

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ VE $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$
MAGNETİK NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR
MADDE GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

SERDAR KUZUCUK

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

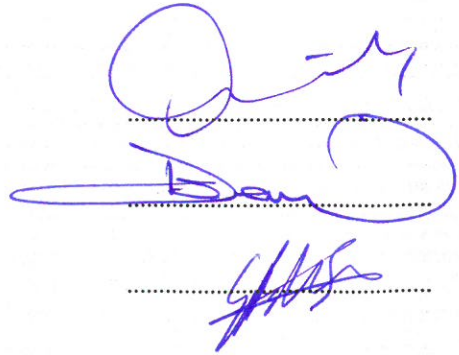
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ VE $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$
MAGNETİK NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN
GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI

SERDAR KUZUCUK

Prof.Dr. Nalan TEKİN
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Sibel ZOR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Beyhan ERDEM
Jüri Üyesi, Uludağ Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 05.07.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmam sırasında bana her zaman bilgi ve tecrübeleriyle destek olan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nalan Tekin'e çok teşekkür ederim.

Beni bugüne kadar büyüten hayatımın her alanında her zaman maddi ve manevi destek olan babam Nihat Kuzucuk'a ve annem Fatma Kuzucuk'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşım Burak Hender'e teşekkür bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan ve varlığıyla bana güç veren değerli Esra Çakmak'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran – 2018

Serdar KUZUCUK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Çevre Kirliliği.....	3
1.2. Atık Sular	3
1.2.1. Tekstil atık suların zararları ve etkileri.....	3
1.2.2. Atık su arıtmada hedefler	4
1.2.3. Tekstil atık suların arıtımı	4
1.2.3.1. Fiziksel yöntemler	4
1.2.3.2. Kimyasal yöntemler	4
1.2.3.3. Biyolojik yöntemler	4
1.3. Boya ve Boyar Maddeler	5
1.3.1. Boyar maddeler	5
1.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması	5
1.3.3. Katyonik boyar maddeler ve Basic Yellow 28.....	6
1.4. Adsorpsiyon	7
1.4.1. Fiziksel adsorpsiyon	7
1.4.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	8
1.4.3. İyonik (değişim) adsorpsiyon	8
1.4.4. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler.....	9
1.4.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler	9
1.4.6. Adsorpsiyon dengesi ve izotermiler	10
1.4.7. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri.....	11
1.4.7.1. Langmuir izotermi.....	11
1.4.7.2. Freundlich izotermi	12
1.4.8. Adsorpsiyon kinetiği.....	13
1.4.8.1. Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik modeli.....	13
1.4.8.2. Pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik modeli	14
1.4.8.3. Parçacık içi difüzyon	14
1.4.9. Adsorpsiyon termodinamiği	15
1.5. Elektriksel Çift Tabaka	16
1.5.1. Potansiyel tayin eden iyonlar	16
1.5.2. Sıfır yük noktası	16
1.5.3. Zeta potansiyeli ve önemi.....	17
1.6. Nanoteknoloji ve Tarihi	17
1.6.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	17

1.6.2. Nanoteknolojinin önemi	18
1.6.3. Nano parçacıklar	18
1.6.4. Nano parçacıkların önemi	19
1.6.5. Magnetik nano parçacıklar	19
1.6.6. Magnetik nano parçacıkların üretim yöntemleri.....	20
1.7. Literatür Özeti	20
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	24
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	24
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar	24
2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar	24
2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Magnetik Nano Parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu.....	25
2.2.1. Fe_3O_4 magnetik nano parçacıklarının sentezi.....	25
2.2.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetik nano parçacıklarının sentezi	25
2.2.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nano parçacıklarının sentezi	25
2.2.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıklarının sentezi.....	26
2.2.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nano parçacıklarının sentezi	26
2.3. Adsorpsiyon Deneyleri	27
2.3.1. Standart çözelti hazırlanması	27
2.4. Tayin Yöntemi	27
2.4.1. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği	27
2.5. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi	28
2.6. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisini İncelenmesi	28
2.7. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisinin İncelenmesi.....	29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ Magnetik Nano Parçacıklarının Karakterizasyonu.....	30
3.1.1. FTIR analizi.....	30
3.1.2. SEM ve TEM analizi.....	32
3.1.3. TGA/DTA analizi.....	33
3.1.4. Zeta-potansiyeli analizi	34
3.1.5. XRD analizi.....	35
3.1.6. BET analizi.....	36
3.1.7. VSM analizi.....	36
3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ Magnetik Nano Parçacıklarının Basic Yellow Adsorpsiyonu.....	37
3.2.1. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi.....	37
3.2.2. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	38
3.2.3. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	39
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği	40
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	46
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	49
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
4.1. Sonuçlar	52
4.2. Öneriler.....	54
KAYNAKLAR	55

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	60
ÖZGEÇMİŞ	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Basic Yellow 28'in yapısal formülü	6
Şekil 1.2.	Elektriksel çift tabaka ve özellikleri	16
Şekil 1.3.	Fe ₃ O ₄ magnetik nano parçacıkların üretim basamakları	20
Şekil 2.1.	Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği	28
Şekil 3.1.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının FTIR spektrumu	31
Şekil 3.2.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının 400 nm büyütme için SEM görüntüleri (c) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (d) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının 50 nm büyütme için TEM görüntüleri	32
Şekil 3.3.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının TGA/DTA eğrileri	33
Şekil 3.4.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının zeta potansiyel eğrileri	34
Şekil 3.5.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının XRD desenleri	35
Şekil 3.6.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıklarının VSM eğrileri	36
Şekil 3.7.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi	38
Şekil 3.8.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	39
Şekil 3.9.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	40
Şekil 3.10.	(a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ ve (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna 25°C temas süresinin etkisi pH	41
Şekil 3.11.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu a)25°C b)35 °C c)45 °C d)55 °C 'deki yalancı ikinci derece kinetik grafikleri	43
Şekil 3.12.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu a)25°C b)35 °C c)45 °C d)55 °C 'deki yalancı ikinci derece kinetik grafikleri	43
Şekil 3.13.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu a)25°C b)35 °C c)45 °C d)55 °C 'deki parçacık içi difüzyon kinetik grafikleri	45
Şekil 3.14.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu a)25°C b)35 °C c)45 °C d)55 °C 'deki parçacık içi difüzyon kinetik grafikleri	45

Şekil 3.15.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu a)25°C b)35 °C c)45 °C d)55 °C 'deki Langmuir izoterm grafiği.....	48
Şekil 3.16.	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu a)25°C b)35 °C c)45 °C d)55 °C 'deki Langmuir izoterm grafiği.....	48
Şekil 3.17.	(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyona sıcaklık etkisi	50

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Basic Yellow 28'in fiziksel özellikleri	6
Tablo 2.1.	Deneylerde kullanılan kimyasallar	24
Tablo 2.2.	Deneylerde kullanılan cihazlar	24
Tablo 3.1.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonun kinetik parametreleri.....	42
Tablo 3.2.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH magnetik nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonun kinetik parametreleri.....	42
Tablo 3.3.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	47
Tablo 3.4.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	47
Tablo 3.5.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C elde edilen ΔG° değerleri	51
Tablo 3.6.	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH nanoparçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C elde edilen ΔG° değerleri	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

q_t	: Adsorbanı adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g, mol/g)
m	: Adsorbentin ağırlığı, (g)
C_o	: Adsorplanan maddenin (adsorbat) başlangıç derişimi, (mg/L, mol/L)
C_e	: Denge anındaki adsorbatın, (adsorplanmadan) kalan derişimi, (mg/L, mol/L)
K'	: Adsorpsiyon denge sabiti
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi, (sabit)
V	: Çözelti hacmi, (L)
ΔS°	: Entropi değişimi, (kJ/mol K)
ΔH°	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
n	: Enerji ile ilgili Freundlich sabiti
K_F	: Freundlich Eşitliği'ndeki adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
R	: Gaz sabiti, (8,314 J/mol K)
q_t	: Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
pH_{iep}	: İzoelektronik nokta
R^2	: Korelasyon katsayısı
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
T	: Mutlak sıcaklık, (K)
ΔG°	: Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
k_1	: Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti
t	: Zaman, (dk)

Kısaltmalar

BET	: Branauer-Emmet-Teller
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analizi
$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$	: Amino Fonksiyonel Silisyum Dioksit Kaplı Demir Oksit Nanoparçacıkları
$Fe_3O_4@SiO_2-SH$	: Tiyol Fonksiyonel Silisyum Dioksit Kaplı Demir Oksit Nanoparçacıkları

UV-Vis : Ultraviolet-visible Spectroscopy (Ultraviyole Görünür
Bölge Spektroskopisi)
XRD : X-Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)

Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ VE Fe₃O₄@SiO₂-SH MAGNETİK NANO PARÇACIKLARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada amino- ve tiyol-fonksiyonel magnetik nano-adsorbanlar, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH, hazırlandı ve magnetik nano-parçacıkların çekirdek-kabuk yapıları XRD, FTIR, SEM ve TEM ve TGA/DTA analizleri ile karakterize edildi. Ayrıca yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları da ölçüldü. Basic Yellow 28 giderimi için Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH'nin adsorpsiyon davranışları pH, temas süresi, sıcaklık ve çözeltilerin başlangıç derişimleri gibi farklı deneysel şartlarda araştırıldı. Magnetik nano-parçacıklar üzerine boyanın adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uyduğu ve yalancı-ikinci-derece kinetiği izlediği bulundu. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH üzerine Basic Yellow 28'in Langmuir izoterminden belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri doğal çözelti pH'sı ve 298 K'de sırası ile 45,87 ve 45,57 mg/g olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar bazik şartlar altında Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH üzerine Basic Yellow 28'in adsorpsiyonunun pH arttıkça pozitif yüklü boya katyonları ile negatif yüklü adsorban yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim sebebi ile etkili bir şekilde arttığını gösterdi. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH için adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) 298 K'de sırasıyla -44,655 ve -37,794 kJ/mol olarak bulundu. ΔG° 'ın negatif değerleri magnetik nano-parçacıklar üzerine boyanın adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Sonuçlar sentezlenen magnetik nano-parçacıkların sulu çözeltilerden Basic Yellow 28'in giderimi için etkili adsorbentler olarak kullanılabileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Basic Yellow 28, Magnetik Adsorbent, Magnetik Silika.

