma durumunda bulunurlar. Bu pozitif yüklü iyonlar anyonik grup içeren liflere baz özelliğinde reaksiyon vererek yeni bağlar oluştururlar. Özellikle poliakrilonitril, bazen de yün ve pamuk elyafın renklendirilmesi işleminde başvuru boyar maddelerdendir. Elyafın boyarmaddelerle tepkimesi iyonik bağlıdır. Böyle boyar maddeler tepkimeleri esnasında tuzlar ile bağların kırılması ile tepkimeleri gerçekleşmektedir. Renk veren bu boyar maddeler pozitif yükle yüklü bir iyondur. Bu olay boyar madde içerisindeki “Kuaterner amonyum” grubundan kaynaklanmakta olan bir durumdur. Çoğunlukla baz özelliği taşıyan boyarmaddeler trifenil meten grubundandır. Bu tip boyalar poliakrilonitril ve mordan selüloz liflerinin boyanmasında kullanılır. Çok parlak değillerdir, ancak zayıf ışık haslıkları vardır, bu yüzden pek kabul görmezler. Yapıları gereği temel bir etkiye (proton alanı) sahiptirler ve anyonik gruplar içeren liflere bağ oluştururlar. (Başer ve İnancı’ dan Akt. Erkan, 2013).”

2.2.7.3.2. Asit Boyarmaddeler

Molekül formülü "Bm-SO₃-Na (Bm: boya, renklendirici bölüm)" biçiminde yazılan asit özellikteki boyalar, yapısında tek yada çok sayıda sülfonik asit içeren grup (-SO₃H-) veya karboksilik asit içeren grup (-COOH-) bulundurur. Bu gruptaki boyalar ağırlıklı olarak

y nlerin, ipeğin, poliamitlerin, katyon modifiyeli akrilonitrillerin lifleri, ile kağıt, deri ve gıda malzemelerinin renklendirilmesinde yararlanılmaktadır. Bu boyalara asit boyalar denmesinin nedeni, uygulamalarının asit banyolarında olması ve çoğunlukla organik asitlerin tuzları olmalarıdır. (Gezergen Asma, 1998).

2.2.7.3.3. Direkt Boyarmaddeler

Bu gruptaki boyalar içerik olarak " oğunlukla sülfonik asit içeren sodyum tuzları, bazen de karboksilik asit içeren sodyum tuzlarını yapılarında bulundurmaktadır. Başka bir deyişle renk veren bölümü meydana getiren iyonlar negatif yüklü iyonlardır. Bu nedenle [BMSO₃] Na formülü ile temsil edilmelidirler. Yapısal olarak, birçok azo boya bu kategoriye aittir ve direkt olarak selüloz liflerine yapı abilir. Bu boyalara direkt boyalar da denir. Protein liflerini renklendirirler ancak spesifik durumlar haricinde bu amaç dışında kullanımları yoktur. (Gezergen Asma, 1998). Bu boya grubu ekonomik olarak avantajlı oldukları, basit bir biçimde boyamanın gerçekleştirilebilmesi bunun dışında boya uygulanırken içerisindeki elyaf zarar görmediği için kullanımları daha yaygındır. Sıklıkla selüloz içeren elyaf boyanırken, ara ara da k ğıdın, derinin, ipeğin ve naylonun boyanması gibi kullanım alanları vardır. Boyama işlemi yapılırken sıcaklığın fazla olması nedeniyle, boyama banyosuna sodyum klorit maddesi ya da sülfat maddesi ilave edilir. (Akgün,1999).”

2.2.7.3.4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan kelimesi, boyaları elyaflara sabitleyen bir madde veya bileşik anlamına gelir. Çoğu natürel ve sentetik boya bu gruba girer. Asit özellikteki ya da baz özellikteki fonksiyonel gruplar bulundurlar ve bitki ve hayvan lifleri ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, önce elyafa ve boyaya kimyasal afinitesi aynı olan bir madde (mordan) uygulanır. Elyaf ve boya daha sonra suda  z nmeyen bir bileşik elde etmek için reaksiyona sokulur. Bu, boyanın elyaflara yapışmasını sağlar. Bu işlem için suda  z nmeyen hidroksitleri meydana getiren kalay, krom, alüminyum ya da demir tuzlarından yararlanılır.

2.2.7.3.5. Reaktör Boyarmaddeler

Lif yapısının farklı gruplarla kovalent yapıda bağlar meydana getirebilen reaktivitede grupları bulunduran boyalardır. Selüloz liflerinin renklendirilmesi ve baskısında yararlanılan bu boyalar son yıllarda geliştirilmiş olup yün, ipek ve polyamid boyamada da kullanılmaktadır. Gerçek kovalent bağlarla liflere güçlü bir şekilde bağlanırlar. Molekülün renk veren bölümüne bir reaktif grup bağlanır. Tüm reaktif boyalarda ortak olan, kromoforlu bir renklendirme grubuna ek olarak reaktif ve moleküler olarak çözündürücü gruplar içermeleridir.

2.2.7.3.6. Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grupları bulunduran ve suda çözünme özelliği olmayan boyalardır. İndirgeme ile suda çözünür hale gelir ve bu halde elyafın içine çekilir. İndirgeyici madde olarak sodyum ditionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve oksidasyon için atmosferik oksijen kullanır. İndirgeme, boya molekülünün keto grubunu bir enol grubuna dönüştürür.

2.2.7.3.7. İnkişaf Boyarmaddeler

Bu sınıf, lifler üzerinde oluşturulan ve son şeklini alan tüm renklendiricileri içerir. Bu sınıf, azo boyaları olarak da adlandırılan naftol AS boyalarını ve ftalosiyanın boyalarını içerir. İlk olarak, lifler, lif-afinite bileşeni ile emprenye edilir. Sonrasında ikinci bir bileşenle tepkimeye girerek suda çözünme oluşturmeyen bir boyaya dönüştürme işlemi gerçekleştirilir. Bu uygulama ile hemen hemen her renk varyasyonu oluşturulabilir.

2.2.7.3.8. Metal-kompleks Boyarmaddeler

Bazı azo boyaların belirli gruplar ve metal iyonları ile kompleks haline getirilmesiyle oluşan boyalardır. Azo grubu kompleks meydana getirmede önemli yere sahiptir. Co, Cr ve Ni iyonları metal katyonları olarak kullanılabilir. Krom kompleksleri ağırlıklı olarak pamuk ve deri boyamak için yün, poliamid ve bakır komplekslerinde kullanılır. Işığa ve yıkamaya karşı yüksek direnç gösterir.

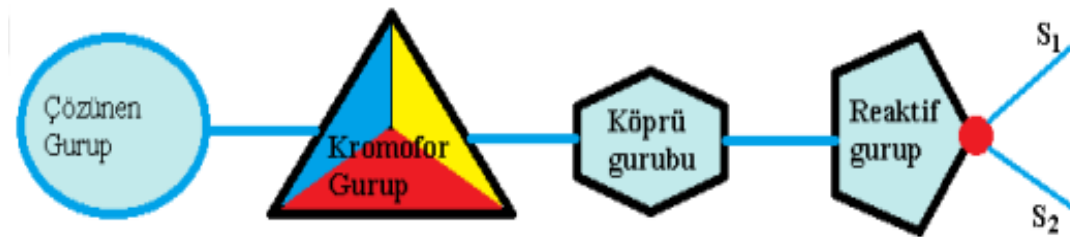
2.2.7.3.9. Dispersiyon Boyalar

Bu boyalar suda idareli bir şekilde çözünür, bu sebeple suda dispersiyonlar olarak uygulanabilirler. Boyalar, boyama uygulaması esnasında dispersiyon ortamından difüzyonla hidrofobik liflere çekilir. Boyama, boya elyafın içinde çözündüğünde gerçekleşir. Dispers boyalar esas olarak polyester elyafların boyanmasında kullanılmaktadır.

2.2.7.3.10. Reaktif Boyarmaddeler

İlk reaktif, boya Procionlardır. 1951'de ICI, yün uygulaması için reaktif boyaları inceledi. 1953 senesinde Dr. Stephen tarafından, 2,4-diklorotriazinilamino grubunu bulunduran bir boyayı sentezledi. Bu boya yünsü yapıları boyaya uygun bulunmadı. Ancak selülozu esterleştirmek için ksilen içindeki bir siyanüril klorür çözeltisinin kullanıldığını hatırladı ve aynı boyayı pamuğa uygulamayı araştırdı. Selüloz liflerinin, kimyasal yapıyı bozan sert reaksiyon koşulları altında yalnızca kovalent bağlar oluşturabilen -OH gibi fonksiyonel grupların varlığından dolayı kimyasal olarak reaksiyona girmesinin oda sıcaklığında çok daha kolay olduğu düşünülmüştür. Bu gruptaki Procionlar ilk olarak üretilmişlerdir. 1956'da ICI firması (Zeneca) tarafından pamuğu boyama amaçlı piyasaya sürüldü. (Özcan, 1984).”

Reaktif boyaların hepsinin benzerlikleri, kromofor grubu ve çözünmeleri reaktif olarak ya da moleküler olarak gerçekleşen bir grup içermeleridir. Reaktif gruplar, boyama tekniklerinde kullanılır. Çünkü bu grup, boyaların reaktivitesini ve reaksiyon hızını belirler. Genellikle soğuk solüsyonlarda boyanabilir, bu sayede ısı tasarrufu sağlanır. Kontinü boyama prosesleri için uygun boyadır. (Özcan, 1984).”



Şekil 2.Reaktif Boyarmaddenin Kimyasal Yapısı

Çizelge 1. Rutil ve Anataz Fazlarının Karşılaştırılması

Özellikleri	Anataz	Rutil
Kristal örgü geometrik yapısı	Tetragonal	Tetragonal
A latis sabiti	3.78 Å	4.58 Å
C latis sabiti	9.49 Å	2.95 Å
öz kütle	3.9	4.2
Kırılma indisi	2.52	2.71
Sertlik derecesi	5.5-6.0	6.0-7.0
Permittivity	31	114
Ergime noktası	Yüksek sıcaklıklarda rutile dönüşür	1858 °C

Rutilin kristalize olan yapısının "413 nanometredeki görünür bölgedeki fotokatalitiklik aktivitesi bir avantajlı olarak düşünülse de uyarılmış elektron iletim bandı çok kısa sürede kalmasının nedeni kristal kusurlarının mukayese edilemeyecek kadar büyük olmasıdır. anataz TiO₂'den daha verimli bir fotokatalizör olarak kullanılmaz. Bu, anataz TiO₂'nin iletim bandındaki elektronların rutil yapının TiO₂ kristalinden de yüksek bir indirgeme potansiyeline sahip olduğu anlaşılır. Buradaki faktörlerin en önemlisi rutil kristal yapısının düzensizliğidir. Bu kusurlardan dolayı yüzeyde adsorbe edilen rutil faz miktarı da azdır. Bu, fotokatalitik aktivitede bir azalmaya yol açar. Kristalize yapının düzenliliği arttıkça (anataz yapısındaki gibi), fotokatalitik açıdan etkinliği açısından o kadar iyidir. (Sayılkan, 2007).

2.2.8. Fotokatalitik Sistem

Fotokatalitik sistem, pestisitler ve herbisitler gibi organik yapıdaki kirleticileri sudan düşük konsantrasyonlarda ayırmak amacıyla 1976 yılında önerilen bir metottur. (Ollis,

1998). Organik kirleticilerin çoğu toksik maddeler olduğundan bu yöntemle fotokatalitik detoksifikasyon da denir. Temel olarak sistem, sudaki organik safsızlıkları parçalamak için ultraviyole ışık ve yarı iletkenlerin birlikte kullanımına dayanır. Son dönemlerde güneş ışığının da ışık kaynağı olarak kullanılabileceği ileri sürülmüştür ve bu nedenle; Fotokatalitik sistemlerin incelenmesi giderek daha önemli hale geldi. (Matthews, 1993).”

1980'lerin başında Ollis ve diğerleri (1983-1984), sudaki TiO_2 süspansiyonlarındaki alifatik hidrokarbonların UV ışığının etkisi altında tamamen mineralleştiğini buldular. Daha sonra yapılan çalışmalar, bunların yanı sıra kirliliğin çok fazla bir bölümünü meydana getiren yükseltgenmeye karşı direnci fazla organik yapıdaki maddelerin de düşük moleküler ağırlıklı maddelere dönüştürüldüğünü ortaya koydu. (Matthews, 1993).”

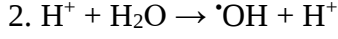
Fotokatalitik özellikteki sistemlerde, sıvı olan kısımda askıda duran yarı iletkenlik özelliğindeki parçacıklardan ve buradaki süspansiyon bölgesinin aydınlatma işlemlerinde faydalanan bir kaynaktan gelen ışıkla meydana gelir. Yarı iletken özellikteki madde, elektronlar tarafından doluluk oranı yüksek bir valans bandına ve boş olan enerji seviyeleri içeren yine boş olan bir iletim bandına sahiptir. Bantların bu kısımları bir enerji boşluğu sayesinde ayrılır. Valans bandındaki bir elektronun iletim bandına taşınması amacıyla, yarı iletkenin emilen ışık parçacığının enerji değeri, yarı iletkenin malzemenin değerlik ve iletkenlik bandı aralarındaki boşluklu bölgenin enerji miktarından fazla olması gerekir. (Makovski ve Wardas, 2001).”

TiO_2 'nin iki kristal formu vardır: rutil ve anataz. Her iki form da fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Ancak anataz-0-rutil formundan oluşan Degus P25 TiO_2 daha çok fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır. (Blake vd, 1999).”

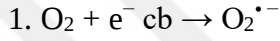
Değerlik iletim bantları (db-cb) arasındaki boşluklarındaki enerjinin miktarı, anatazın kristalize yapısındaki TiO_2 için 3,2 elektron voltur. Foton enerjisi, dalga boyu 385 nm'nin altında olan ışık tarafından uyarıldığında, TiO_2 üzerinde bir elektron-boşluk çifti meydana getirir. Bu nedenle, bir yarı iletken ışığı emdiğinde değerlik bandındaki elektronlar uyarılır ve iletim bandına geçer. Bu olaya toplam güneş radyasyonu katkısı, toplam güneş enerjisinin sadece %3'üdür. (Makovski ve Mardas, 2001).”

Bir elektron valans bandından iletim bandına geçtiğinde, valans bandındaki bulunan yükleri boşluklar proton (H^+) adı da verilen enerji aralığı meydana gelir.

Valans bandında yüklerin pozitif olduğu boşlukta, su veya yüzeyden emilen OH⁻ iyonları ile tepkime sonucu hidroksil ($\bullet$ OH) radikallerini ($\bullet$ OH) meydana getirebilir.