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ AND $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ MAGNETIC NANO-PARTICLES AND APPLICATION FOR REMOVAL OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

In this study, the amino- and thiol-functionalized magnetic nano-adsorbents, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$, were prepared and the core-shell structures of the magnetic nano-particles were characterized by XRD, FTIR, SEM, TEM and TGA/DTA analysis. Surface area, pore volume and pore diameter were also measured. The adsorption behaviors of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ for removal of Basic Yellow 28 were investigated at different experimental conditions including pH, contact time, temperature and initial concentrations of the solutions. It was found that adsorption of the dye on the magnetic nano-particles fitted to Langmuir adsorption model and followed the pseudo-second-order kinetics. The maximum adsorption capacity of Basic Yellow 28 on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ determined by the Langmuir isotherm are 45,87 and 45,57 mg/g at natural solution pH and 298 K, respectively. The results showed that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ exhibited efficient adsorption for Basic Yellow 28 under basic conditions. According to the results, the adsorption of Basic Yellow 28 onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ at basic conditions increased with increasing pH due to electrostatic attraction between the positively charged dye cations and negatively charged adsorbents surface. The values of Gibbs free energy of adsorption (ΔG°) were found to be -44,655 and -37,794 kJ/mol at 298 K for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$, respectively. These negative values of ΔG° indicated adsorption of the dye on the magnetic nano-particles is spontaneous process. The results showed that the synthesized magnetic nano-particles can be used as the effective adsorbents for the removal of Basic Yellow 28 from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Basic Yellow, Magnetic Adsorbent, Magnetic Silica.

GİRİŞ

Her geçen gün artan ve yenilenen endüstri sanayisi insan hayatını kolaylaştırmanın yanı sıra, insan ve canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Bunların başında gelen ve fabrikalarda birçok aşamada kullanım alanı olan kimyasal boyar maddeler dünyamızdaki temiz su kaynaklarının kirlenmesine sebep olmaktadır. Artan su kirliliği canlı yaşamı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Atık sulardaki boyar maddeler ışık geçirgenliğini azaltır ve burada yaşayan canlıların fotosentez olaylarını olumsuz yönde etkiler [1]. Bu yüzden sularda meydana gelen boya kirliliğinin minimuma indirilmesi gerekir.

Bu nedenle literatürde boyar maddelerin atıksulardan giderimi için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan yöntemlerden bazıları; adsorpsiyon, biyolojik arıtım, yüzdürme, membran filtrasyonu, kimyasal çöktürme ve sıvı-sıvı ekstrasyonudur [2,3].

Bu yöntemlerden adsorpsiyon, kararlı olan kirleticilerin giderilmesinde oldukça yüksek giderim verimine sahip olup, işlemde kullanılan adsorbanın yüzey alanı, pH, temas süresi, sıcaklık gibi faktörlerin etkisindedir [4]. Adsorpsiyon, esnek işlem koşullarına sahip olması, etkili ve ucuz bir giderim yöntemi olması, doğal adsorban malzemelerin kullanımına imkan vermesi ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle tercih edilmektedir [5].

Günümüzde nanoteknoloji hem gündelik hayatta hem de endüstride yer edinmiştir. Nano malzemeler kullanılarak atık üretimi ve çevre kirliliği azaltılmaktadır. Nano yapıların yüzey alanlarının büyük olması, basit, hızlı ve kolay bağlanabilmesi, verimli ve adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması en önemli avantajlarından bir kaçıdır [6].

Atık suların arıtılmasında magnetik özellikli nanoparçacıkların adsorban olarak kullanılması son zamanlarda tercih edilen yöntemlerdendir. Tanecik boyutu 50 nm altında olan bu adsorbanlar sulu çözeltilerde adsorplama özellikleri, büyük yüzey

alanları ve magnetik özelliklerinden dolayı yüksek adsorpsiyon verimine sahiptir. Bu çalışmada; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nanoparçacıkları sentezlenerek Basic Yellow 28 boyar maddesinin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanıldı.

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nanoparçacıklarının karakterizasyonu için farklı analiz yöntemleri kullanıldı. Seçilen sıcaklık, pH ve adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorplanan boyar madde miktarına olan etkileri çalışıldı. Elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon izoterm parametreleri belirlendi.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Çevre Kirliliği

Kirlenme, nüfusun artmasıyla birlikte insanların ihtiyaçlarını gidermek için ekosistemin sahip olduğu doğal yapının bozulmasıdır. Özellikle endüstrilerin ve insanların yoğun olduğu yerlerde çevre kirliliğine daha sık rastlanmaktadır. Çevre kirliliği, ekosistemin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin insan faktörüyle ortaya çıkan ve istenmeyen değişimleridir [7]. Çevre kirliliği, sadece insanlar için tehdit oluşturmakla kalmayıp; hayvan toplulukları ve bitki örtüsünün de zarar görmesine ve hatta yok olmasına sebep olmaktadır. Çevre kirliliğini hava kirliliği, toprak kirliliği ve su kirliliği olarak sınıflandırabiliriz.

1.2. Atık Sular

Su kaynaklarının doğrudan veya dolaylı yoldan fiziksel, kimyasal, radyoaktif ve ekolojik faktörlerin etkisinde kalarak sahip olduğu özelliklerin olumsuz yönde etkilenmesiyle atık sular oluşur. Özellikle tekstil atıksularının içerdikleri boyar maddeler nedeniyle arıtılması güçtür. Tekstil sektöründe temizleme ve boyama sırasında çok fazla su kullanılmaktadır. Bunun sonucunda aşırı miktarda boya içeren atık suların temizlenmesi, bu boyaların çevresel açıdan toksik olup, pek çoğunun da kanserojen olması sebebi ile oldukça önemlidir [8].

1.2.1. Tekstil atık suların zararları ve etkileri

Tekstil endüstrisi atık sularında yer alan boyar maddeler renk kirliliğinin yanı sıra ışık geçirgenliğini azalttığı için sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engeller [1]. Boyaların bir kısmı sadece suyun renginin değişmesine, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olan toksik maddelerdir.

1.2.2. Atık su arıtmada hedefler

Arıtmada temel amaç, atık suyun ekolojik dengeye ve insan sağığına etkilerinin en aza indirgenmesidir. Atık su arıtımında izlenen temel yöntemler:

- Katı maddelerin uzaklaştırılması
- Zehirli bileşiklerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
- Tepkimeye girebilecek organik maddelerin uzaklaştırılması
- Alıcı ortama bağılı maddelerin uzaklaştırılması

ile sağılanabilir.

1.2.3. Tekstil atık sularının arıtımı

Katyonik aktif maddelerin boyar madde üretiminde kullanılması ve boyar maddelerin de tekstil endüstrisinde kullanılması canlı yaşamına büyük zarar vermektedir. Bu yüzden tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için kullanılan farklı yöntemler aşağıda verilmiştir.

1.2.3.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel yöntemler arasında genellikle adsorpsiyon yöntemi boyar maddelerin tekstil atıksularından arıtımında kolay uygulanabilir olması, ekonomik olması, etkili olması ve doğal adsorbanların kullanılması gibi olumlu faktörlerinden dolayı en çok tercih edilen yöntemlerdendir.

1.2.3.2. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemlerde kullanılan maddeler ve miktarlarının, atık suyun kalitesinde meydana gelen değışiklerle uyumlu olması bu yöntemlerin avantajlarındanır.

1.2.3.3. Biyolojik yöntemler

Kimyasal ve fiziksel yöntemlerle tekstil atık sularının arıtma işlemleri yüksek maaliyet gerektirdiğinden, alternatif yöntemlerden biri olan biyolojik yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemin avantajları maliyetin daha uygun olması, çevreye zararlı ürünler oluşturmaması ve arıtma işlemleri sırasında daha az çamur üretmesidir.

1.3. Boya ve Boyar Maddeler

1.3.1. Boyar maddeler

Boya, uygulandığı yüzeye renk görünümü kazandıran ve dış etkilere koruyan maddelerdir. Boyar maddeler ise ışıkla etkileşerek konjuge yapılarından dolayı renk izlenimi verebilmektedir.

1.3.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlük özelliklerine, boyama ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır.

Çözünürlük özelliklerine göre;

- Suda çözünen boyar maddeler
- Suda çözünmeyen boyar maddeler
- Substratta çözünen boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre;

- Azoik
- Nitrozo ve Nitro
- Polimetin
- Aril Metin

Boyama özelliklerine göre;

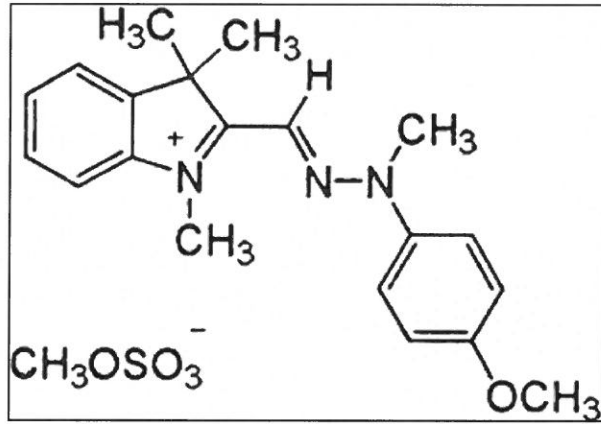
- Reaktif
- Direk
- Asit
- Bazik (Katyonik)
- Sülfür
- Küp
- Mordan
- Metal & Kompleks
- Dispers Boyar

- Anilin Siyahı
- Pigment

1.3.3. Katyonik boyar maddeler ve Basic Yellow 28

Katyonik boyar maddeler, bileşiminde pozitif (+) yük bulunduran boyar maddelerdir. Bileşiminde çoğunlukla amonyum iyonu bulunur. Hidrojen tutan negatif yapı bulunduran liflere tutunurlar.