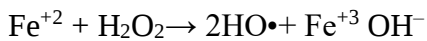
Burada oksijen elementinde olduğu gibi bir elektron alıcısı bulunmuyorsa, elektron deliği eşleşmesi meydana gelebilir. Oksijen mevcut olduğunda, iletim bandındaki bir elektron moleküler oksijeni indirgeyerek bir süperoksit radikali ($O_2^{\bullet -}$) meydana getirir ve rekombinasyon önlenir.



$O_2^{\bullet -}$ ile $\bullet$ OH ve oksijenle sırasıyla anot ve katodik yollardan olan ana fotokatalitik sistem çeşitleridir. Her iki tür de biyolojik yapılara çok duyarlı olabilir (Ibanez vd. 2003).”

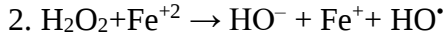
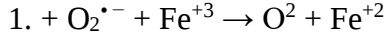
Işıklı işlenmiş TiO₂ fotokatalizörü, su ve organik maddelerin oksidasyonu ile üretilen hidroksil radikallerini, valans bandının boş pozisyonlarını oksitleyerek ayrıştırır. Organik maddelerdeki bu tür fotokatalitik oksidasyonlar mikroorganizmalara da zarar vermektedir. (Kikuchi vd. 1997).”

$\bullet$ OH ve $O_2^{\bullet}$ ana türlerine ek olarak, fotokatalitik sistemde oksijen varlığında oluşan diğer reaktif oksijen çeşitleri de vardır. Bunlar başlıca; H₂O₂, hiper peroksit radikali ($HO_2^{\bullet}$) ve O_2 olarak sıralanabilir. TiO₂ parçacıkları küçükse hücreye girebilir ve işlem hücre içinde oluşabilir. TiO₂'nin hafif davranış göstermesine karşın sırasında meydana gelen hidroksit çok etkindir, bundan dolayı ömürleri kısadır. $O_2^{\bullet -}$ 'nin ise ömrü daha uzundur ancak üzerindeki negatif yüklerden dolayı sebebiyle hücrenin zarından geçemez. İki tür kıyaslandığında H₂O₂ daha az zararlıdır ancak yine de hücreye geçebilir ve Fenton reaksiyonu yoluyla Fe²⁺ iyonları tarafından aktive edilir.



Hücredeki demirin miktarının önemi büyüktür ve Fe²⁺ iyonları kaynağı olarak görev yapar. TiO₂ ışıklı işlendiğinde, H₂O₂ hücre içi Fenton tepkimeleri yoluyla daha zararlı hidroksil radikalleri meydana getirir. Böylece ışık kapalıyken bile H₂O₂ Fe²⁺ iyonları ile

etkileşerek HO• oluşturur. Hem H₂O₂ hem de O₂•⁻ mevcutsa, demir katalizli Hober-Weiss tepkimesi, aşırı hidroksil radikalleri üretmek için başka yöntem oluşturabilir. (Blake vd. 1999).”



2.2.9. Polimer Kompozitler

Polimer kompozit ya da "fiberglas", cam elyafı ile güçlendirilmiş polyester reçinelerin bir karışımıdır. Cam elyaf katkı maddeleri, polyester reçineye istenen sertliği ve fiziksel özellikleri verir. Amacı ya da gereksinimi karşılamak için çeşitli fiziksel yöntemlerle organik olmayan dolgu maddeleri, pigmentler ve boyalar eklenerek polimer bileşiklerinin aralığı artırılır. Polimer nanokompozitler/yüksek performanslı polimerler, karbon elyafı ve cam elyafı gibi polimer kompozitlere bir alternatif olarak son 20 yılda hızla gelişmiştir. Bu polimer nanokompozitlerin ana avantajı, nanometre ölçeğinde istenen makroskopik özellikleri oluşturma yeteneğidir. Birçok polimerik nanokompozit, nanometre ölçeğindeki parçacık boyutları, örneğin kalite ve şekil özellikleriyle oynanarak elde edilir; Kil-polimer nanokompozitler, metal-polimer nanokompozitler, karbon nanotüpler polimer nanokompozitler gibi (Beşergil, 2016).”

Başka bir deyişle, "bir polimer kompozit, cam elyaf dolgu maddeleri eklenmeden istenen fiziksel özelliklere ve kütleye sahip olabilir. Bu basit sonucun dünya teknoloji pazarındaki yeri muhtemelen anlaşılabilir. Nanokompozitlerin tüm uygulamalarını keşfetmenin imkansızlığını umuyoruz. Bir yıl içinde memnuniyetle karşılanacaktı, örnek Amrinder S. Nain ve Metin Sitt'in Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Carnegie Mellon Üniversitesi'ndeki çalışmasından alınmıştır. Yüzey morfolojisini belirlemek için en önemli cihaz olan AFM-Atomik Kuvvet Mikroskopisi" polimer yüzeyindeki nanometre ölçeğindeki değişimleri gözlemleyerek istenilen özellikleri elde etmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada istenilen nanoliflerin nasıl oluştuğu ve nasıl oluştuğu anlatılmaktadır. AFM cihazının nanometre görüntüleme alanında iğnenin ucu, ilk olarak termoset sıvı olan polimere daldırılır, daha sonrasında yüzey prensibi ile istenilen fiziksel özelliklere sahip yüzey ile temas ettirilir, yapışır ve çekilir ve ısıyla sertleşen polimer hemen sertleşerek nano lifler oluşturur.

2.3. Literatürde Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Kullanımı ve Asit Boyarmaddelerin Fotokatalitik Renk Giderimi

Tekstil atık suyundan boyaları uzaklaştırmak için kullanılan fotokatalitik teknikler, bir çözelti ortamındaki organik kirleticilerin bozunmasını sağlar. "Gelişmiş Oksidasyon Teknolojileri (AOP)" kullanılarak, hidroksil radikalleri gibi güçlü oksitleyici özelliklere sahip aktif parçacıklar oluşturmak için rengi seçici olarak kaldırdığı ve organik atıkları parçaladığı görülüyor. Organik atıkların uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanıldığı ve iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır (Stylidi ve ark. 2003). Daha önce farklı fotokatalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik renk giderme deneyleri araştırılmış ve giderim aktiviteleri belirlenmiştir. Çeşitli organik materyallerle çalışmasına rağmen, fotokatalitik renk giderme-bozundurma araştırmaları toksik organik bileşiklerin uzaklaştırılmasına odaklanmıştır.

Budnyak ve ark. kitosan, çapraz bağlayıcılar veya aktivatörler ilave edilmeden füm silika üzerinde biriktirilir. Sıcaklığın boya absorpsiyonu ve adsorpsiyon hızı üzerindeki etkisi araştırıldı. Çalışmanın amacı, Kitosan'a fiziksel olarak bağlı füm silikanın azo boyaları adsorbe etme kabiliyeti üzerindeki sıcaklığın etkisini belirlemektir.

Sıcaklık, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon oranı ile denge adsorpsiyon izotermi arasındaki ilişkileri bulmak için kinetik veriler ölçüldü ve analiz edildi. Deney sisteminin tahmini termodinamik fonksiyonları ΔG° , ΔH° ve ΔS° için adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. 25-45 °C sıcaklık aralığındaki hızlı kinetikler, incelenen bileşiğin endüstriyel atık su için bir adsorban olarak yüksek potansiyelini doğrulamaktadır (Budnyak ve ark. 2020).

Tunç ve arkadaşları, bir çevrimiçi spektrofotometrik yöntem kullanarak Fenton'ın reaktiflerini kullanarak sulu bir çözeltiden Asit Orange 8 ve Asit Red 44'ün renk değişimini incelediler. Bu yazıda, çeşitli deneysel parametreleri değiştirmenin kinetik çalışmalar üzerindeki etkileri araştırıldı. Peroksidin Fe^{+2} 'ye optimum konsantrasyon oranları AO8 ve AR44 için sırasıyla 30:1 ve 15:1'dir. Boya renklenmesinin maksimum miktarı pH 3.5'te elde edilmiştir. AO8 ve AR44 için, 45 °C'de yaklaşık 20 dakika içinde büyük bir renk değişimi meydana geldi (Tunç ve arkadaşları 2013).

Gonzalez ve arkadaşları Taguchi yöntemini kullanarak, Asit Portakal 8 boyasının karbon üzerindeki adsorpsiyon koşullarını optimize etti. Maksimum renk değişimini elde etmek için sıcaklığın (10–40 °C), başlangıç konsantrasyonunun (250–1500 mg L⁻¹), pH'ın (2–13) etkileri incelenmiştir. Sıcaklık 10 °C, 114 m² g⁻¹ özgül yüzey alanında başlangıç konsantrasyonu 500 mg L⁻¹, pH 2 ve kütle/hacim oranı 150 g L⁻¹ en iyi koşullar olarak belirlendi. Bu, AO7 boyasının adsorpsiyonunun asidik pH'ta bazik pH'a göre daha iyi olduğunu gösterir. pH 2.0'dan 10'a yükseldikçe hazırlanan modifiye çamur adsorbandan AO7 boyasının giderim aktivitesi giderek azalmıştır. Daha düşük pH değerlerinde, uzaklaştırma etkinliği, yüksek pH değerlerinden daha yüksekti, böylece hazırlanan modifiye biyokarbon adsorbanları, pH 2.0'da AO7 boyası ve Cr (VI) iyonlarının maksimum uzaklaştırma etkinliğini gösterdi (González ve ark. 2010).

Bourikas ve arkadaşları benzer bir deneyi Asit Orange 7 ile gerçekleştirdiler. Asit Orange 7 adsorpsiyon testleri titanyum dioksit yüzeyi üzerinde yapıldı. AO7'nin konsantrasyon aralığı 1×10⁻⁴ ve 3×10⁻³ M'dir. pH değerleri 2 ve 10'dur. AO7'nin başlangıç konsantrasyonları 50, 100 veya 300 mg/l'dir. Absorbans 485 nm'de ölçüldü. (Bourikas ve arkadaşları 2005)

Marija Lucić Skoric ve arkadaşları, kitosan içeren mikrokürelere bağlı TiO₂ nanokürelerle tekstil boyalarının fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasını araştırdılar. Kitosan, Ch ve poli(metakrilik asit)'den meydana gelen parçacıklar (Ch-PMA-TiO₂) mikrokürelere ters süspansiyon polimer reaksiyonu metodu ile sentezlendi daha sonra uzaklaştırılması için güneş ışığına benzer ışık kullanılarak tekstil uygulamaları sonucu oluşan atık sularında tutuldu. Asit Turuncu 7, Asit Kırmızı 18, Asit Mavi 113, Reaktif Siyah 5, Direkt Mavi 78'in ve Reaktif Sarı 17'nin yaklaşık %75 inin renk giderimini yaptığı saptanmıştır.

pH'ın (Ch-PMA-TiO₂) mikrokürelerinin fotokatalitik olarak etkinliğine büyük bir tesiri olduğu bulundu. Boyayı pH '2 ve pH' 8'de %100 ve pH 5.6'da tamamına yakınının bozduğunu bulmuşlardır. Ancak araştırma sonucunda mikrokürelerin fotokatalitik aktivitelerini kaybetmeden tekrar bu amaçla kullanılabileceği tespit edilmiştir (Scoric ve ark.2001).

Yi-Hung Chen ve diğerleri, p-fenilendiaminin (PPD) manyetize poli (metil metakrilat) TiO₂ ile kaplanmış mikropartiküllerde fotokatalitik bozunma yoluyla sulu çözeltiden

ıkarılmasını ile ilgili çalışmalar yaptı. PPD'nin fotokatalitik bozunması için en uygun koşullar, partikül sayısı, ışığa maruz kalma, başlangıçtaki p-fenilendiaminin konsantrasyonu ile kimyasal oksijen ihtiyaı gibi süreçleri araştırıldı. Fotokatalitik reaksiyonun 41,2 mg/ (L dk) hız sabiti ve 0,00671 L/mg Langmuir izoterminin adsorpsiyon denge sabiti değeri belirlendi. TiO₂-manyetik polimetilmetakrilat partiküllerinin maksimum fotokatalitik verim, manyetize ayırma ve dayanıklılık gibi avantajlarının uygun bir fotokatalizör olduğu kanıtlanmıştır

Yi-Hung Chen ve arkadaşları, p-fenilendiaminin (PPD) manyetik poli(metil metakrilat) TiO₂ (TiO₂/mPMMA) ile kaplanmış mikropartikllerde fotokatalitik bozunma yoluyla sulu çözeltiden çıkarılmasını ile ilgili çalışmalar yaptı. PPD'nin fotokatalitik bozunması için en uygun koşullar, partikül sayısı, ışığa maruz kalma, başlangıç PPD konsantrasyonu ve kimyasal oksijen ihtiyaı (COD) gibi parametreleri incelenerek araştırıldı. Fotokatalitik reaksiyonun hız sabiti 41,2 mg/ (L min) ve Langmuir izotermal adsorpsiyon denge sabiti 0,00671 L/mg olarak belirlendi. TiO₂/mPMMA partiküllerinin maksimum fotokatalitik verim, manyetik ayırma ve dayanıklılık gibi avantajlarının uygun bir fotokatalizör olduğu kanıtlanmıştır (Chen 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çizelge 2. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Merck	TiO ₂ P25 Aeroxide (Degussa P25),
Merck	Sodyum Hidroksit (NaOH)
Merck	Toluen (C ₇ H ₉)
Sigma-Aldrich	Manyetit (Fe ₃ O ₄ , 20-30 nm boyutunda)
Merck	Poli vinil alkol MA: 72.000, %98
Merck	Hidroliz olmuş)
Merck	Nitrik Asit (HNO ₃)
Merck	Etil Alkol (C ₂ H ₅ OH)
Merck	Vinil İmidazol (VIM)
Sigma-Aldrich	Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)
Merck	Asit Orange 8

3.2. Yöntem

3.2.1. Fotokatalitik Manyetik Poli(Etilen Glikoldimetakrilat-N-Vinil İmidazol) [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Sentezlenmesi

Fotokatalitik [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikroküreler, bir süspansiyon polimerizasyon tekniği ile etilen glikoldimetakrilat (EGDMA) ve n- vinilimidazol (VIM) monomerlerinden sentezlenmiştir. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-N-VIM) mikroküre formundaki partiküllerin, dispersiyon fazı ile organik faz olarak iki basamakta hazırlanmıştır .

Dispersiyon fazının hazırlanışı şu şekildedir: Hacmi 50 ml olan saf suya 0,2 gram polivinil alkol stabilizatörü eklenmiş ve manyetik karıştırma ile çözünme

tamamlanma süresince ısıtılmıştır. Organik faz hazırlanırken ; Başlatıcı madde olarak 0,05 g benzoil peroksit 10 ml toluenden (gözenek oluşturuucu) ilave edilip, 5 dk karıştırıldıktan sonra ve homojen dağılması sağlanmıştır. Sonrasında homojen bir faz hazırlamak için 9.4 ml çapraz bağlı EGDMA ve 4.5 ml VIM monomeri ilave edilmiştir.

70°C sıcaklığa sabitlenmiş polimerizasyon işleminin gerçekleştirildiği reaktöre (pyrex tipi camlı olan kapalı silindir şeklindeki reaktörle ve electromantle ceketli ısıtıcı, İngiltere) içerisine ilk olarak dispersiyon fazından ardından 0,5 g manyetitten, 0,5 g TiO_2 ’ den ve son olarak da organik fazdan ilave edilerek manyetik karıştırıcıdan faydalanılarak karıştırılması karıştırılmıştır. Polimerleşme işlemi, sıcaklık 70°C’ye ayarlanarak 24 saatte ve karıştırma hızı 700 rpm olacak şekilde yapılmıştır.

Polimerleşme reaksiyonunun ardından sentezlenen polimer mikrokürelerden dispersiyon fazı dekantasyon yöntemi ile ayrılmış kalan polimerler partiküllere etil alkol-su karışımı ilave edilerek 24 saat bekletilmiştir. Polimer mikroküreler su ve etil alkol karışımında yıkama işlemi yapılarak polimerleşme reaksiyonuna girmeyen monomer veya çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son olarak karışıma tekrar dekantasyon işlemi uygulanmış sıcaklık 70°C’ye ayarlanarak vakumlu etüvde 48 saatlik bir sürede bırakılarak kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3. Fotokatalitik Özelliğe Sahip m-poli(EGDMA-N-VIM) Mikrokürelerin Sentez Prosedürü ve Polimerizasyon Koşulları

Organik Faz	Sulu Dispersiyon Fazı
9,4 mL: EGDMA 4,5 mL : VIM 10 mL:Toluen 0,2 mg : Benzoil peroksit 0,5 g : Manyetit 0,5g : TiO ₂	50 mL : Distile Su 200 mg : PVA
Polimerleşme Metodu Reaktörün Hacmi:100mL Karıştırıcı Hızı: 700rpm Zaman: 24 saat Sıcaklık : 70°C	



Şekil 3.Süspansiyon Polimerizasyon Metoduyla Mikrokürelerin Üretim Süreci

3.3. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-N-VIM) Mikrokürelerin Karakterizasyonu

3.3.1. Elementel Analiz

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]mikrokürelerinin içeriğindeki karbonun, hidrojenin ve azotun yüzde oranları LECO marka CHNS-932 model (Michigan, ABD) elemental analiz cihazından (EAC) yararlanılarak ölçümleri yapılmıştır.

3.3.2.Yüzey Morfolojisinin Analizi (SEM)

Polimer mikrokürelerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskopisi tekniğinden yararlanılarak analizi yapılmıştır. Mikrokürelerin, Zeiss Gemini S300 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (Cambridge, İngiltere) cihazı ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Mikrokürelerin, levha üzerine iletken bir yapıştırıcıdan faydalanarak sabit durması sağlanmış ve yüzeyleri metalik altın ile vakum altında kaplanması sağlanmıştır. Bu işlemten sonra iletken duruma gelen mikroküreler, taramalı elektron mikroskopuna koyularak görüntülenmiştir.

3.3.3.Manyetik özelliklerin analizi (Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR))

Manyetik niteliklerin analizini Bruker marka ELEXSYS-E580 model (Massachusetts, ABD) ESR cihazıyla yapılmıştır. Manyetik alanın taraması işlemi için analizler, dalganın devamlılığı sağlanarak ESR moduna getirilip 25°C yapılmıştır.

3.3.4.Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrofotometre analizi

Shimadzu (Japonya) marka ve IR-Prestige-21, Pike Miracle ATR model cihazdan faydalanılarak FTIR analizi yapılmış ve polimer mikrokürelerin spektrumu gözlemlenmiştir.

3.3.5.Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

BET analizi yapılırken Quantachrome marka, Autosorb-6 (ABD) model cihazdan faydalanılarak çok noktalı yüzey alanı analizleri ile mikro gözenek boyut dağılımları analizleri yapılmıştır.

3.3.6.X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Katı formdaki maddeler ile toz örnekler için yararlanılan XRD süreci, partiküllerin farklı kristal şekilleri veya fazları ile ilgili bilgi sağlayan analitik bir metottur. Partiküllerin XRD analizleri $\text{CuK}\alpha$ ışınması $\lambda=0,154$ nm faydalanılarak (Rigaku Ultimate-IV, ABD), 25°C 'de $2\theta = 0^\circ$ ile 70° değerleri arasında ve 10 /dk tarama hızında kaydı alınmıştır. Metot analizi yapılan kristal boyutu partikülün, kristallenmemiş fazların miktarı, ne kadar faz içerdiği ve derişimi ile ilgili bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır. XRD tek kristal kırınım metottu kullanılarak atomların birbirine uzaklıkları ile bulundukları yer ve atomların bağ açıları tespit edilebilir. Sonuç olarak XRDL metaller ve polimerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde bilgi edinmek konusunda önem arz etmektedir. (Ersöz 2010)

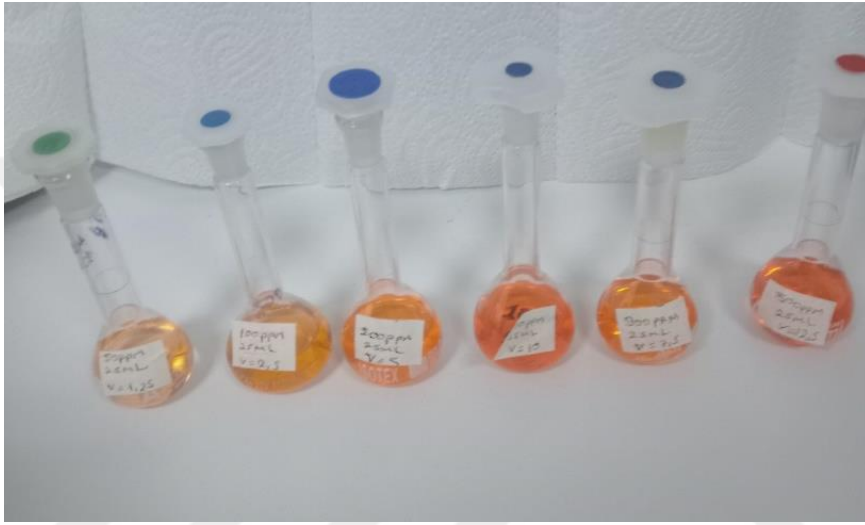
3.4. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerin Boyarmadde Üzerinde Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Dekolorizasyon Şartlarının Araştırılması

Bu çalışma, süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş olan çapraz olarak bağlı gözenek yapıları polimer mikrokürelerin ve sulu çözeltilerdeki Asit Orange 8 renginin adsorpsiyonu ve fotokatalitik renk giderimi araştırılmıştır. Hem kesikli adsorpsiyon hem de fotokatalitik renk giderme bir işlemde kullanıldı. Her süreçte sıcaklık, pH, polimer madde miktarı, boya konsantrasyonu, zaman etüdü, parametreleri için ayrı ayrı inceleme yapılmıştır. Tüm deneyler eşit koşullar altında uygulanmıştır. Boyarmaddenin gideriminde çalışmanın her kademesinde her değişken üzerinde ayrı ayrı çalışılarak her bir değişkenin dekolazasyona etkileri değerlendirildi.

3.4.1.Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Asit orange 8 boyarmaddesi için en elverişli olan pH'ı saptamak için pH 3, pH 5, pH 7 ve pH 9'da 100 ppm derişiminde hazırlanan stok çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Ölçümler Mettler-Toledo marka pH metre kullanılarak en uygun değerin pH=3 olduğu tayin edilmiştir. Dalga boyu taraması UV-vis spektrofotometresi kullanılarak 200-800 nanometre dalga boyları arasında yapılmış ve adsorpsiyon için maksimum değerin $\lambda_{\text{max}} = 492$ nm olarak saptanmıştır. Deneylerdeki tüm spektro grafik ölçümlerde dalga boyu

olarak bu değer alınmıştır. Hazırlanmış olan tüm stok zltilere seyreltme işlemleri ile (30,50,100,200,300,400,500 ppm derişimlerde) zltiler hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafikleri çizildikten sonra regresyon değeri saptanmıştır. Seyreltme işlemleri her zltilinin kendi pH'ındaki seyreltilmiş stok zcsyle yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri ışık olmayan ortamda yapılmış sonrasında UV-vis spektrofotometresi ile ölçüm işlemleri yapılmıştır.



şekil 4.Ph = 3,pH =5,Ph=7,Ph=9 'da hazırlanmış Stok zltili fotoğrafları

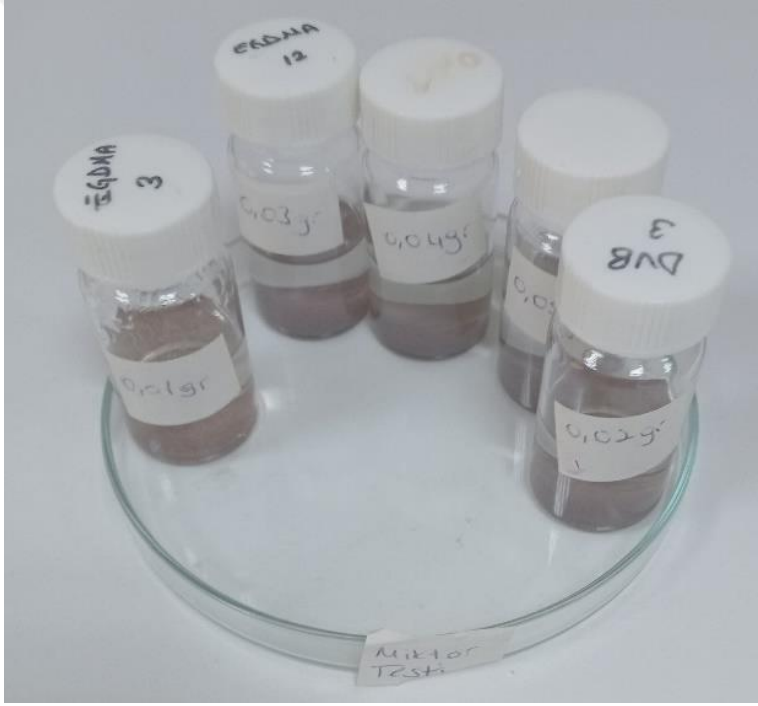
3.4.2. Asit Orange 8 Boyasının Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Farklı pH değerlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi, pH hariç tüm değişkenler (sıcaklık, zaman, polimer miktarı gibi) sabit tutularak çalışıldı.100 ppm boya zltileri pH=3-5-7-9'da hazırlandı.

10 mg [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikroküreler, oda sıcaklığında 25 ml'lik vial şişelere yerleştirilmiş ve hazırlanan zltiler ilave edilmiştir. 1 gün süreyle bekledikten sonra, bir Japon marka UV-vis spektrofotometre olan Shimadzu-2100 UV-vis spektrofotometre kullanılarak filtrasyon ve absorbans ölçümleri yapılmış, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası konsantrasyonları hesaplanarak en uygun pH saptanmıştır.

3.4.3. Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Polimer Miktarı Etkisi

Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum düzeyde olduğu pH değeri saptanması sonrasında 10-20-30-40-50 mg'lık polimerler 5 farklı vial şişeye pH = 3'te hazırlanmış olan 30 ppm'lik boya çözeltisi ilave edilerek en uygun polimer miktarını belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyonun bitiminden 24 saat sonra çözeltiler süzülüp. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası farklar, UV-vis spektrofotometreyle belirlenmiştir. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin adsorpsiyon değeri 10mg'dan 30mg çıkarılırken hızla azalmış sonrasında doygunluk noktasına ulaştığından sabit kalmıştır. Optimum polimer miktarı 30 mg olarak saptanmıştır. Belirlenen bu miktar kullanılarak adsorpsiyonu etkileyen diğer değişkenleri belirlemek için çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5. Adsorpsiyona polimer miktarının etkisi

3.4.4. Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklık ve Zaman Faktörü Etkisi

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin adsorpsiyon durumuna sıcaklık ile zamanın etkisini saptamak amacıyla manyetik karıştırıcılı ortamda çalışıldı.



Şekil 6. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerin Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

Deneyler 4, 25, 45 ve 65°C sıcaklık değerlerinde 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 360, 540. dakikalarda ve yapılarak yapılan işlemler sonunda örnekler süzülüp absorbanların başlangıç ve işlem sonlarındaki durumları UV-vis spektrofotometresi ölçüldü.

Böylece adsorpsiyonun bitiş süresi belirlendi. Sıcaklık ile ilgili deneylerde ise su banyosunda (Julabo marka) diğer değişkenler değiştirilmeden çalışmalar yapıldı. Sıcaklıktaki yükselişe istinaden adsorpsiyonun da artış olduğu saptandı. Bütün deneyler aynı şartlarda yapılmıştır. Boyar özellikteki maddenin $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin adsorpsiyon durumu için yalancı birinci ve ikinci derece bunların yanında partikül içi difüzyon modelleri kullanıp grafikleri çizilmiştir. Böylelikle adsorpsiyon sürecinin hangi kinetik modele uygun olduğu saptanmıştır.

3.4.5. Asit Orange 8 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu Üzerine Boyarmadde Konsantrasyonu Etkisi

Asit Orange 8 boyarmadde derişiminin adsorpsiyona olan etkisini saptamak için, tüm optimum değişkenler sabit tutulup deneyler sonlandırıldı. 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm'lik çözeltiler hazırlandı. Hazırlanmış olan çözeltilerin her biri 30ppm'e seyreltilerek seyreltme faktörü ile çarpılarak hesaplamalar yapıldı. Yalnızca boyarmadde derişimi artırılarak adsorpsiyona olan etkisi gözlemlendi. Polimerleri çözeltiden ayırdıktan sonra

UV-vis spektrofotometresi ile absorpsiyonları ölçme işlemi yapıldı. Kullanılan polimer miktarının en çok tutabildiği boyarmadde miktarı saptanmış oldu.