Basic Yellow 28 suda çözünebilen katyonik bir boyadır ve yapısal formülü Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Basic Yellow 28’in yapısal formülü

Pamuk kumaşların boyanmasında genellikle kullanılan boyar madde Basic Yellow 28 endüstriyel kirleticilerdendir. Bu çalışmada kullanılan Basic Yellow 28’in bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Basic Yellow 28’in fiziksel özellikleri

Ticari Adı	Astrazon Gelb GLE
$\lambda_{\max}$ (nm)	438
Tip	Katyonik
Mol Kütlesi (g/mol)	433,52
Azo grup	1
Çözünürlük	90 ⁰ , 80 g/L; 60 ⁰ C, 60 g/L; 30 ⁰ C, 40 g/L
pH kararlılığı	3–10

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, moleküllerin çekme kuvvetlerinin etkisiyle temas ettikleri yüzeye tutunmasıdır [9,10]. Yani diğer bir ifadeyle, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorban yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir [11].

Adsorpsiyon olayında adsorplayan katıya adsorban (adsorbent); birikim gösteren maddeye adsorbat (adsorplanan madde) denir [12,13]. Ayrıca, adsorbatın çözelti ortamına tekrar geri verilerek, yüzey derişiminin azalması işlemine desorpsiyon denir.

Adsorpsiyon işleminde, serbest entalpi değişimi sıfırdan küçük (negatif) bir değerdedir. Bunun sebebi olayın sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleşmesidir. Aynı şekilde adsorpsiyon işlemlerinde, entropi değişimi de sıfırdan küçük (negatif) bir değerdedir. Bunun sebebi çözelti ortamında bulunan taneciklerin adsorban yüzeyine daha düzenli tutunmalarıdır.

Adsorplama özelliği fazla olan katı maddelerin başında kömür ve zeolitler, killer, farklı metaller, aktif karbon ve bazı bazik oksitler gelmektedir [14]. Adsorplama işleminin kinetiği ve adsorbe olan adsorbent değeri, adsorban maddenin yüzey özellikleriyle doğrudan ilgilidir.

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere 3 çeşittir. Bu adsorpsiyon çeşitleri birlikte oluşabildiği gibi ard arda da oluştukları için aralarında kesin bir ayırım söz konusu değildir [15,16].

1.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban yüzeyine, adsorbe edilen maddenin zayıf van der Waals etkileşimleriyle tutunmasıdır. Bu bağların adsorpsiyon enerjileri oldukça azdır. Fiziksel adsorpsiyonun özellikleri aşağıda verilmiştir [17];

- Elektrostatik etkileşim yoktur
- Adsorban olarak tüm katı maddeler kullanılır
- Adsorbat olarak sıvılar, çözünmüş katılar ve gazlar kullanılır
- Adsorban ile adsorbat etkileşimi zayıf van der Waals kuvvetleriyle sağlanır

- Adsorpsiyon tersinirdir
- Adsorplanan tanecikler katı yüzeyine tutunur ve hareket etme kabiliyetine sahiptir
- Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha düşüktür
- Aktivasyon enerjisi gerekmez
- Düşük sıcaklıkta bile istemlidir
- Adsorpsiyon çok tabakalıdır
- Adsorpsiyon hızı, artan sıcaklık ile ters orantılı olarak azalır

1.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban yüzeyine, adsorbe edilen maddeler kuvvetli kimyasal bağlar ile tutunurlar. Bu bağlar genellikle kovalent bağlardır. Bu şekilde gerçekleşen adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Adsorbat ile adsorban arasındaki kimyasal bağın uzunluğu, fiziksel adsorpsiyondaki zayıf bağların uzunluğuna göre daha kısadır. Kimyasal adsorpsiyonun özellikleri aşağıda verilmiştir [17];

- Elektrostatik etkileşim vardır
- Adsorban olarak bazı katı maddeler kullanılır
- Adsorbat olarak bazı kimyasallar ve çözünmüş katılar kullanılır
- Adsorban ile adsorbat etkileşimi kuvvetli kimyasal bağlarla sağlanır
- Adsorpsiyon tersinmezdir
- Adsorplanan tanecikler katı yüzeyine tutunur ve hareket etmez
- Adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür
- Aktivasyon enerjisi gereklidir
- Yüksek sıcaklıkta bile istemlidir
- Adsorpsiyon tek tabakalıdır
- Adsorpsiyon hızı, artan sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

1.4.3. İyonik (değişim) adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasında zıt elektrik yüklerinin birbirilerini çekmesi sonucu oluşan elektriksel çekim ile gerçekleşir.

1.4.4. Adsorpsiyon işleminin kullanıldığı yerler

Atık suların arıtımında genellikle tercih edilen adsorpsiyon yönteminin kullanım amaçları [18,19];

- Yüzey aktif maddelerin atık sulardan giderilmesi
- Tekstil atık sulardaki organik boyar maddelerin ve renk kirliliğinin giderilmesi
- İstenmeyen fiziksel kirlilik (tat, koku vb.) giderilmesi
- Toksik ve kanserojen zehirli maddelerin atık sulardan giderilmesi
- Atık sulardaki klorun giderilmesi
- Kimyasalların arıtılmadan tesislerden çıkarak alıcı sulara gitmesine engel olmak için üçüncül arıtmadır.

1.4.5. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimliliğine;

- Adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri,
 - Adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri,
 - Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın özellikleri,
- olmak üzere 3 faktör etki etmektedir.

Adsorpsiyon mekanizması adsorbatın, tanecik çapı, çözelti ortamındaki anyon ve katyon çözünürlük kapasitesi, polar veya apolar yapısı; adsorbanın ise yüzey özellikleri arasında olan gözenek yapısı ve yüzey alanı etkisindedir. Adsorbanın yüzey alanı arttıkça, adsorplanan madde miktarı artmaktadır [20].

- i) Karıştırma hızı: Adsorbat ile adsorban arasındaki çarpışma olasılığı karıştırma hızı ile doğru orantılıdır. Karıştırma hızı arttıkça, adsorpsiyon hızı artar. Karıştırma hızının aşılması durumunda aradaki bağlar zarar görür.
- ii) pH: Organik asitler düşük pH değerinde daha fazla adsorbe olurlar. Organik bazlar ise yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar [21].
- iii) Adsorbanın özelliği: Adsorbanın parçacıklı yapıya ve gözenekli dağılıma sahip olması istenir. Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesi artmaktadır [22].

iv) Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olarak gerçekleşen bir olaydır. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi azalır. Açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyon için yoğunlaşma ya da kristallenme enerjisi mertebesinde; kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde.

v) Adsorbat ve çözücü özellikleri: Polar özellikteki inorganik bileşikler genellikle az, apolar özellikteki maddeler ise daha fazla adsorbe edilir. Fakat kolay çözünebilen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olabilir ve zayıf çözülebilen birçok bileşik de zor adsorbe olabilir [23]. Bu nedenle suda çözünebilme durumu adsorpsiyon olayında farklı sonuçlar göstermektedir.

1.4.6. Adsorpsiyon dengesi ve izotermiler

Adsorpsiyon olayı bir denge işlemidir. Adsorpsiyon işleminin devamlılığı, sabit sıcaklıkta sıvı çözeltisinde kalan adsorbat miktarı ile katı yüzeye tutunan adsorbat miktarının dengeye ulaşmasına bağlıdır. Denge anında adsorpsiyon işlemi sona erer. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için, sabit sıcaklıkta dengede, sıvı çözeltiden adsorplanan madde miktarına karşı birim ağırlıkta yüzeye tutunan adsorban madde miktarı grafiğe geçirilir. Bu grafikler genellikle doğrusallıktan sapma gösterirler ve derişim değışimiyle elde edilen bu eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Sabit sıcaklıkta Eşitlik (1.1) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

Eşitlikte,

C_o , adsorbatın başlangıç derişimi (mg/L veya mol/L)

q_e , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g veya mol/g)

C_e , adsorbatın denge anındaki derişimi (mg/L veya mol/L)

m , adsorban ağırlığı (g)

V , çözelti hacmi (L)'dir.

Adsorpsiyon izotermi,

- Sabit sıcaklıkta çizilir.
- Kesikli veya sürekli olarak çalışmaktadır.
- Adsorbat ile adsorban etkileşiminin denge koşullarını gösterir.

- Yapılan çalışma sonuçları izoterm parametreleriyle hesaplanarak gerekli grafikler çizilir. Sonuçların doğrusal olduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95'ten büyük olduğu) bir veya birden fazla izoterm çeşitleri adsorpsiyon için en uygunları olmaktadır.

1.4.7. Adsorpsiyon izoterm eşitlikleri

Araştırmacılar çeşitli çalışmalar sonucunda aşağıda verilen birçok izoterm denklemi ortaya çıkarmışlardır [24];

1. Freundlich İzotermi
2. Langmuir İzotermi
3. Dubinin-Radushkevich İzotermi
4. BET İzotermi
5. Temkin İzotermi
6. Kiselev İzotermi
7. Harkins-Jura İzotermi
8. Redlich-Peterson İzotermi
9. Polonyi İzotermi
10. De Boer-Lippens İzotermi
11. Sylgin-Frumkin İzotermi

Bu denklemlerden genellikle en çok tercih edilenler Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermidir.

1.4.7.1. Langmuir izotermi

Bu izoterm, adsorban yüzeyine doymuş tek tabakalı adsorpsiyonun olduğunu açıklar [25]. Bu durum tüm adsorban yüzeyinin kaplandığını gösterir. Yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyinde olup herhangi bir etkileşimde bulunmazlar. Dolayısıyla tanecikler hareket etmezler. Yüzey mikroskobik düzeyde, mükemmellik derecesinde düzgün görünümlüdür.

Çözeltideki taneciklerin adsorpsiyonu ve adsorban maddelerin yüzeyden desorpsiyonu ile adsorpsiyon/desorpsiyon dengesi kurulur. Langmuir izoterm modeli, Eşitlik (1.2) ve (1.3) ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.2)$$

Langmuir denkleminin doğrusal şekli Eşitlik (1.3) ile ifade edilir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.3)$$

Eşitlikte,

q_m , adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi. (mg adsorbat/g adsorban)

C_e , adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)'dir.

K_L , sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağı, adsorban yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin birbirine olan yakınlıklarıyla alakalı Langmuir sabiti (L/mg veya L/mol)

q_e , birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (g/g)

Bu izoterm uyan bir adsorpsiyon işleminde C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiğı; eğimi $1/q_m$ ve kesimi $1/q_m K_L$ olan düz bir doğru verecektir [26-28].

1.4.7.2. Freundlich izotermi

Bu izoterm, çok tabakalı adsorpsiyonun yer aldığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklar. Freundlich izoterminde, başlangıçta adsorplanan madde derişimi zamanla artar; fakat bir müddet sonra adsorban yüzeyindeki adsorblayıcı bölgelerin adsorbat tarafından dolmasıyla adsorpsiyon hızı azalmaktadır [29]. Freundlich izotermi Eşitlik (1.4) ile ifade edilir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Eşitlikte,

q_e , birim adsorban ağırlığı başına adsorbat miktarı (g/g)

K_F , adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g)

n , enerji ile ilgili Freundlich sabiti

C_e , adsorbatın çözeltideki kalan derişimi (mg/L)'dir.

Freundlich izotermi için doğrusal denklem Eşitlik (1.5) ile ifade edilir;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Freundlich izoterminde $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğı çizildiğinde, eğim $1/n$ ve kesim de $\ln K_F$ değerlerini verir.

1.4.8. Adsorpsiyon kinetiğı

Bir kimyasal mekanizmanın açıklanabilmesi için deneysel verilerinin yorumlanabilmesi gereklidir. Deneysel verileri yorumlamak için adsorpsiyon kinetiğinin hız belirleyici basamağı bulunmalıdır. Adsorpsiyon kinetiğinin elde edilmesiyle etkin adsorplanan madde ile adsorban arasındaki temas süresi bulunur.

Çözeltideki adsorban maddenin adsorbatı adsorplaması bir kaç farklı işlem ile oluşabilir [30]:

1. Adsorbanı kaplayan bir film tabakasına, gaz veya sıvı fazla bulunan maddenin hareketi söz konudur. Bu basamakta, adsorpsiyon işleminde karıştırma yani hareketlilik çoğı zaman ihmal edilir.
2. Adsorbatın film tabakasına ulaşmasıyla, adsorban gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbanın gözenek boşluklarında tanecik içi difüzyon gerçekleştiren adsorbatın hareketiyle adsorpsiyonun meydana geleceğı yüzeylere difüzyonu.
4. Sorpsiyon, adsorban gözenek yüzeyine adsorbatın tutunması.

Adsorbanın tutunduğı kısım durgun ise hızı 1. basamak belirler; hareketliyse, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve bu durum adsorpsiyon hızını artırır. Bu nedenle 4. basamak çok hızlı olur ve hızı ölçülemez. 1. basamakta iyi bir karıştırma söz konusu olduğundan adsorpsiyon hızı için 2. ve 3. basamak belirleyicidir. Adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında 2. basamak, işlemin daha ileriki zamanlarında ise 3. basamak gerçekleştiğı için adsorpsiyon hızını en çok etkileyen basamak 3. basamaktır.

1.4.8.1. Yalancı (pseudo)–birinci–derece kinetik modeli

Lagergren'in yalancı–birinci–derece kinetik modeli Eşitlik (1.6)'da verilmiştir [31];

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.6)$$

Eşitlikte,

k_1 , yalancı–birinci–derece kinetik adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

t , zaman (dk)

q_e , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)’dir.

$\ln(q_e - q_t)$ ‘ye karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $\ln q_e$ değerini; eğim ise k_1 değerini verir.

1.4.8.2. Yalancı (pseudo)–ikinci–derece kinetik modeli

Yalancı–ikinci–derece kinetik modeli Eşitlik (1.7) ile ifade edilmektedir [32];

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.7)$$

Eşitlikte,

k_2 , yalancı–ikinci–derece hız sabiti ((g/mg)/dk)

q_e , dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)’dir.

t/q_t ’ye karşı t grafiğe geçirildiğinde kesim noktası $1/k_2 \cdot q_e^2$ ’yi; eğim ise $1/q_e$ değerini vermektedir.

1.4.8.3. Parçacık–içi difüzyon modeli

Difüzyon olayının yalancı–birinci–derece ve yalancı–ikinci–derece kinetik modelleriyle açıklanamadığı durumlarda, parçacık–içi difüzyon modelinden yararlanılır. Bu işlemde, difüzyonun yürütücü kuvveti adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Yürütücü kuvvet ile çözeltinin adsorbat derişimi doğru orantılı olarak değişir. Bu faktörlerin artması ile difüzyon artar. Parçacık–içi difüzyon modeli Eşitlik (1.8) ile ifade edilmektedir;

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Eşitlikte,

q_t , herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C , ekstrapolasyon değeri ve sınır tabaka hakkında bilgi veren sabit

K_{dif} , parçacık içi difüzyon hız sabiti ((mg/g)/dk^{1/2})'dir.

Bu model için q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğe geçirildiğinde eğim k_{dif} değerini; y ekseninde kesim noktası C değerini veren düz bir doğru olmaktadır.

1.4.9. Adsorpsiyon termodinamiği

"Thermo" anlamı ısı ve "Dynamic" anlamı güç olan bu sözcüklerinden türetilmiş olan termodinamik kelimesi, ısı değişimi anlamını taşır. Doğadaki bütün değişimler enerji değişimi ile gerçekleşir. Gerçekleşen her türlü kimyasal reaksiyon anında ve hareket esnasında enerji yayılması, enerji absorpsiyonu ve enerji dönüşümü söz konusudur.

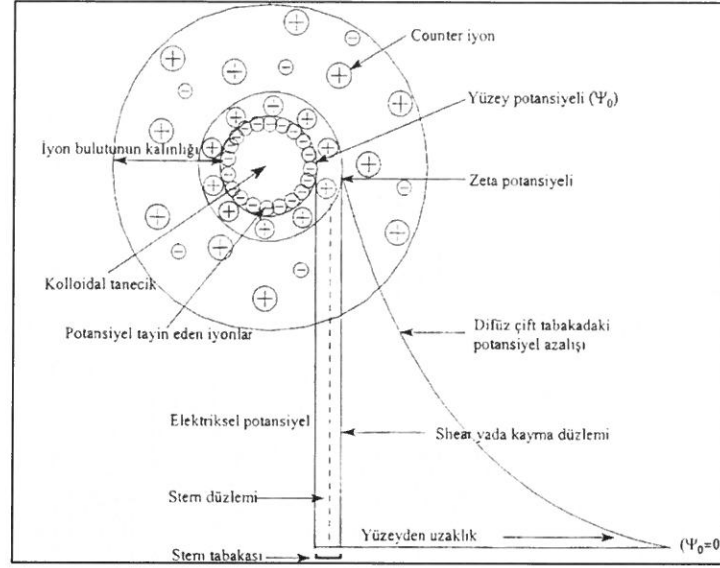
Adsorpsiyon termodinamiğinin hesaplanması, adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) ve denge sabiti (K_d) ile bulunur. Adsorpsiyon sabit basınç ve sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşen bir işlemdir ve ΔG^0 (serbest enerji değişimi) negatif işaretlidir. ΔH^0 'ın değerinin sıfırdan küçük (negatif) olduğu durumlar adsorpsiyonun ekzotermik, sıfırdan büyük (pozitif) olduğu durumlar endotermik olduğunu gösterir. ΔS^0 'ın sıfırdan büyük (pozitif) olduğu sonuçlar katı/çözelti etkileşiminde entrapinin yüksekliğini göstermektedir. ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini bulmak için kullanılan van't Hoff denklemi Eşitlik (1.9) ile ifade edilmektedir;

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.9)$$

$1/T$ değerine karşı $\ln K_L$ grafiğe geçirildiğinde eğim ΔH^0 'ı ve y ekseninde kesim noktası ΔS^0 'ı vermektedir. Her bir sıcaklık için ΔG^0 değerini belirlemek için Eşitlik (1.10) eşitliği kullanılır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (1.10)$$

1.5. Elektriksel Çift Tabaka



Şekil 1.2. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri [33]

Çözeltideki zıt yüklü iyonlar ile taneciğin yükü eş değer miktarlarda dengelenir. Bu zıt yüklü iyonların difüzyon bulutu taneciklerin etrafında toplanırlar ve tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonlarla difüzlenererek kaplanması sonucu oluşan bu yüzeye elektriksel çift tabaka adı verilir. Bu tabaka çözelti ile temas eden kolloidal taneciklerin ve diğer taneciklerin davranışlarının yanı sıra bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklamaktadır. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri Şekil 1.2’de verilmektedir [33-36].

1.5.1. Potansiyel tayin eden iyonlar

Potansiyel tayin eden iyonlar; yüzey elektrik yükünü belirleyen ve değiştiren iyonlardır [35,37]. Bu tanecikler proton ve hidroksit iyonları, mineral üzerindeki tutucu özellikte ve ligantlar ile kolaylıkla kompleks oluşturan taneciklerdir [35].

1.5.2. Sıfır yük noktası

Sıfır yük noktası, aynı derişimdeki elektrolit çözeltisinin pH değerleri ve yüzey yükü değerlerinin birbiriyle kesişim noktasına denir. Yüzey yükü, destekleyici elektrolit derişiminde sadece bu noktada bağımsızdır. Bu terim katılar için geçerlidir ve

inversiyon ısısı ve nötralleşme ısısı vb. yüzey termodinamik özellikleriyle alakalıdır [35].

1.5.3. Zeta potansiyeli ve önemi

Zeta potansiyeli Shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Tanecik etrafında bulunan difüz çift tabakanın başlangıcındaki boyutunu belirlemek için önemlidir. Tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ve potansiyelin bulunmasını, kolloidal sistemlerin açıklanmasını, kontrol edilebilirliğini sağlar. Daima yüzey potansiyelinden küçüktür [35]. Sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektronik nokta (pH_{iep}) olarak tanımlanır [35,37].

1.6. Nanoteknoloji ve Tarihi

Yunanca "cüce" anlamına gelen nano kelimesi bir terimdir. Metrenin milyarda bir kısmı nanometredir. Nanopartikül (NP)'lerin tanecik büyüklüğü 1-100 nm arasında değişkenlik göstermektedir.