3.5. Asit Orange 8 Boyasının Fotokatalitik Olarak Giderimine Etki Eden Değişkenlerin Araştırılması

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]mikroküreler kullanılarak adsorpsiyon özelliğine ek olarak, sulu çözeltinin rengini daha kısa sürede gidermek ve degrade etmek amacıyla fotokatalitik niteliklerden de yararlanılmıştır. Bu amaçla fotokatalitik teknoloji kullanılarak renk giderime, adsorpsiyon metotlarıyla aynı biçimde uygulandı. Deneylerde UV-A (315-400 nm) dalga boyu özelliklerine sahip CAMAG UV Lambası/UV Kabini 4 İsviçre modeli kullanılmıştır. Araştırmada adsorpsiyon ve fotokatalitik teknoloji birlikte kullanıldığından boya mümkün olan en kısa sürede ve en yüksek verimle su ortamından uzaklaştırılmıştır. Manyetik olarak birbirine bağlı polimer mikroküreler boyayı en iyi adsorbe ettiğinden, fotokatalitik etkilerin verimi arttırdığı, bu özelliklerin birlikte kullanıldığında boyanın atık sudan uzaklaştırılmasının daha hızlı olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 6. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerinin Fotokatalitik Renk Giderimi

3.5.1. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Polimer Miktarının Etkisi

Yapılmış olan diğer deneylerde en uygun şartlar belirlenerek hazırlanan boya çözeltileri içerisine 10-20-30-40-50 mg'lar $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikroküreleri ilave edilmiştir. Sonrasında UV kabinine koyulan vial şişeler UV-A ışığı altında bekletilip süzüldü ve sonuçlar UV-vis spektrofotometre ile ölçülerek kaydedilmiştir. Fotokatalitik dekolozasyon için en uygun polimer miktarı saptandı.

Ce (ppm) adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan boya konsantrasyonu,
V (mL); boya çözeltisi miktarı,

3.5.2. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerin Adsorpsiyon Kabiliyetlerinin Araştırılması

Aşağıdaki denklemler, $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin adsorpsiyonun kapasitesini hesaplanması amacıyla kullanılır.

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / M_p$$

S (mg/g); adsorpsiyon kapasitesi,

C₀ (mg/l); Başlangıçtaki boya konsantrasyonu,

M_p (g); $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$, mikrokürelerin kütlesini sembolize eder

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

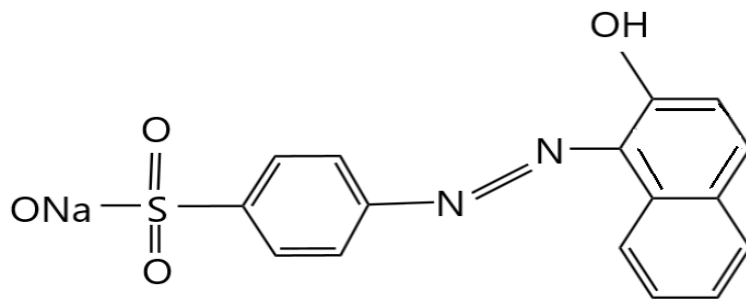
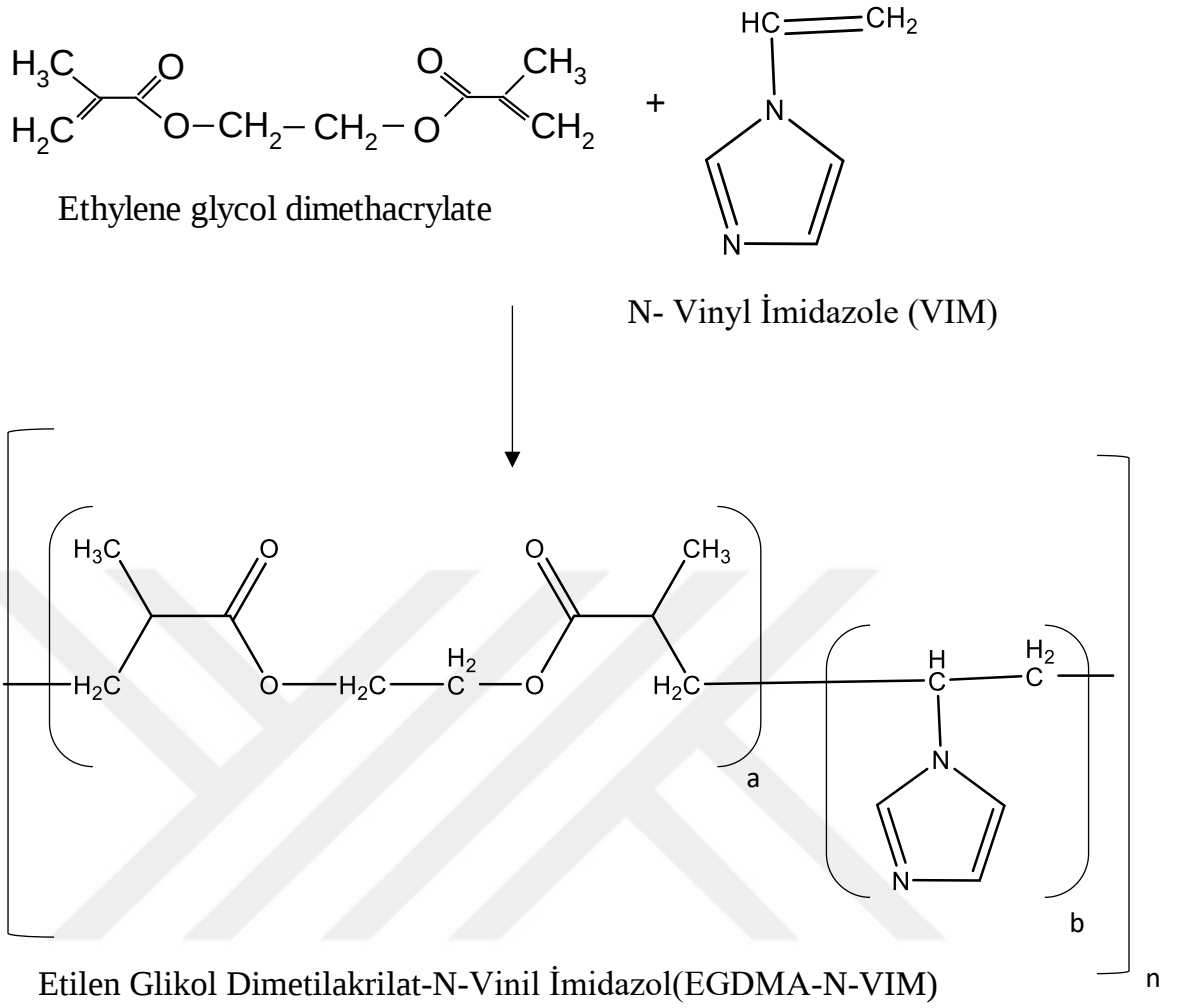
Şekil7' deki fotoğrafta fotokatalitik özelliklere sahip $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikroküreler gösterilmiştir. Polimer mikrokürelerin siyaha yakın koyu gri renginin nedeni, içerdiği manyetit ve TiO_2 'dir. Ağ örgü yapısındaki mikrokürelerde çapraz bağ yoğunluğunun çok olması manyetik özellikteki parçacıkların sert olmasına ve su içerisinde suyu çekip şişme özelliğine sahip olmasına neden olmuştur.



Şekil 7. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerin Fotoğrafı

4.1. Asit Orange 8 Boyasının Özellikleri

Asit Orange 8 boyasının, molekül formülü $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ şeklindedir. Molekül ağırlığı ise 364.35 g/mol 'dür. AO 8'in molekül yapısı Şekil 8'de verilmiştir. Sülfo grubu, azo grubu, Fenil grubu, fenol grubu olmak üzere farklı fonksiyonel gruplar içeren tekstilde sıklıkla kullanılan azo grubu boya türevidir. UV spektrofotometresinde ölçülen maksimum dalga boyu 490nm'dir.



Asit Orange 8 Boyar Maddesi

Şekil 8. Etilen Glikol Dimetilakrilat-N-Vinil İmidazol polimerinin ve Asit Orange 8 Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı

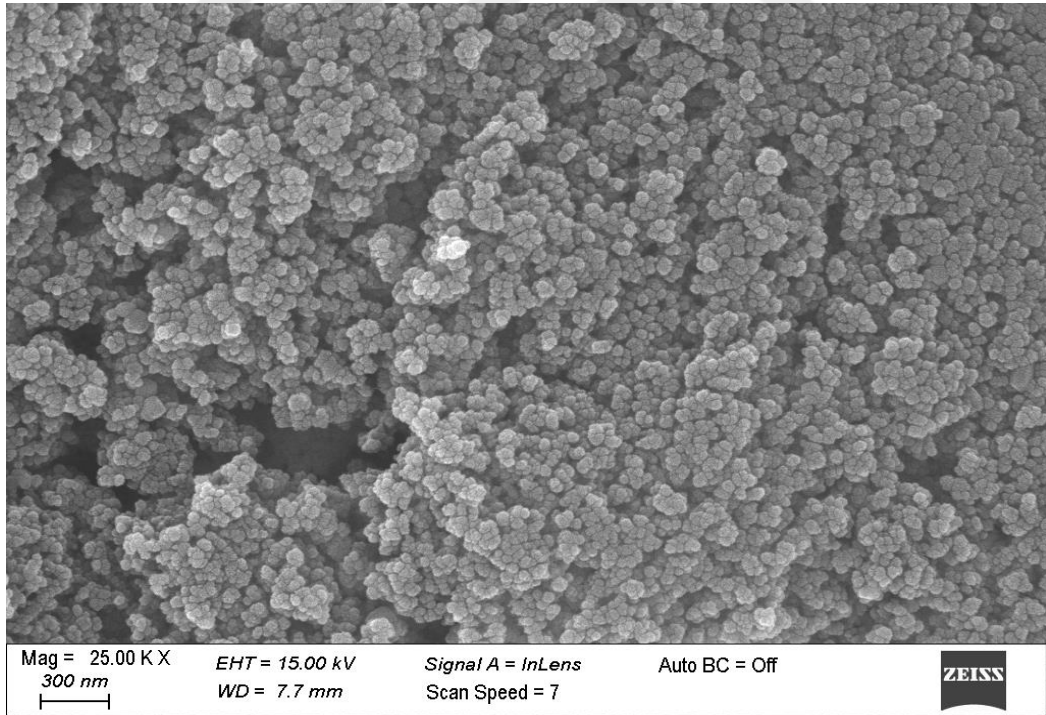
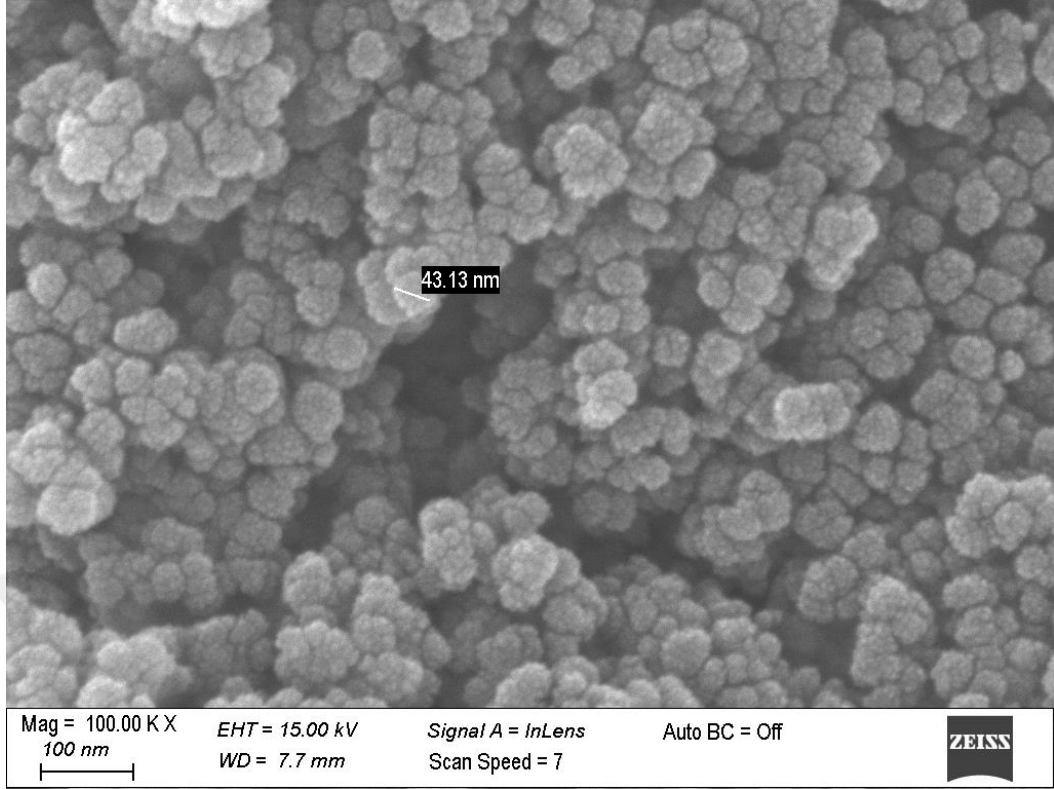
4.2. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerinin İncelenmesi



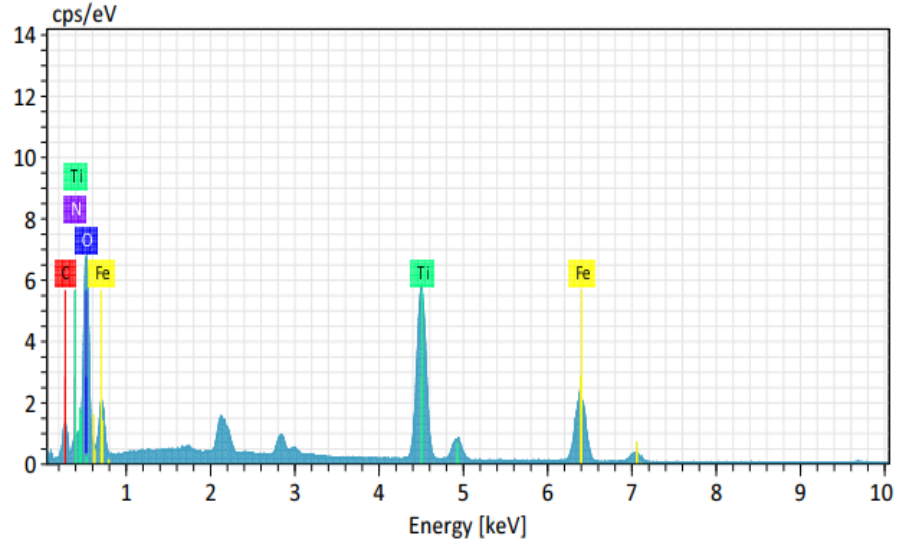
Şekil 9. SEM Cihazı ve EDS Cihazı

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskopundan (SEM) yararlanılarak alınmıştır. Sentezlenen fotokatalitik [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin görüntüleri (Şekil 10), EDS analizi (Şekil 11) ve EDS haritalamasının görüntüleri (Şekil 12) verilmiştir