Nanoteknoloji 1959 yılında Richard Feynman'ın yapmış olduğu çalışmalar ile ortaya çıkmıştır. Richard Feynman, belli malzeme ve cihazların daha küçük boyutlarda üretilmesi hakkında çalışmalar yapmıştır. 90'lı yıllarda grafit tabakalarının oluşumu sayesinde karbon atomlarının tüp formunda yapılarının keşfiyle nanoteknoloji alanındaki araştırmalar hız kazanmıştır.

1.6.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknoloji bilim, tıp, mühendislik, sağlık, inşaat gibi birçok alanda kendine yer bulmuştur. Enerji depolama ve üretim alanında, karbon nanotüplere dayalı hidrojen üretim ve depolama sistemleri ile güneş pili için karbon nanotüp ile işlemler yapılmıştır. Tıp alanında, bazı nanoparçacıklar ve nanosensörler hastalıkların teşhisi ve tedavisinde kullanılmaktadır. Sanayide özellikle nano filtrasyon ve ters ozmoz ile kimyasal atıkların ve kirliliklerin giderimi su arıtımında kullanılmaktadır. Adsorpsiyon teknolojileri atık bakımından çevre dostu olmakla birlikte, uygulanabilirlik ve ekonomik olarak daha uygun olan bir yöntemdir. Adsorpsiyon özel bir hızda kontrol edilen sürekli bir işlemdir.

1.6.2. Nanoteknolojinin önemi

Endüstriyel çalışmalar metre, santimetre boyutlarında iken nanoteknoloji sayesinde nanometre (metrenin milyarda biri) boyutuna getirilmiştir. Ayrıca bir maddenin metre, santimetre büyüklüğünde sahip olduğu özellikler ile nanometre boyutunda sahip olacağı özellikler oldukça farklıdır. Tanecik boyutu, nanometre boyutuna getirildiğinde madde fiziksel, kimyasal, biyolojik, elektromagnetik vb. birçok yeni özellik kazanmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde birçok teknoloji ürünü daha küçük boyutlarda olmasına rağmen daha fazla özelliğe sahip olmaktadır. Örneğin; bilgisayar, telefon, elektronik aletlerin üretildikten sonra meydana gelen değişimlerini incelendiğinde hacimsel olarak küçüldüğü ama fonksiyonel özelliklerin ise nanoteknoloji sayesinde her geçen gün hızla arttığı görülmektedir. İletkenliği düşük olan bir yarı metalin nanoboyuta indirgenğinde iletkenliğinin artması veya dayanıklılık mukavemeti düşük olan bir maddenin daha sağlam bir yapıya dönüşmesi gibi özellikler maddeye nanoboyut kazandırılması ile gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde nanoteknolojinin amaçları;

- Nanometre boyuttaki maddelerin analizi ve üretimi,
- Nanometre boyutundaki maddelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi,
- Nanoboyutlu cihazlar üretilmesi,
- Üstün özelliklere sahip, elektrik, mekanik, kimyasal malzeme ve cihazların üretilip geliştirilmesi,
- Hafif ama daha sağlam yapıların üretilmesi,
- Az enerji harcanması ve ekonomik malzeme kullanımı olarak sıralanabilir.

Madde nanoboyuta indirgenerek yapılan çalışmalar, teknolojiye daha az enerji harcanmasına, kullanım ömrü uzun teknolojik ürünler üretilmesine ve hayatın kolaylaştırılmasına büyük katkı sağlanmıştır.

1.6.3. Nano-parçacıklar

Maddelerin tanecik boyutunun 1–100 nm büyüklüğüne getirilmiş haline nanoparçacık denir.

1.6.4. Nano–parçacıkların önemi

Maddeler nanoboyuta getirildiğinde hacimsel yapılarından farklı olarak sahip olduğu özellikler daha fazla işlevsellik göstermektedir. Bu sayede nanoparçacıklar birçok endüstriyel alanda kullanılarak nanoteknolojinin gelişmesine büyük katkı sağlamıştır. Maddenin nano–parçacık haline getirildiğinde;

- (i) Sahip olduğu fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler değişmektedir. Tanecik boyutu küçüldükçe temas yüzeyi artmaktadır ve nanoparçacıkların yüzeyleri arasındaki tanecik sayısı, yüzey gerilimi ve elektromagnetik girişim artar. Parçacığın sahip olduğu dalga etkili elektronlar parçacığın fiziksel değişiminden etkilenir. Bunun sonucunda hacimsel büyüklük 50 nm'nin altına düştüğünde kuantumlanmış özellik göstermektedir.
- (ii) Elektromagnetik özellikleri içerisine başka bir madde eklenmesi gibi birçok değişiklik gözlenmektedir.
- (iii) Tanecikler arası uzaklık küçülür ve etkileşim hızlanır.

1.6.5. Magnetik nano–parçacıklar

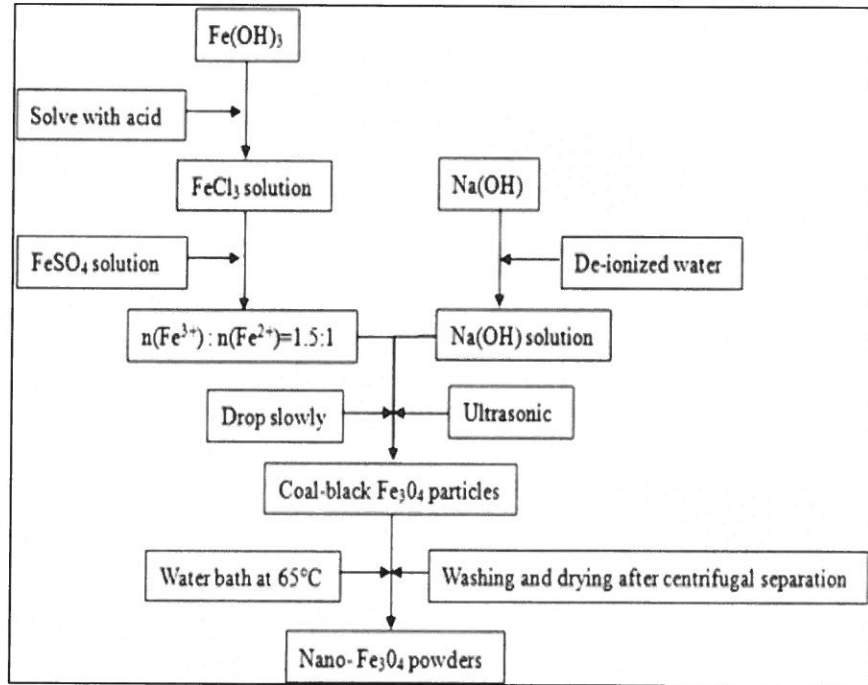
Magnetik özellik bir maddenin magnetik alana maruz bırakıldığında etkilenip etkilenmemesine bağlıdır. Elementlerin bir kısmı dış kabuk orbitallerinde eşleşmiş elektrona sahip olmadığı için dipol momentleri sıfırdan farklıdır. Bu elementler magnetik alana bırakıldığında element üzerindeki magnetik momentleri alan yönünde kuvvet ile etkilenirler. Termik hareketler bu kuvvete tepki gösterir. Bu şekilde az da olsa magnetik momentlere yön değiştiren elementlere paramagnetik maddeler denir [38]. Bu tür maddelerin magnetik momentleri sıfırdır. Magnetik alan etkisinden çıkarıldığında maddenin magnetik özellikleri de kaybolmuş olur.

Ferromanyetizma, demir, nikel ve kobalt alaşımlarında magnetik alan etkisiyle görülen manyetizmadır. Süperparamanyetizma, parçacık hacmi belirli bir değere kadar küçüldüğünde ve sıcak, bloklama sıcaklığının üzerinde olduğunda taneciklerin sergilediği özelliklerdir. Tanecik yeterli boyutta ve sıcaklıkta gerekli değere ulaştığında termal enerji anizotropi enerjisinin üstesinden gelir ve magnetik momenti rastgele hareket eder [38].

1.6.6. Manetik nano-parçacıkların üretim yöntemleri

Nano-parçacıkların üretiminde kullanılan iki ana yöntem vardır. Bunlar "Bottom Up" yani aşağıdan yukarıya ve "Top Down" yani yukardan aşağıya yöntemleridir. Yöntemlerin en önemli avantajları; kolay ve ekonomik olmaları ve ayrıca üretilen nano-parçacıkların morfolojik özelliklerinin ve kimyasal yapılarının kolay kontrol edilebilmesidir.

Aşağıdan yukarıya "Bottom Up" yönteminde, nano boyuttaki maddeyi kimyasal tepkimelerle büyüterek parçacık oluşumunun gerçekleşmesi olayıdır. Örnek olarak gaz yoğunlaştırma, kimyasal buhar yoğunlaştırma, kimyasal buhar kaplama, sprey piroliz ve sol jel yöntemleri verilebilir. Yukarıdan aşağıya "Top Down" yönteminde ise, malzemenin enerji verilerek mekaniksel ve kimyasal tepkimelerle nano boyuta indirgenmesi olayıdır. Örnek olarak mekanik öğütme ve aşındırma yöntemleri verilebilir. Şekil 1.3'te nano boyutlu Fe_3O_4 tozlarının örnek üretim şeması verilmiştir.



Şekil 1.3. Fe_3O_4 magnetik nanopartikülünün üretim basamakları [39]

1.7. Literatür Özeti

Literatürde sulu çözeltilerden Basic Yellow ve Brilliant Yellow giderimi için yapılan bazı çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca son yıllarda magnetik nano-parçacıkların

hazırlanarak kirliliklerin giderimi için adsorban olarak kullanılması ile ilgili de birçok çalışma mevcuttur. Aşağıda bu çalışmalar özetlenmiştir.

Zafer D. ve Önder O., [40] magnetik özellik gösteren zeolitler (MMZ) hazırlayarak adsorpsiyon, tanecik değişimi ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında zeolit minerali olarak Sigma-Aldrich firmasından sentetik 13X zeoliti ve Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolit kullanmışlardır. Magnetitin zeolit tanecikleri üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi için DTA-TGA, XRD, XRF, SEM ve EDX tekniklerinden yararlanmışlardır. Sonuç olarak, manyetit taneciklerinin zeolit taneciklerinin yüzeyine adsorbe olduğunu ve MMZ'e magnetik özelliğinin kazandırılması ile adsorpsiyon tanecik değişim ve magnetik etkileşimlerinin değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Mithat Ç. ve Reyhan Ö. [41] tekstil atık sularından boyar madde gideriminde polimerlerden yararlanmışlardır. Katyonik bir boya olan Basic Yellow 28 boyar maddesi, perflorkarbon içerikli polimer ile farklı parametreler uygulanarak giderilmiştir. Boyar maddenin perflorkarbon ile 45°C sıcaklıkta nötr pH ortamında 100 dakika tamamen renksizleştirildiği gözlenmiştir.

Asuhan U., [42] yaptığı çalışmada ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla schiff bazı türevi bağlanmış MNP parçacıkları ile magnetik nano adsorban hazırlamıştır. Çalışmada Fe_3O_4 yüzeyine schiff bazı molekülünün kimyasal olarak bağlandığı bulunmuştur. Sentezlenen modifiye edilmiş MNP bileşiği XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Yüzeyin sorpsiyon kapasitesi için Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının sulu ortamdan adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen izoterm sonuçlarının hem Freundlich hem Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Hasan T. ve ark. [43] yaptıkları çalışmada magnetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerinin sentezleyerek mikroküreler ile sulu çözeltilerden ağır metallerin giderimini araştırmışlardır. Mikrokürelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesi üzerine perlit derişiminin, başlangıç metal iyon derişiminin ve çözeltinin pH'nın etkileri araştırılmıştır. Demir oksit içeren mikrokürelere perlit ilavesi ile mikrokürelerin su tutma kapasiteleri azaldığı bulunmuştur. SEM analizi sonuçları mikrokürelerin küre yapısında ve yüzeyinin pürüzlü olduğunu göstermiştir. XRD analizi ile sentezlenen

mikrokürelerin içeriğinde Fe_3O_4 olduğu ispatlanmıştır. TGA analizi perlit ilavesi ile mikrokürelerinin termal dayanıklılığının arttığını göstermiştir. Perlit/aljinat oranı=2 olduğunda, hazırlanan mikrokürelerin maksimum adsorplama kapasitesine ulaştığı, daha fazla perlit ilavesinde ise adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu gözlenmiştir.

Türkan K., [44] katyonik boyar madde Basic Yellow 28'in klinoptilolit ve XAD-4 üzerine adsorpsiyonunu araştırmıştır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich modellerine uygun olduğu gözlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi Q_0 , sırasıyla 20, 30 ve 40°C 'de klinoptilolit için 59,6, 52,9 ve 56,7 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışmada klinoptilolit ile karşılaştırıldığında amberlit için düşük adsorpsiyon kapasitelerinin elde edildiği gözlenmiştir.

Deniz İ.Ç., [45] hidroksiapatit ile alizarin kırmızı boyasının adsorpsiyon işlemi ile giderimini araştırmıştır. Çalkalama hızı, çözelti pH değeri, hidroksiapatit miktarı ve başlangıç boya derişimi gibi faktörlerin adsorpsiyon işlemine etkisini incelemiştir. Adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7'de, 1 g/L hidroksiapatit ile 150 dakika adsorpsiyon sonucunda 149 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, hidroksiapatitin alizarin boyası gibi boyaların gideriminde alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği bulunmuştur.

Signh K.K. ve ark. [46] düşük maliyetli bio-sorbent buğday kepeğinin Cd(II) iyonunun adsorpsiyona, temas süresi, çözelti pH'sı, başlangıç derişimi ve ortam sıcaklığının etkilerini incelenmişlerdir. Artan sıcaklık ile adsorplama kapasitesinin daha kısa sürede daha fazla miktarda olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ilk başta hızlı olmasına karşılık, ilerleyen süreçte yavaşladığı gözlenmiştir. Kinetik incelemeler sonucunda Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun film difüzyonu ile gerçekleştiği vurgulanmıştır.

Wu S. ve ark. [40] ultrasonik kimyasal çözeltme yöntemi ile cevher atığından saf ve doğayı kirletmeyen Fe_3O_4 magnetik nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri magnetik parçacıkları $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ ile kaplamışlardır.

Wang L.ve ark. [47] Fe_3O_4 nanoparçacıkları kullanarak hazırladıkları $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ nanoparçacıklarıyla yüzey plazmon rezonans biosensörleri sentezlemişlerdir. Hazırlanan biosensörlerin katalitik etkilerini incelemek için, FTIR, UV-Vis, TEM, SEM analizleri sonuçlarından faydalanılmıştır.

Esmailipour M.ve ark. [48] Fe_3O_4 nanoparçacığını sentezleyerek magnetik desteği oluşturmak için SiO_2 ile kaplamış bunu yaparken TEOS 'dan faydalanmıştır. Daha sonra katalizör elde etmek için, schiff bazlı kompleks oluşturmak için SiO_2 kaplı Fe_3O_4 kullanmışlardır. Sentezlenen magnetik ve nano boyutlu katalizörün karakterizasyonları FTIR, XRD ve TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan detaylı literatür taraması sonucu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nanoparçacıkları sentezlenerek Basic Yellow 28 boyar maddesinin atık sulardan uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmaya rastlanmamış olması bu çalışma için ana hedefimizi oluşturmuştur. Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nanoparçacıklarının karakterizasyonu için farklı analiz yöntemleri kullanıldı. Seçilen farklı sıcaklık, pH ve adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorplanan boyar madde miktarına olan etkileri çalışıldı. Elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon izoterm parametreleri belirlendi.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri firmalar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Basic Yellow 28	Yerel Tekstil Firması, Bursa
HCl	Merck
NaOH	Merck
Ethanol	Merck
Toluen	Merck
FeCl ₃ .6H ₂ O	Sigma–Aldrich
FeCl ₂ .4H ₂ O	Sigma–Aldrich
3–Aminopropyltriethoxysilane	Sigma–Aldrich
Sodium silicate	Sigma–Aldrich
3–Mercaptopropyl trimetoxysilane	Sigma–Aldrich

Yapılan çalışmada, stok çözeltilerin hazırlanması ve derişim ayarının yapılabilmesi için saf su kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlar ve marka ve modelleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	Üretici ve Model
UV-Vis Spektrofotometre	Shimadzu UV-2450 UV–vis
pH-metre	Hanna pH 211 Microprocessor pH-meter
Isıtmalı Magnetik karıştırıcı	IKA CMAG HS7 model
Vakum etüvü	NÜVE EV 018 model

2.2. Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH Magnetik Nano-Parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu

2.2.1. Fe₃O₄ magnetik nano-parçacıklarının sentezi

Süperparamagnetik Fe₃O₄, birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi. FeCl₃.6H₂O (0,04 mol) ve FeCl₂.4H₂O (0,02 mol), 50 mL 0,5 M HCl çözeltisinde çözüldü ve daha sonra içine azot atmosferi altında 1 saat boyunca 80 °C’de 500 mL 1,5 M NaOH çözeltisi damla damla eklendi. Gözle kolaylıkla ayırt edilebilen siyah Fe₃O₄ çökeleği hızlı bir şekilde oluştu ve magnetik olarak ayrılarak deiyonize su ile yıkanıp 50°C’de kurutuldu.

2.2.2. Fe₃O₄@SiO₂ magnetik nano-parçacıklarının sentezi

Fe₃O₄ nano-parçacıklarını silika ile kaplamak için; azot gazı altında 80 °C sıcaklığa ısıtılmadan önce 2 g Fe₃O₄ nano-parçacıkları 400 mL deiyonize su içerisinde dağıtıldı. 40 mL 1 M sodyum silikat karışıma damla damla eklendi ve karışımın pH’sı 6,0’a ayarlandı. Karışım 80 °C’de 3 h boyunca karıştırıldı. Elde edilen nano-parçacıklar bir mıknatıs yardımı ile ayrılıp, su ile yıkandıktan sonra 12 saat boyunca vakum altında kurutuldu.

2.2.3. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ magnetik nano-parçacıklarının sentezi

Amino-fonksiyonel silika kaplı magnetik nano-parçacıklar 3-amino propyl triethoxysilane (APTES) ile silanizasyon reaksiyonu sonucu elde edildi [49]. Bu aşama için 2 g silika kaplı nano-parçacıklar ultrasonik olarak toluen içerisinde 15 dakika süresince dağıtıldı ve azot atmosferi altında 16 saat boyunca reflux edildi. Sonuçta elde edilen adsorban, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, etil alkol ile yıkanarak süzüldü ve 50°C de vakumda kurutuldu.

2.2.4. Fe₃O₄@SiO₂-SH magnetik nano-parçacıklarının sentezi

Tiyol-fonksiyonel silika kaplı magnetik nano-parçacıklar 3-Mercaptopropyl trimetoxysilane (MPTMS) ile silanizasyon reaksiyonu sonucu elde edildi [50]. 3 gram Fe₃O₄@SiO₂ 100 mL 1mol/L HCl de 12 saat karıştırıldı. Nötral pH'a kadar deiyonize su ile yıkandı. Aktive olmuş Fe₃O₄@SiO₂ önce 50 mL etanolle, sonra 2 kez 20 mL toluenle yıkandıktan sonra mıknatısla çekilip cam balona alındı. 10 mL MPTMS (3-Mercaptopropyl trimetoxysilane) ve 100 mL toluen eklenip, 110°C de 24 saat N₂ gazı altında geri soğutucu beraberinde reflux edildi. Ürün mıknatısla ayrıldı, toluen ve etanolle yıkanıp 50°C de vakumda kurutuldu.

2.2.5. Fe₃O₄@SiO₂-SH ve Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ magnetik nano parçacıklarının karakterizasyonu

Sentezlenen nano-parçacıkların BET cihazı ile spesifik yüzey alanları belirlendi. Sentezlenen nano-parçacıkların FTIR VE XRD analizleri ile yapısal özellikleri araştırıldı. Nano-parçacıkların SEM ve TEM analizleri ile yüzey morfolojileri ve içsel yapıları belirlendi. TGA/DTA analizleri sentezlenen nano-parçacıkların termal özelliklerinin belirlenmesi için kullanıldı. Sulu çözeltilerden katyonik boyar madde giderimi için, sentezlenen magnetik nano-parçacıklar kullanılacağından nano-parçacıkların zeta potansiyel ölçümlerinden izoelektrik noktaları belirlendi.