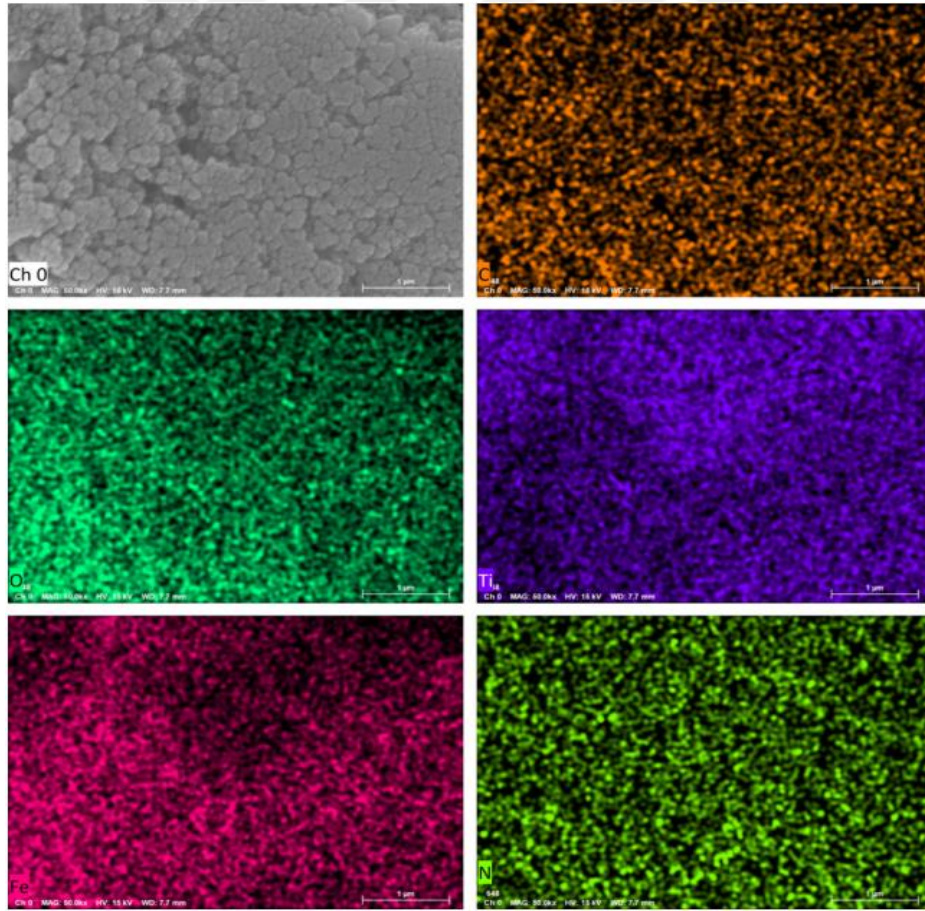


Şekil 10. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelere Ait SEM Görüntüleri

Spectrum	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Iron	Titanium
Spectrum 1	6.36	1.09	23.62	68.94	9.88



Şekil 11. EDS Elemental Analiz



Şekil 12. EDS Haritalama

4.2.2. Elemental analiz

Sentezlenmiş $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikro kürelerinin (N-vinilimidazol) kantitatif olarak analizini yapılması sonucunda yapısında karbonun (C), hidrojenin(H) ve Azotun(N) bulunduğu tespit edilmiş ve yüzde oranları saptanmıştır. Çizelge 4'te yer alan EGDMA ve partiküllerin üretiminde azot miktarı analiz sonucunda belirlenmiştir. Polimerin içeriğinde N-VIM monomeri dışındaki yapılarda azot bulunmadığından saptanan azotun miktarının, partikül içine dahil edilen N-VIM monomeridir.

Çizelge 4. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin yapısında bulunan Karbon, Hidrojen ve Oksijen elementlerinin oranları

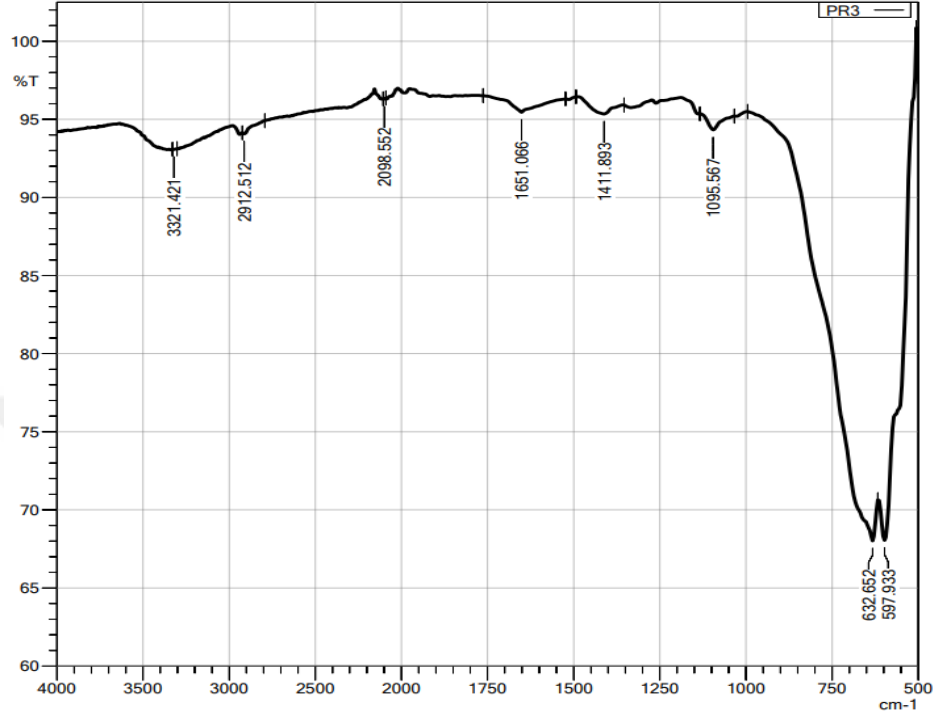
ELEMENT	%
C	12,80
H	1,89
N	0,38

4.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

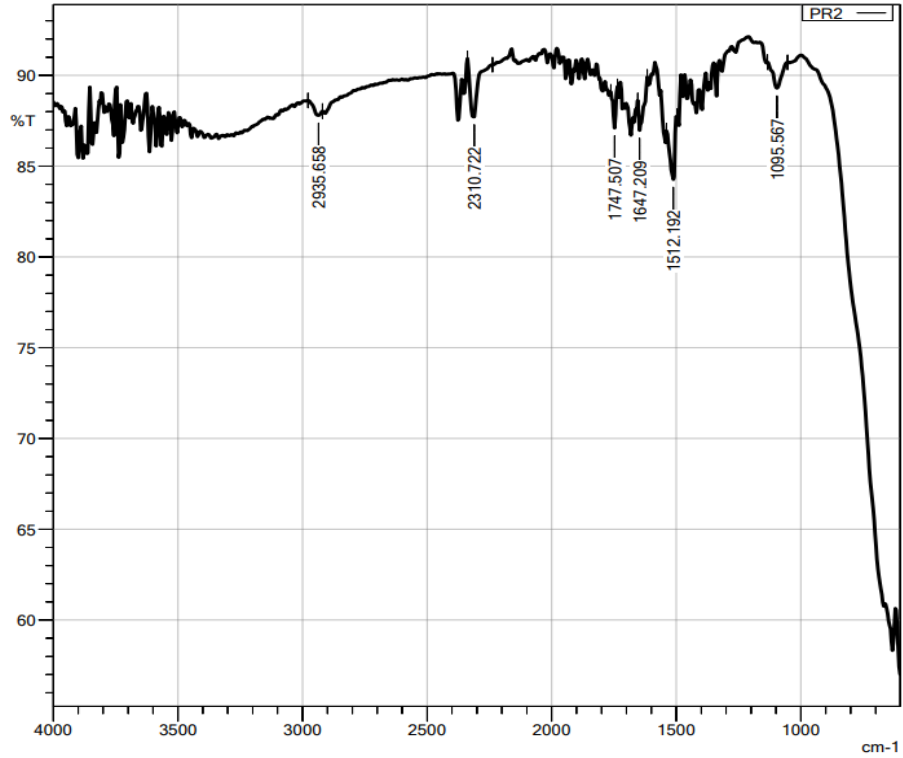
Infrared spektrometresinde detektöre gelmiş olan sinyaller çoğunlukla düşük şiddettedir. Bundan dolayı oluşan piklerin spektrometrelerinin ayırt ediciliği çok düşüktür. Meydana gelen bu sinyaller dijital ortamda saklanarak tüm değerlerin arasında bir değer alınarak ve Fourier dönüşümü yapılır. Bu spektrometrelerin ayırt ediciliği yüksek olmakla beraber doğru ve tekrarlanabilir veriler oluşturmaktadır. Bununla birlikte kısa zamanda spektrum alınabilir.

$[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ polimer mikrokürelerin FT-IR spektrumları Şekil13 ve Şekil14'de $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerin FT-IR spektrumları gözlenmiştir. 1747.507 cm^{-1} 'deki güçlü tepe noktası EGDMA'nın karbonil grubunu (C=O ester), 1095.567 cm^{-1} 'deki tepe noktası C-O (ester) gerilme titreşimleri ile ilgilidir. 2935.658 cm^{-1} 'de C-H alkan gerilme titreşim piki saptanmıştır. İmidazol halkası 1512.192 cm^{-1} 'de C=C gerilme titreşiminden kaynaklanan bir pik göstermiştir. 1647.209 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları imidazol halkasının C-N ve C=N stretching pikinin varlığından kaynaklandığı

gözlenmektedir. Bu gözlemler neticesinde $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerine ilave edilmesi, Fe-O absorpsiyon bandında gözlenen 632.652 cm^{-1} 'deki pik ile saptanmıştır.



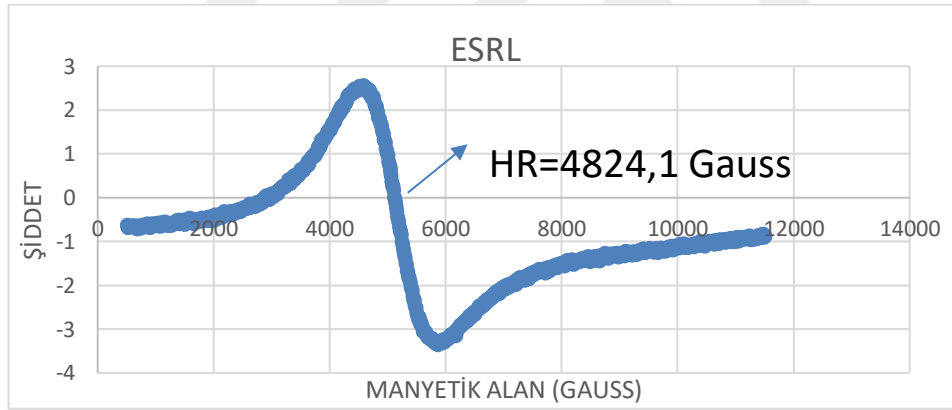
Şekil 13. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerinin, IR Spektrumları



Şekil 14. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerinin, IR Spektrumları

4.2.4. Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi

Kompozit malzemeler manyetik niteliklerini, çoğunlukla ürünün içeriğindeki manyetik maddelerin türü belirlemektedir. Malzemelerin manyetik hassasiyet gösterebilmesi açısından Fe₃O₄ (manyetit) olması çok büyük önem arz etmektedir. Büyük oranda Fe₃O₄ miktarının artması manyetik olarak maddenin daha duyarlı olmasını da sağlamaktadır. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]mikrokürelerinin bileşeninde manyetitin olduğu, ESR analizi ile ispatlanmıştır. Bileşiğin manyetik alanına (Gauss) göre manyetit pikinin yoğunluğunu veren ESR spektrumu Şekil 15'de gösterilmiştir. Manyetik olmayan malzemelerin bu şartlar altında mıknatıslanamayacağına dikkat edilmelidir. ESR, manyetik malzemelerin dış manyetik alandaki bir değişikliğe tepki verme yeteneğini gösterir ve manyetik malzemenin, dış alan kaybolduğunda manyetik alanın gücünü koruma yeteneğine ulaştığını gösterir.



Şekil 15.[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]mikrokürelerinin ESR spektrumu

Bağ yapıcı elektronlar içeren moleküllerin bir niceliklerinin saptanmasında g faktörü önemli rol oynar.

g faktörü aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$g = hv/(\beta Hr)$$

Bu formülde:

Hr: Manyetik alanın rezonansını belirtmektedir

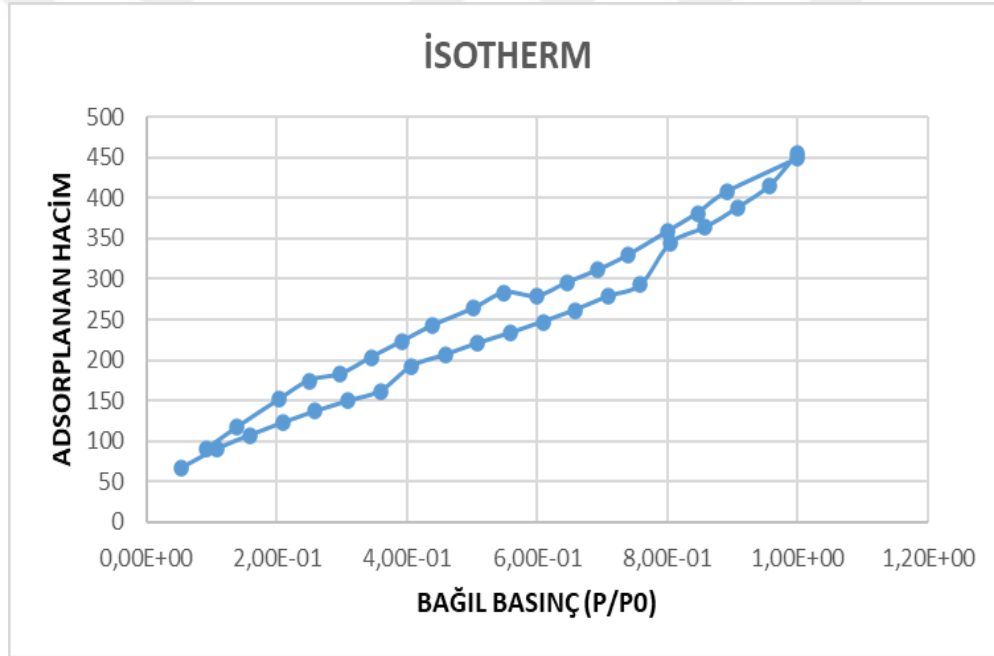
β : Evrensel sabit (9.274×10^{-21} erg/G),

h : Planck sabiti (6.626×10^{-27} erg/s),

ν : Frekans (9.743497×10^9 Hz),

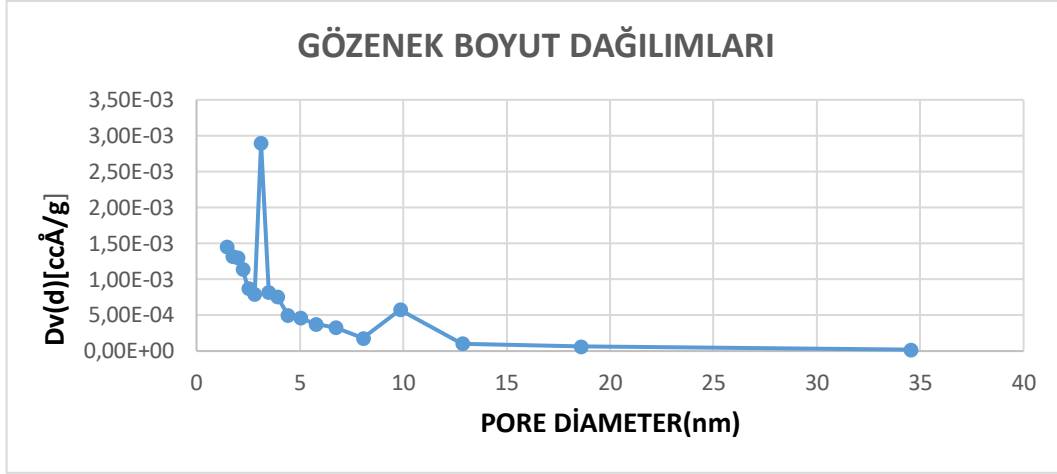
(g) faktörünün hesaplanması, ne olduğunu bilmediğimiz bir sinyalin belirlenmesinde önemli rol oynar Fe^{3+} için g faktörünün değerleri; düşük spindeki komplekslerde 1.4 ile 3.1 aralığında, yüksek spindeki komplekslerde 2.0 ile 9.7 aralığında olmadı literatürde yer almaktadır. (Kara ve ark., 2011). $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin (g) faktörü 1,44 olduğu hesaplamalar doğrultusunda saptanmıştır. Bu da sentezlenen mikrokürelerin manyetik özellikte olduğunu belirtmektedir.