Magnetik nano-parçacıkların spesifik yüzey alanları, çok nokta Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile belirlendi (Quantachrome Corporation, Autosorb-6, ABD). Magnetik nano-parçacıkların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission) ile incelendi. Magnetik nano-parçacıkların Fourier dönüşümlü infared spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak yapısal karakterizasyonları bulunmuştur. Nano-parçacıkların X-ışını kırınım desenleri (XRD) CuK α ışınması (Rigaku Ultima-IV, ABD), $\lambda=0,154$ nm kullanılarak $2\theta=5-70^\circ$ aralığında ve $1^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında kaydedilmiştir. Magnetik nano-parçacıkların Steram Labsys Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT) kullanılarak termal karakterizasyonları hava atmosferinde, 25-950°C sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ tarama hızında

belirlendi. Sentezlenen magnetik nano-parçacıkların Zeta-sizer (MALVERN Nano ZS90, Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak 2–11 pH aralığında zeta potansiyelleri ve izoelektrik noktaları belirlendi.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan Basic Yellow 28 boyar maddesinin sentezlenen magnetik nano-parçacıklar ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) ile sulu çözeltilerden adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyona etki eden, çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve ortam sıcaklığı gibi faktörleri incelemek için Basic Yellow 28 boyar maddesinin standart çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerinin en fazla olduğu durum ve optimum şartlar, deneysel koşulların değiştirilmesiyle tespit edilmesi için çalışılmıştır. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştıktan sonra adsorbe edilmemiş boyar madde derişimini belirlemek için UV-Vis spektrometre kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen deneysel verilere, izoterm sabitlerini belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri uygulanmıştır. Bunun yanı sıra yapılan bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği hakkında veriler elde etmek için adsorpsiyon denge verilerinden yararlanılmıştır.

2.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

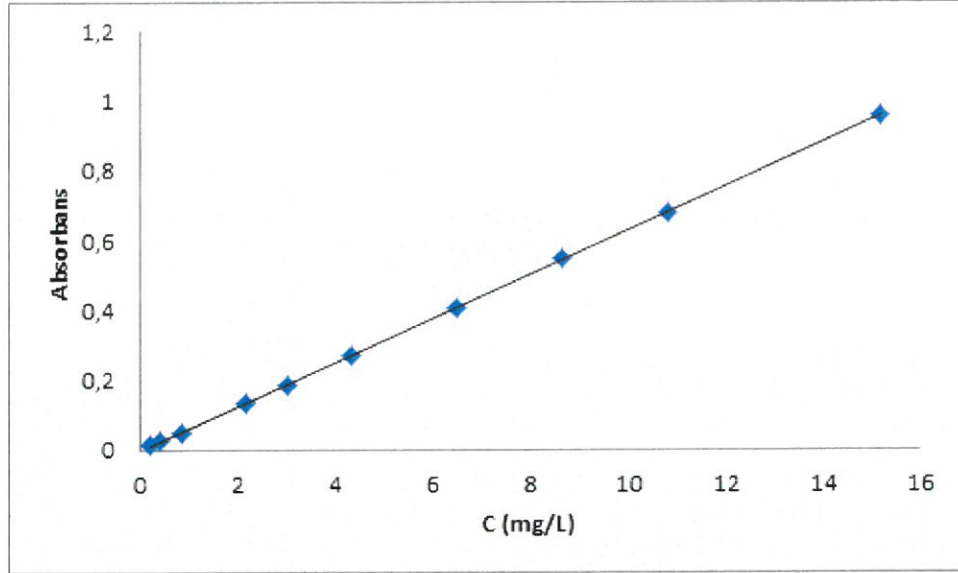
Basic Yellow 28 saf suda çözülerek 100 mg/L stok çözeltisi hazırlanmış ve ileriki deneylerde belirli derişimdeki boya çözeltileri bu stok çözelti seyreltilerek kullanılmıştır. Stok çözeltiden farklı bir dizi derişimlerde hazırlanan çözelti örnekleri UV-Vis spektrofotometresinde analiz edilerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

2.4. Tayin Yöntemi

2.4.1. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği

Adsorpsiyon işleminde sistem dengeye ulaştıktan sonra adsorbe edilmemiş boyar madde derişimlerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrometresi kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği için dalga boyu taraması ile Basic Yellow 28'in maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu $\lambda_{\text{max}}=438$ nm olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon

grafiği ise bu dalga boyunda farklı derişimli boyar madde çözeltilerinin kullanılması ile oluşturulmuştur. Basic Yellow 28 için elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Basic Yellow 28 için kalibrasyon grafiği

2.5. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna pH Etkisinin İncelenmesi

Farklı başlangıç pH değerlerinin, adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek için adsorban miktarı, sıcaklık, zaman ve boya çözeltisi başlangıç derişimi sabit tutulmuştur. Stok Basic Yellow 28 çözeltilerinden seyreltme yoluyla 10 mg/L derişimde ve 100 mL hacimde numuneler hazırlandı. İstenilen çözelti pH’sı, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH aralığı 4,0–12,0 olacak şekilde $\pm 0,1$ birim duyarlılıkla pH-metre ile ayarlandı. pH’ı ayarlanan 100 mL’lik çözeltilere 20 mg magnetik nano–parçacık ilave edilerek beherlerin üzeri parafilm ile kapatıldı. Isıtıcılı magnetik karıştırıcıda bulunan su banyosu içerisine yerleştirilerek 25°C ve 400 rpm’de adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında süspansiyondan 2 mL’lik örnekler alınarak şırınga ucu filtre yardımı ile süzülerek çözeltilerde kalan boya miktarı UV-Vis spektrofotometresiyle belirlendi.

2.6. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

Magnetik nano–parçacıkların Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda incelendi. Çalışılan sıcaklık aralığının sağlanabilmesi için

ısıtmalı magnetik karıştırıcı kullanıldı. Sıcaklık ve zaman incelemesinin birlikte yürütüldüğü deneylerde 20 mg magnetik nano-parçacıklar belirtilen sıcaklıklarda, optimum pH'da, 10 mg/L başlangıç derişiminde ve 100 mL hacimdeki boyar madde çözeltileriyle muamele edilerek adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar izlendi. Başlangıç çözeltileri ve işlem sonrası süzüntüler; çözeltide kalan boyar madde derişiminin belirlenebilmesi için UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edildi. Sıcaklığın ve zamanın Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna etkisi değerlendirildi. Bu verilerden yararlanarak magnetik nano-parçacıkların Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun kinetik parametrelerinin belirlenebilmesi için pseudo-birinci-derece ve pseudo-ikinci-derece kinetik bağlantıları kullanıldı.

2.7. Basic Yellow 28 Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisinin İncelenmesi

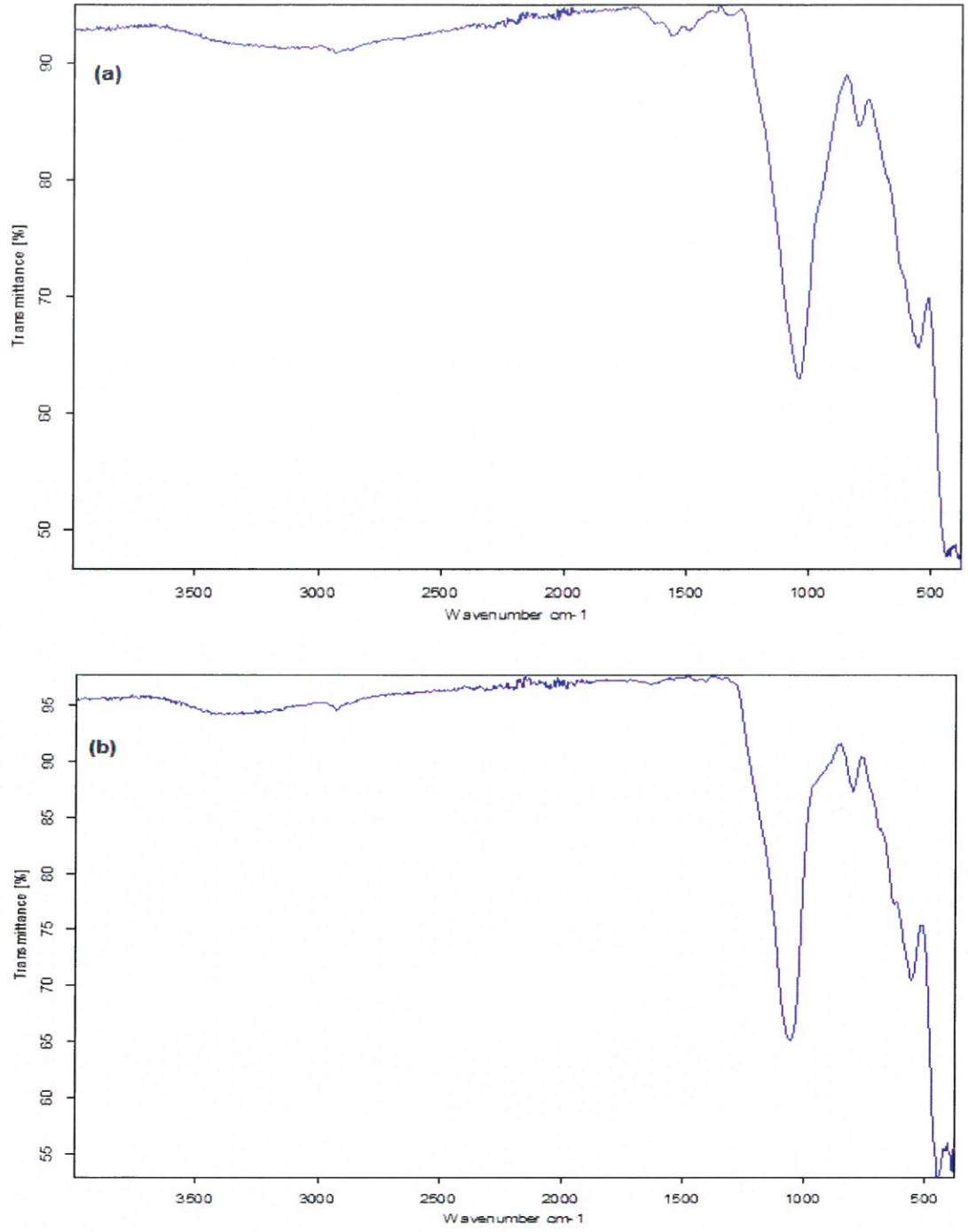
10, 20 ve 30 mg miktarlarda tartılan magnetik nano-parçacıklar ayrı ayrı beherlere konularak optimum pH'da, 10 mg/L başlangıç derişiminde, 100 mL boyar madde çözeltileriyle 25°C de adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşınca kadar ısıtmalı magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı. Filtreleme işleminin ardından dengede çözeltide kalan boyar madde derişimleri belirlenerek adsorpsiyon verimi değerlendirildi.