4.2.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analiz



Şekil 16. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerinin Adsorpsiyon İzotermi

$[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin özgül yüzey alanları BET analizi ile saptanmıştır. Adsorpsiyon izoterm grafiği şekil 16'da görüldüğü gibidir. İzoterm basıncın doygunluğa ulaşmaya yakın olduğu yerlerde basınç eksen çizgisine paralellik gösterecek şekilde ilerlemiştir. Bu izoterm türü tip-IV izoterm grubundadır. Bu adsorpsiyon izotermi de bu paralellik görüldüğünden tip-IV izoterm grubunda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 17. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]Mikrokürelerin Ortalama Gözenek Çapı Dağılım Grafiği

Çizelge 5. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerin Fiziksel Özellikleri

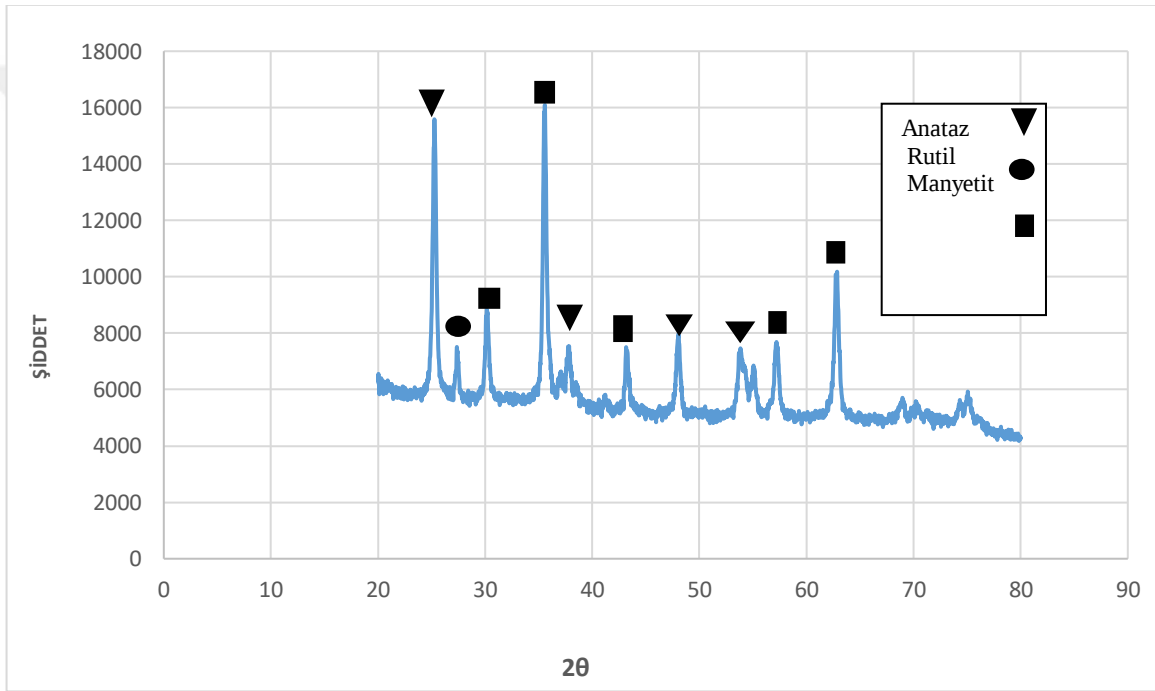
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² .g ⁻¹)	Gözeneklerin Hacmi (cm ³ g ⁻¹)	Gözeneklerin Boyutu (nm)
M-POLİ (EGDMA- N-VIM)	76,36 m ² /g	0,0861 cc/g	3,114 nm

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]mikrokürelerin ortalama gözenek çapı dağılımı veren grafik şekil 17’de ki gibidir. IUPAC’a göre; gözenek çapı 50 nm’den yüksek olanlara makro, 2-50 nm arasındaki olanlara mezo, 2 nm’den küçük olanlar mikro gözenekler olarak kabul edilir. Şekil 17’de verilen gözenek çapı dağılım grafiğine gözlenen [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)]mikrokürelerin mezo gözenekli olduğu saptanmıştır.

4.2.6. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Sentezlenmiş olan [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin karakterizasyon işlemleri X-Işığ Kırınımı (XRD) dan yararlanılarak yapılmış ve Şekil 20’de verilmiştir. Polimer yapıda Fe₃O₄ ve TiO₂ olduğunu onaylamak amacıyla

hazırlanmış numunelerin XRD spektrumunun sürekli moddaki açılarının 10° ile 80° aralıklarında olduğu 2θ (θ ; Bragg açısı) açısıyla fotoğraflanıp belirlenmiştir. $15-21^\circ$ ler arasında olan yüksek şiddetteki pik TiO_2 'un fazının anaz olduğunu doğrulamıştır. (Çakıroğlu 2011). Anataz fazındaki TiO_2 çözeltisi çok aktif bir faz olduğundan yapıda olması avantajlıdır ve organik kirleticilerin önlenmesinde gereken aktif bir fazdır. Rutil fazı ise fotokatalitik bozunma oranını düşürdüğünden fotokatalizörde içerisinde olması tercih edilmemektedir. Fe_3O_4 'ün diyagramı, kart numarası JCPDS 19-0629 referans alınarak kıyaslandığında; yüzey merkezli kübik yapıda olan bir manyetit nitelik taşıdığı saptanmıştır. (Yin 2018).



Şekil 18. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerine Ait XRD Grafiği

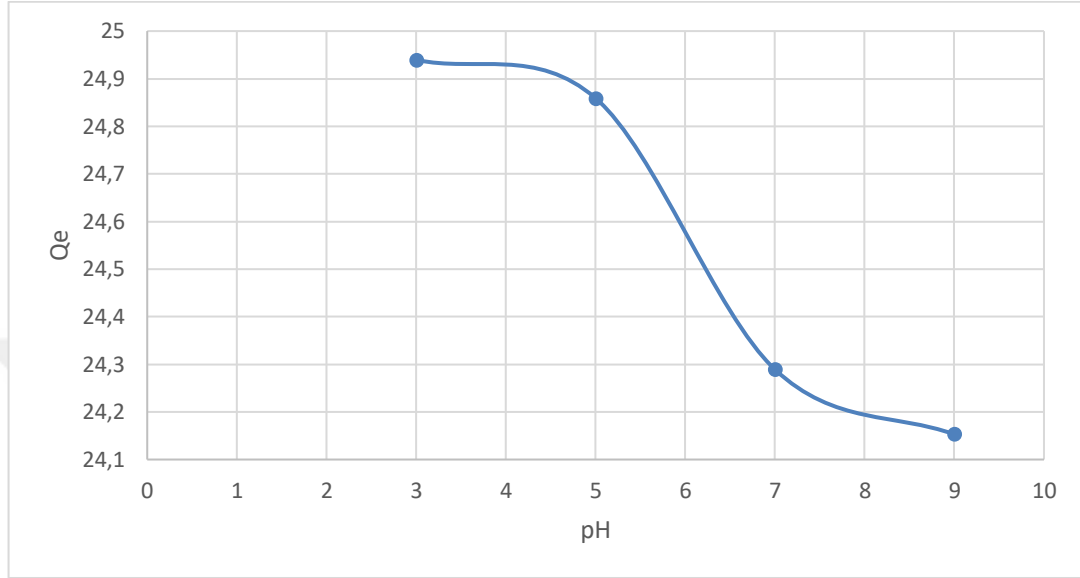
4.3. Fotokatalitik Özelliğe Sahip $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$

Mikrokürelere Asit Orange 8 Boyasının Adsorpsiyonunun Araştırılması

4.3.1. Asit Orange 8 (AO 8) Boyasının adsorpsiyonuna pH Etkisi

Çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu gerçekleştiren maddenin yükünü, adsorbe edilen maddelerin türlerini, iyonlaşma mertebesini ile dengeye geldiği andaki yönünü belirler. Farklı pH değerlerinde $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla öteki değişkenler değiştirilmeden en uygun pH değeri belirlenmiştir. 30 ppm'de pH = 3-5-7-9'da boya çözeltileri hazırlanmış

ve her vial tüpe içerisine 10 mg polimer ilave edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon seviyesinin pH 3'te olduğu belirlenmiştir. Adsorbe edilen boya miktarı ile pH arasındaki eğri Şekil 19'da gösterilmektedir. Adsorbe edilen boya miktarının artan pH ile azaldığı görülmüştür.

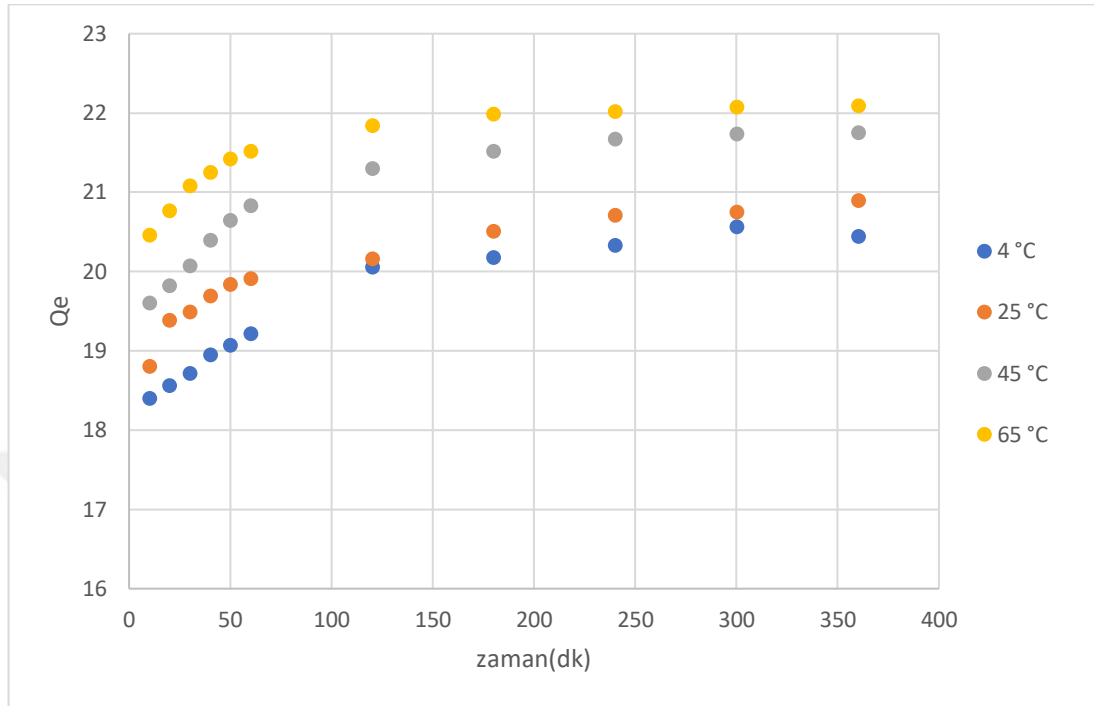


Şekil 19. AO 8 Boyarmadde Adsorpsiyonuna pH Etkisi

4.3.2. Asit Orange 8 (AO 8) Boyasının Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin sıcaklığının zamana karşı değişiminin adsorpsiyonuna olan etkileri beraber araştırılmıştır. Bunun için saptanan en elverişli pH alınıp diğer değişkenler sabit tutulup ölçümleri yapılmıştır. Sıcaklık +4 °C, +25 °C, +45 °C ve +65 °C'ye ayarlanmış su banyolarında derişimi 30 ppm olan boya çözeltilerinden koyulup adsorbe olmaları için yeterli süre bekletilmiştir. 4°C sıcaklık değerinden sıcaklığın 65°C'ye yükseltilmesiyle AO8 adsorpsiyonun 27,82 mg/g 'dan 28,21 mg/g değerlerine çıktığı saptanmıştır. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinde imidazol kısımları test edilen bütün sıcaklıklarda sıcaklıkları artmış ancak sıcaklık çok fazla yükseldiğinde protonlanma seviyesi azaldığından AO 8 boyarmaddesinin bağlanma kapasitesinde azalma olduğu deneylerde test edilmiştir. Zamanın adsorpsiyona etkisi gözlemlendiğinde, 70.dakikaya kadar arttığı ancak devamında adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve sonrasında da sabit kaldığı sabit kaldığı saptanmıştır. Bütün sıcaklık değerlerinin adsorpsiyonun doygunluk noktasına ulaştığı

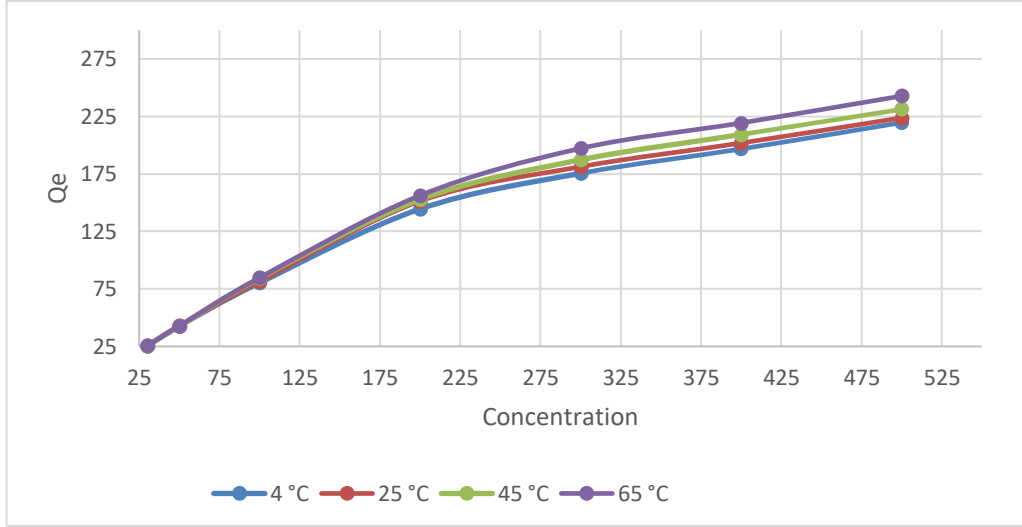
120. dk'da olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermiştir. AO 8 boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20. AO 8 Boyarmadde Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

4.3.3. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

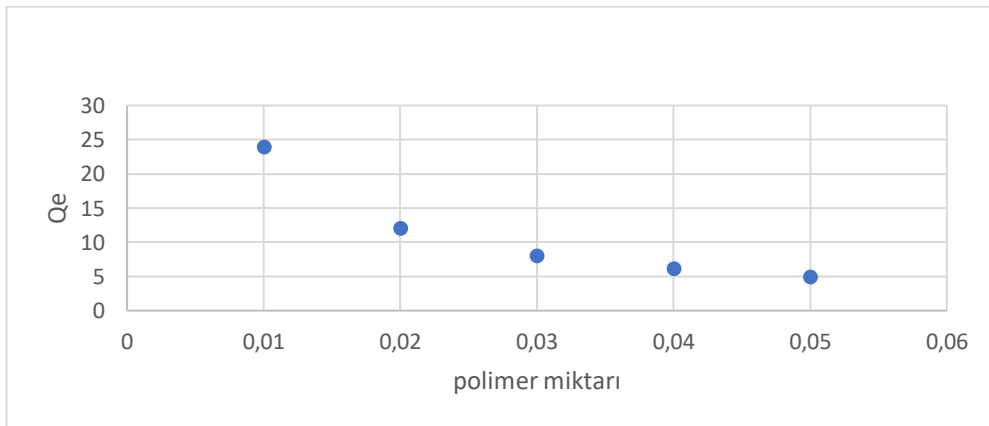
Yapılan deneyler sonucunda belirlenmiş olan optimum parametrelerde Asit Orange 8 (AO 8) boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyona tesiri incelendiğinde Şekil 21'de gözlemlendiği üzere başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon önce çok hızlı bir şekilde artmış, sonrasında bu artışın zamanla azaldığı dengeye gelmeye ve adsorpsiyonun tamamlamaya başladığı görülmüştür. AO 8 başlangıç adsorpsiyonun yaklaşık olarak 200 ppm'de doygunluğa ulaşmaya başladığı için adsorpsiyondaki artış miktarında azalma gözlemlendi. Konsantrasyonunun 30 ppm'den 500 ppm'e çıkartılmasıyla [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin adsorpsiyona uğrattığı maddenin miktarı 25,7617 mg/g'dan 242,8137 mg/g'a çıkmıştır



Şekil 21. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

4.3.4 Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna, Adsorban Miktarı Etkisi

Adsorban miktarının Asit Orange 8 (AO 8) boyasının adsorpsiyonuna etkisi Şekil 22 'de ki grafikte gösterilmiştir. Adsorban miktarı dışında diğer parametreler sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın miktarının 10 mg değerinden 30 mg değerine yükseltildiğinde hızlı bir şekilde azalmış daha sonra adsorban miktarı artırılmasına rağmen adsorpsiyonun yavaşlaması ve sonrasında durması boyar maddenin tamamının polimer mikroküreler tarafından adsorbe edildiğini göstermiştir. Böylece boyanın adsorbe olmasını sağlayan maksimum polimer miktarı saptanmıştır.



Şekil 22. AO 8 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisi

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

[TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin yapılan deneylerdeki verilerden Langmuir izotermi ve Freundlich izoterm eğrileri çizilerek adsorpsiyon kapasitelerinin araştırılmıştır. Böylece izoterm sabitleri hesaplamalar sonucu bulunmuştur. Ulaşılan bu veriler Çizelge.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerinin AO 8 Adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm Parametreleri

Sıcaklık °C	LANGMUIR İZOTERM SABİTLERİ				FREUNDLICH İZOTERM SABİTLERİ		
	K _L (L/mg)	Q _L (mg/g)	R ²	RL	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R ²
4	0,0406	250,0	0,9955	0,8944-0,1494	18,50	1,894	0,9562
25	0,0403	263,2	0,996	0,8920-0,1440	18,96	1,877	0,9446
45	0,0403	270,3	0,9962	0,8919-0,1410	19,02	1,838	0,9381
65	0,0427	277,8	0,9969	0,9011-0,1571	19,32	1,793	0,9447

Bir adsorpsiyon işleminin uygun olduğu izotermi saptanması için R² değerinden yararlanılır. Çizelge.6'da gözlendiği üzere, R² değerinin diğer izotermdekilerden yüksek değerde olması nedeniyle çalışmanın Langmuir izotermine uygunluğunu ispatlamıştır.

4.5. Adsorpsiyonun Kinetiği

Adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon hızının uygun olduğu kinetik modelin saptanabilmesi için deneysel veriler sonucu yalancı birinci ve ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri hesaplamalar sonucu tespit edilmiştir. Tespit edilen kinetik modellerinin hız sabitleri, deneysel ve teorik adsorpsiyon kapasiteleri ile regresyon katsayıları Çizelge.7 'de verilmiştir.

Çizelge 7. Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden ve Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modellerinin Sabitleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon Modeli			Ritch-Second Order		
Sıcaklık (K)	Deneyisel Q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^3$ (1/dk)	Q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^3$ ((g/mg)/dk)	Q_e (mg/g)	R^2	Deneyisel Q_e (mg/g)	$k_{dr} \times 10^3$ ((mg/g)/dk ^{1/2})	R^2	$K_R \times 10^3$ (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2
277,15	20,44	6,679	1,709	0,9657	15,25	20,66	0,9999	20,44	0,145	0,9428	826,45	20,00	0,6632
298,15	20,90	8,751	1,843	0,9812	18,26	20,96	0,9999	20,90	0,116	0,9330	940,27	20,50	0,8214
318,15	21,75	15,43	2,636	0,9820	18,67	21,88	1	21,75	0,139	0,9088	833,93	21,41	0,7682
338,15	22,90	14,74	1,579	0,9841	29,27	22,17	1	22,09	0,095	0,8513	1154,43	21,93	0,8654

Bir adsorpsiyonun hangi kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilirken R^2 ve hesaplamalar sonucu elde edilen q_e değerinden yararlanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin uyduğu kinetik model belirlenirken R^2 sayısı 0,99 değerinden yüksek olan değerlerde ve hesaplamalar sonucu Q_e değerinin deneysel olarak standarta en uygun olduğu kinetik model olarak belirlenmiştir. Tablo 7’de de verildiği üzere, bu işlemin yalancı 2. dereceden kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir.

4.6. Asit Orange 8 (AO 8) Boyasının Adsorpsiyonunun Aktivasyon Enerjisinin Araştırılması

Çalışmalara göre yalancı ikinci mertebeden kinetik model adsorpsiyon hızının en uygun olan modeldir.

Aktivasyon enerjisi, $\ln k_2 = \ln k_0 - E_a / RT$ denklemiyle $1/T$ grafiği ile belirlenir.

k_2 : yalancı2. mertebeden hız sabit değeri (g/mg)/dak

k_0 : Sıcaklıktan bağımsız hız sabiti (g/mg)/dk

R : Gaz sabit değeri (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T : sıcaklık (K)

AO8 boyasının hesaplamalar sonunda E_a ‘sının 7,4178339 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir.

4.7. Asit Orange 8 (AO8) Boyarmadde Adsorpsiyonunun Termodinamik Açidan İncelenmesi

$\ln KL-1/T$ grafiği çizildiğinde grafiğin eğimi ΔH° değerini verir, y eksenindeki kesim noktasından faydalanılarak da ΔS° bulunur. Grafikten hesaplanan değerler ise AO8 için Çizelge 8’da gösterilmiştir.

Çizelge 8. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikrokürelerinin AO8 Adsorpsiyonunda Kullanılan Sıcaklıklar İçin Elde Edilen ΔH° ve ΔS° Değerleri

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
AO8	0,547	81,69

ΔH° değerinin pozitif çıkması dolayısıyla adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini, ΔS° değerinin sıfırdan büyük çıkması ise adsorpsiyonun düzensiz bir eğilim gösterdiğini kanıtlamıştır. $\Delta G = -RT \ln KL$ denkleminde faydalanılarak $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinde AO8 adsorpsiyonunun neticesinde Gibbs serbest enerjisindeki değişim (ΔG°) hesaplamalar sonucu saptandı. Hesaplanan değerler Çizelge 9’da gösterilmiştir.

Çizelge 9. $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ Mikroküreleriyle AO 8 Adsorpsiyonunda, Farklı Sıcaklıklardaki ΔG° Değerleri

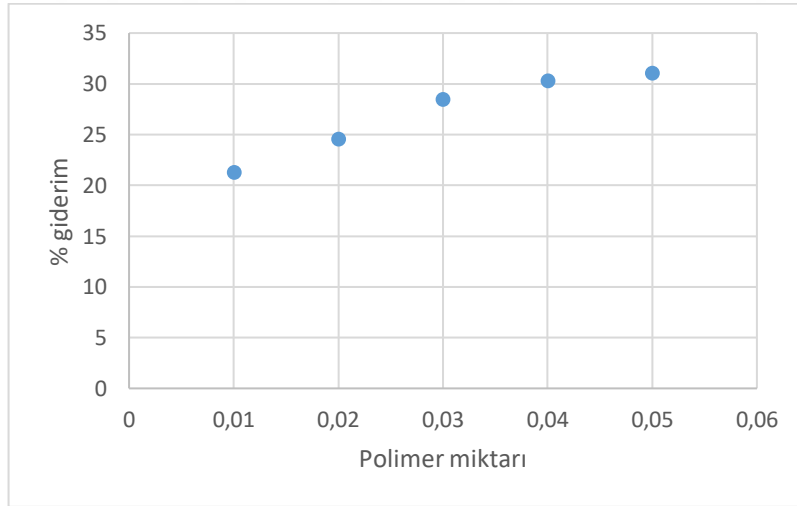
Sıcaklık (K)	AO 8 ΔG° (kJ/mol)
277,15	-22,12
298,15	-23,78
318,15	-25,38
338,15	-27,13

Fotokatalitik özelliğe sahip [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] mikrokürelerinin Asit Orange 8 (AO 8) boyarmadde adsorpsiyonunda ΔG° değerinin negatif değerde olması adsorpsiyonun istemli olarak olduğunu ve bu çalışmanın termodinamik bakımdan olabileceğini kanıtlamıştır.

4.8. [TiO₂-Fe₃O₄-poli(EGDMA-N-VIM)] Mikrokürelerle Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonun Araştırılması

4.8.1. Asit Orange 8 (AO8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Adsorban Miktarı Etkisi

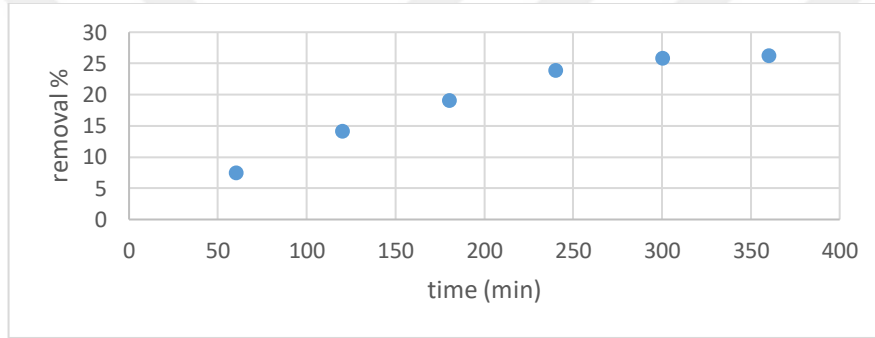
Asit Orange 8 boyasının fotokatalitik olarak renk gideriminin adsorbanın miktarı ilişkisi şekil 23'te gösterilmiştir. Diğer parametrelerin değerleri değiştirilmeden adsorban miktarı 10 mg'dan 50 mg'a yükseltildiğinde renk giderimi önce hızla artmış sonra sabit kalma durumuna gelmiştir. Polimer mikrokürelerin miktarının artırılmış olmasına rağmen fotokatalitik olarak renk gideriminin durma noktasına gelmesi, boyanın tümünün polimer tarafından dekolorizasyonun tamamlandığını göstermiştir.



Şekil 23. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Adsorban Miktarı Etkisi

4.8.2. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Zaman Etkisinin Araştırılması

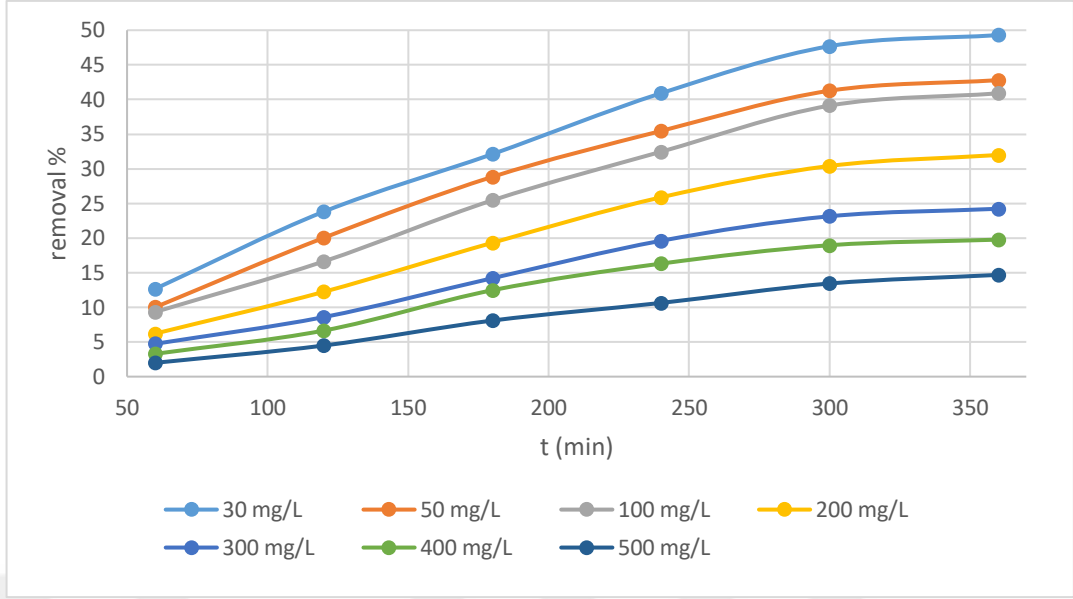
Fotokatalitik olarak dekolarizasyon işleminde zamanın etkisi ile ilgili çalışmalar 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 22 mL’lik vialler içerisine 20 ml 30 ppm derişiminde AO 8 boyası pH’3 olan ve 10 mg polimer mikroküreler ilave edilerek 1 gece karanlıkta bekletildikten sonra UV-A ışığına bırakılmıştır. 6 saat boyunca 1 saatlik aralıklarla ölçümleri yapılarak UV-vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Bu veriler kullanılarak dekolarizasyonun tamamlanmış olduğu zaman Şekil 24’te belirlenmiştir. İlk 300 dk. da dekolarizasyonun hızlı bir şekilde arttığı 300. dakikadan sonra sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 24. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Zaman Etkisi

4.8.3. Asit Orange 8 (AO 8) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Boyarmadde Konsantrasyonu Etkisi

Belirlenen en uygun değişkenler Asit Orange 8 (AO 8) boyarmaddesinin konsantrasyonu 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm olacak biçimde deneyler yapılmıştır. Boyarmadde konsantrasyon ile fotokatalitik dekolorizasyon arasındaki ilişki Şekil25’te verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde bütün konsantrasyon değerlerinde zaman arttıkça yüzde giderimin arttığı ancak 30ppm yüzde giderimin en çok olduğu saptanmıştır.



Şekil 25. AO 8 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

5. SONUÇ

Çalışmada manyetize nitelik taşıyan $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin sentezi için; monomer olarak N-VIM, çapraz bağlayıcı olarak EGDMA , başlatıcı olarak benzoil peroksit , gözenek yapıcı olarak toluen ve stabilizör olarak da PVA maddeleri kullanılmıştır. Sentez süreci süspansiyon polimerizasyon tekniği ile yapılmıştır.

Elemental analiz ve FTIR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak N-VIM monomerinin, $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin yapısında bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca XRD sonuçlarından TiO_2 ve Fe_3O_4 'ün polimerin yapısına katıldığı gözlenmiştir.

Sentezlenen $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerindeki N-VIM miktarının saptanması Elemental analiz (EAC) neticesinde elde edilen karbon %12.80, hidrojenin %1,89 ve azotun %0.38 oranında olduğu belirlenmiştir. EGDMA ve partikül üretirken içeriğindeki diğer maddelerde azot bulunmadığından analiz neticesinde saptanan azot partikülün yapısına katılmış olan N-VIM monomer maddesinden kaynaklanmış olduğu sonucuna varılmıştır.

Mikrokürelere manyetik nitelik sağlayan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerin yapısında olduğu ESR spektrumunun sonuçlara göre kanıtlanmıştır.

BET tekniği ile fotokatalitik nitelikteki $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin özgül yüzey alanları $76,36 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak saptanmıştır. Mikrokürelerin gözenek çaplarının $3,114 \text{ nm}$ aralıklarında olduğu toplam gözenek hacimlerinin ise $0,0861 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve saptanmıştır.

Fotokatalitik $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikroküreleri ile ilgili çalışmalarda, pH' ları 3.0 ile 9.0 arasında değişen deneylerde adsorpsiyon işlemi için en uygun pH'ın 3.0 olduğu saptanmıştır. Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi araştırılmış ve yapılan hesaplamalar sonucunda boya adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik model için yapılan hesaplamalar sonucunda regresyon katsayısı parçacık içi difüzyon modelleri ve yalancı

birinci derece için bulunan R^2 değerinden yüksek olduğu için boya adsorpsiyon işlemi yalancı ikinci mertebeden kinetik modele için daha uygunluk gösterdiği ortaya çıkmıştır. Hesaplamalar sonucunda $\ln KL - 1/T$ grafiğinin ΔH° ve ΔS° değerleri ile boya adsorpsiyon uygulamalarının ΔG° değerleri 4 °C, 25 °C, 45 °C ve 65 °C ki sıcaklıklarda elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre boya adsorpsiyon reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olduğu belirlenmiş ve istemli olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte ΔG° değeri azaldığı için adsorpsiyonun kendiliğinden oluşma isteğini arttırmasına neden olmaktadır. Pozitif ΔS° değerleri, ortamın düzensizliğinin adsorpsiyon işlemiyle değil, su moleküllerinin salınmasıyla arttığını doğrulamıştır.

Deneyisel uygulamalar sonucunda, yapıdaki $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin manyetik ve fotokatalitik niteliklerinden dolayı sulu çözelti ortamından boyanın gideriminde yüksek performansa sahip oldukları saptanmıştır. Bununla birlikte adsorplanan boyarmaddeyi çözelti ortamından kolayca ayrılmasını sağlayacak manyetik niteliklerde olması tekstil atık suların arıtılmasında yarar sağladığı görülmektedir.

Asit Orange 8 (AO 8) boyasının fotokatalitik yapıdaki $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin adsorpsiyonu ve fotokatalitik olarak renk giderimini etkileyen faktörler izlenerek en uygun koşullar saptanmıştır. AO 8'in adsorpsiyonu asidik ve pH'ın 3 olduğu ortamda % 99 oranında olduğu gözlenmiştir ve adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon denkleminde uygunluğu hesaplamalar sonucunda belirlenmiştir.

UV-A ışığı altında Asit Orange 8(AO 8) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonu 300. dakikadan sonra sabit olduğu ve dekolorizasyonun % 100 olduğu görülmektedir. Dekolorizasyon tepkimesinin k hız sabiti başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır.

Hesaplamalar sonucunda boya absorpsiyonu ve renk giderme reaksiyonlarının hız sabitleri belirlenmiş ve sonuç olarak reaksiyon kinetiğinin görünen ikinci dereceden hız modeli ile uyumlu bulunmuştur.

Sentezlenmiş olan fotokatalitik özellikteki $[\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-poli(EGDMA-N-VIM)}]$ mikrokürelerinin adsorpsiyonu ve fotokatalitik renk giderim nitelikleri araştırıldığında, çevreye salınan asidik boyarmaddeleri gidermede kısa sürede etkili olduğu bununla birlikte manyetik özelliği sayesinde çözelti ortamından hızlı bir şekilde ayrılabilmesi zamandan da tasarruf sağladığı yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır.



KAYNAKLAR

- Akgün, T. (1999). Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atık sularında Renklerin Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,.
- Akın C. (2015). Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akkovalı, G. (1993). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Polimer , Ders Notları. Ankara.
- Akkurt, S. (1991). Plastik Malzeme Bilgisi. İstanbul: Birsen Kitabevi.
- Akman, M. (1987). İstanbul Teknik Üniversitesi Yapı Malzemeleri, Ders Notları. İstanbul.
- Aladağlı V. (2014). Kaliksarenler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bazı Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Konya: Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ANONİM. (1998). *Advanced Photochemical Oxidation Process "Handbook*. Washington, DC: US. EPA.
- Atalay N. (2007). Ni(II) İyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu,. *Yüksek Lisans Tezi*,. Kırıkkale: Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ateş, E. (1994). Epoksi polimer betonun makine yapı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. *Doktora tezi*. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Başer, İ. İ. (1990). Boyarmadde Kimyası,. *Yayın*, 47-126. İstanbul: Marmara Teknik Eğitim Fk. Tekstil Eğitimi Bölümü.
- Berkan P. (2010). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Beşergil, B. (2016). Kompozitler. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Blake DM, M. P. (1999). Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*. 28(1): 1-50.
- Bolton, J. (2001). Photosciences Inc. *Ultraviolet Applications Handbook*, 40. Edmonton, Canada.
- Bouricas, K. S. (2005). Adsorption of Acid Orange 7 on Surface of Titanium Dioxide. *American Chemical Society*, 9222-3230.
- Budnyak, M. M. (2020). Chitosan deposited onto fumed silica surface as sustainable hybrid biosorbent for acid orange 8/ dye capture: effect of temperature in adsorption equilibrium and kinetics. *Journal article*, 124. The Journal Of Physical Chemistry.

- Bueche, F. (1962). Physical Properties of Polymers. 345-354. New York ,USA: Interscience.
- Chang, Y. (2004). Supported TiO₂ Photocatalysts Synthesis and Some Applications to Water Purification. *Master of Science*. University of Calgary, Department of Chemistry.
- Chen, H. (2009). *Journal of Hazardous Materials*, 163:973-981.
- Cheng W.P., G. W. (2016). Li, Phenol Adsorption Equilibrium and Kinetics on Zeolite X/activated Carbon Composite. *Article in the Journal*, 62: 192–198. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.
- Dada AO., O. A. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn⁺² Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. 2278-5736,38-45. IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC).
- Demirbel E. (2011). Manyetik Poli (Divinil Benzen-N-Vinil İmidazol) [mPoli(DVB-VIM)] Mikrokürelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonları Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Bursa: Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Doğanay M. (2013). Kağıt Atıksularının Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eckenfelder, W. J. (1989). *Industrial Wastewater Pollution Control* (Second Edition b.). New York: Mc-Graw Hill.
- Farhataziz, A. R. (1977). Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. *Yayın*, 59. USA Natl. Bur. Stand: www.semanticscholar.org/author/A.-Ross.
- Fujishima, A. H. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*,. 238 : 37-38. Journal of Nature.
- Gezergen Asma, S. (1998). Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması . *Yüksek Lisans Tezi*. Gebze/ Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği.
- Gonzalez, M. L. (2010). Application of Taguchi L16 orthogonal array for optimizing the removal of Acid Orange 8 using carbon with low specific surface area. *Journal Article*, 55-61. Elsevier.
- Gözübüyük Ö. (2012). Oltu Taşı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kurşun, Bakır ve Nikel Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hender B. (2018). Poli(Etilen Glikol Dimetakrilat-N-Vinil İmidazol) [Poli(EGDMAVIM)] Kürelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hoigne, J. H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. 17: 185–194.

Ibanez JA, L. M. (2003). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* comparative study with other Gram(-) bacteria. *Journal articles*, 157: 81-85,. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*.

Kara A., T. N. (2019, Ocak 1). Synthesis and Characterization of Polymer Microspheres and Its Application for Phenol Adsorption, Desalination and Water Treatment. s. 159: 290-303.

Kayacan S. (2007). Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kayman E. (2009). Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kikuchi Y, S. K. (1997). Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for effect. 106:51-56,. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.

Legrini, O. E. (1993). Photochemical processes for water treatment. 93: 671-698. *Chem Rev*.

LI, Q. (2007). Doped Titanium Oxide Photocatalysts. *Doctora Thesis*. ABD/ Illinois: University of Illinois Materials Science and Engineering.

Loraine, G. v. (1992). *Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis*. Chelsea, Michigan, USA: 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers.

M., E. (2013). Erzincan Ve Ordu Bentonitleri Yüzeyine Katyonik Boyarmadde Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. Erzincan: Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Mahmoodia, N. A. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oksidation in the presence of hydrogenperoxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. 112:191-196. *Chemical Engineering Journal*.

Makowski A, W. W. (2001). Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganism. 25(1): 19-25. *Current Topics in Biophysics*.

Matthews, R. (1993). Photocatalysis in Water Purification. Problem and Prospects in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. *Journal Article*, 121-138. Elsevier Science Publishers.

Mert, H. (2006). TiO₂'nin Fotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması, Askorbik Asit İle Modifiye Edilen TiO₂'nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ollis, D. (1998). Photocatalysis and Environment Trends and Applications. *Kluwer Academic, Dordrecht.*, 663. In Schiavello M (Editor).

- Orbak İ. (2009). Aktif Karbon İle Çevre Kirleticilerinin Bazı Unsurların Kirlenmesi. *Doktora Tezi*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özcan, Y. (1984). Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği,. *Yayın*, 214: 316-317. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- Özcan, Y. V. (1978). Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği. *Yayın(2557)*, 371-376. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- Özel, Ş. (2019). Fotokatalitik ,manyetik poli etilen glikol dimetil akrilat-vinil fosfonik asit küre formunda polimerlerin sentezi,karakterizasyonu ve reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorbsiyon-desorbsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon parametrelerinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Bursa: Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü.
- Peredo-Mancilla D., D. H. (2016). Adsorption of Phenol Molecules by Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Surfactants Deposited on Solid Surfaces. *A Computer Simulation Study*, 65:108-112. Journal of Molecular Graphics and Modelling. Journal of Molecular Graphics and Modelling. adresinden alındı
- R.H., K. (2011). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Ni(II)'nin Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Saçak, M. (2012). *Polimer Teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Seçkin, T. (2015). *Polimer Kimyası*. İstanbul: Seçkin Yayıncılık.
- Selçuk, M. (2011). Modifiye Fotokatalizörlerin Sentezi, Tanımlanması ve Fotokatalitik Hidrojen Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Serindağ, O. H. (2001). “Tekstil Kimyası. *Çukurova Üniversitesi. Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü*, 126-142. Adana: Nobel Kitabevi.
- Skoric, M. (2016). Chitosan-based microparticles for immobilization of TiO₂ nanoparticles and their application for photodegradation of textile dyes. *European Polymer Journal*, 82:57-70.
- Somasundaram, S. (2006). Novel Approaches to Photoassisted Deposition of Semiconductors and Nanocomposite Materials, Doctor of Philosophy. *Doctora Thesis*. Texas: The University of Texas at Arlington.
- Sönmezay A. (2011). Mangan Oksit Mineralleri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. Gebze/Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sülkü A.S. (2012). Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Şahan A. (2007). Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Şahin, F. (2009). Nano TiO₂ Sentezi ve Uygulaması. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Şam, E. D. (2007). Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri,. *Doktora Tezi*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tok S. (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Torpil, M. (2022). Manyetik poli(etilen glikol dimetilakrilat n-izopropilakrilamid)partiküllerinin sitikolin adsorbsiyonunun araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*. Bursa: Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü.

Tunç, S. (2013). Monitoring the Decolorization of Acid Orange 8 and Red 44 from Aqueous Solution Using Fenton's Reagentsby Online Spectrophotometric Methot: effect of Operation Parameters and Kinetic Study. 52,4,1414-1425. American Chemical Society.

Xiaobo, C. (2005). Synthesis and Investigation of Novel Nanomaterials For Improved Photocatalysis,. *Doctoral Thesis*. Cleveland Ohio: Case Western Reserve University, Department of Chemistry.