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH Magnetik Nano-Parçacıklarının Karakterizasyonu

3.1.1. FTIR analizi

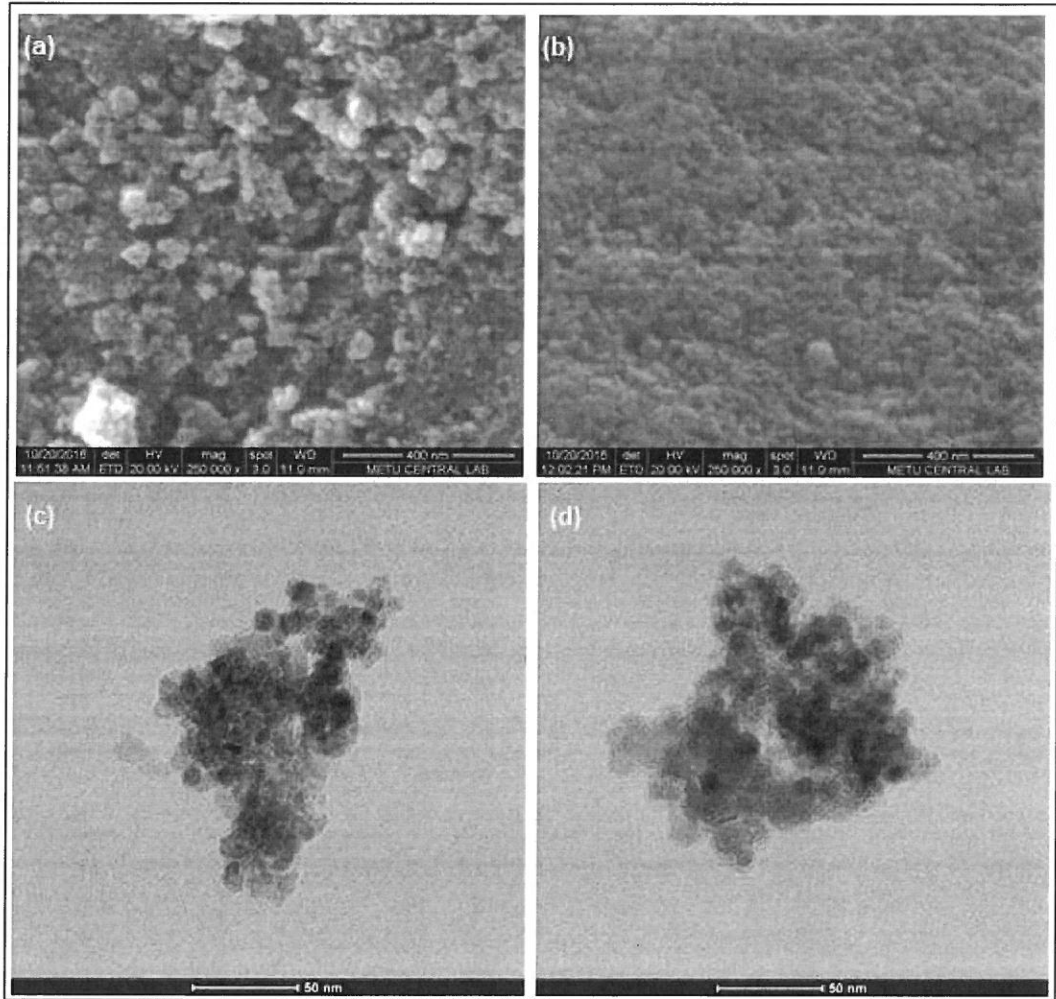
Sentezlenen Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH magnetik nano-parçacıklarının FTIR spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir. 555 cm⁻¹’de görülen absorpsiyon piki her iki örnekte de Fe–O titreşimleri ile ilgilidir. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nano-parçacıklarının spektrumunda, silika kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ise sırasıyla 1039 ve 795 cm⁻¹’deki Si–O–Si ve serbest silanol gruplarının simetrik ve bükülme titreşimleri ile doğrulanmıştır [51]. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂’in spektrumunda (Şekil 3.1 (a)) APTES’deki aminopropil grubundan kaynaklı yeni ve küçük pikler 2800–3000 cm⁻¹ bölgesinde ortaya çıkmakta ve bu pikler karakteristik –CH₂ gerilme titreşimlerinin absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır [52]. Ayrıca amino-fonksiyonelizasyonu için en önemli kanıt 1559 cm⁻¹’deki N–H pikidir. Fe₃O₄@SiO₂-SH magnetik nano-parçacıklarının spektrumunda (Şekil 3.1 (b)) ise 1056 cm⁻¹’deki geniş pik Si–O–Si gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Yapıda –SH bağı ile ilişkili pik tiyol grubunun zayıf IR duyarlılığı ve tiyolün görece düşük içeriği nedeniyle açıkça gözlenememiştir [50]. 2800–3000 cm⁻¹ bölgesinde ortaya çıkan pikler ise diğer örnekte olduğu gibi alkil zincirinin metillerinden kaynaklanan C–H gerilmelerini göstermektedir [53]. FTIR sonuçları Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH magnetik nano-parçacıklarının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 3.1. (a)Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve (b)Fe₃O₄@SiO₂-SH magnetik nano parçacıklarının FTIR spektrumu

3.1.2. SEM ve TEM analizi

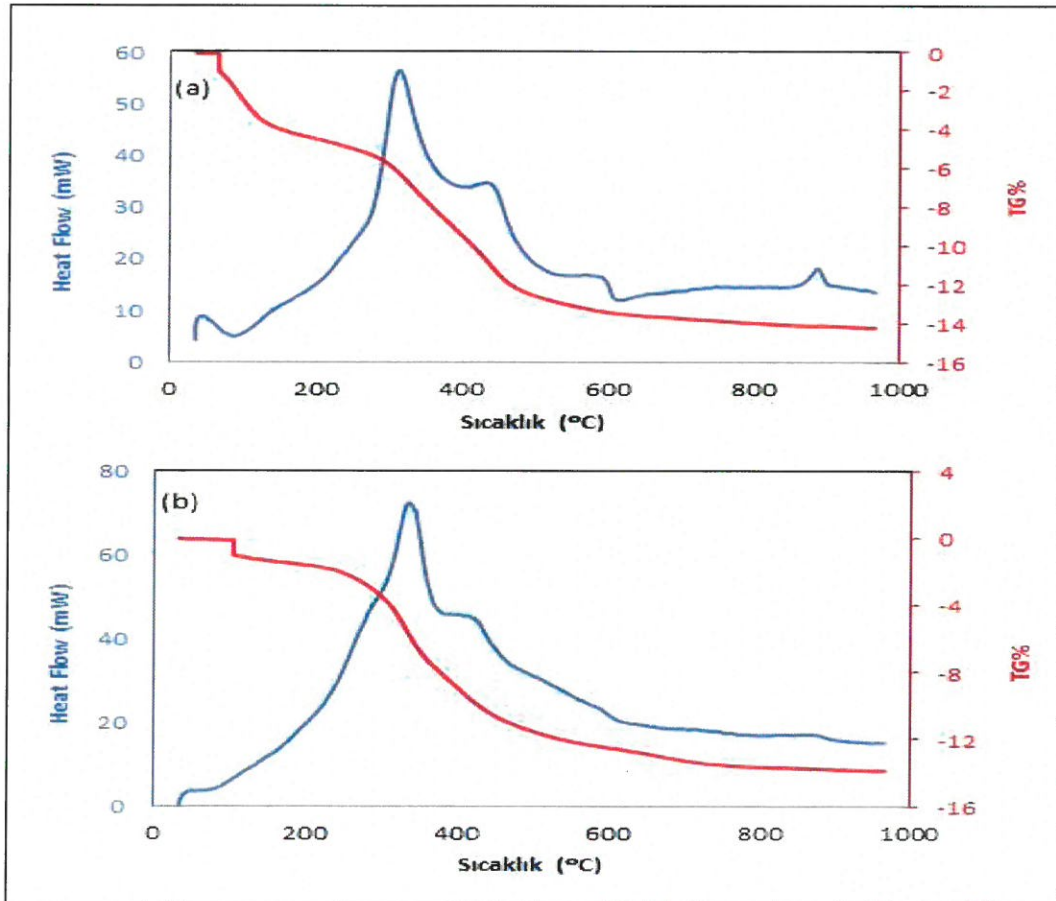
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarının geometrik yapısı SEM ve TEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.2’den görüldüğü gibi amino- ve tiyol- fonksiyonelleştirmesinden sonra da Fe_3O_4 nano-parçacıklarının yüzeyi üzerinde SiO_2 tabakaları hala gözlenmektedir. Sentez aşamasında Fe_3O_4 nano-parçacıklarının agregat oluşumuyla biraraya toplanması sonucu birden çok Fe_3O_4 nano-parçacıklarının aynı SiO_2 tabakası ile kaplandığı da Şekil 3.2 (c ve d)’den görülmektedir. Fe_3O_4 çekirdek-kabuk yapıları olarak başarılı bir şekilde sabitlenmiş ve böylece ileri agregasyon oluşumundan korunmuştur.



Şekil 3.2. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıklarının 400 nm büyütme için SEM görüntüleri (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıklarının 50 nm büyütme için TEM görüntüleri

3.1.3. TGA/DTA analizi

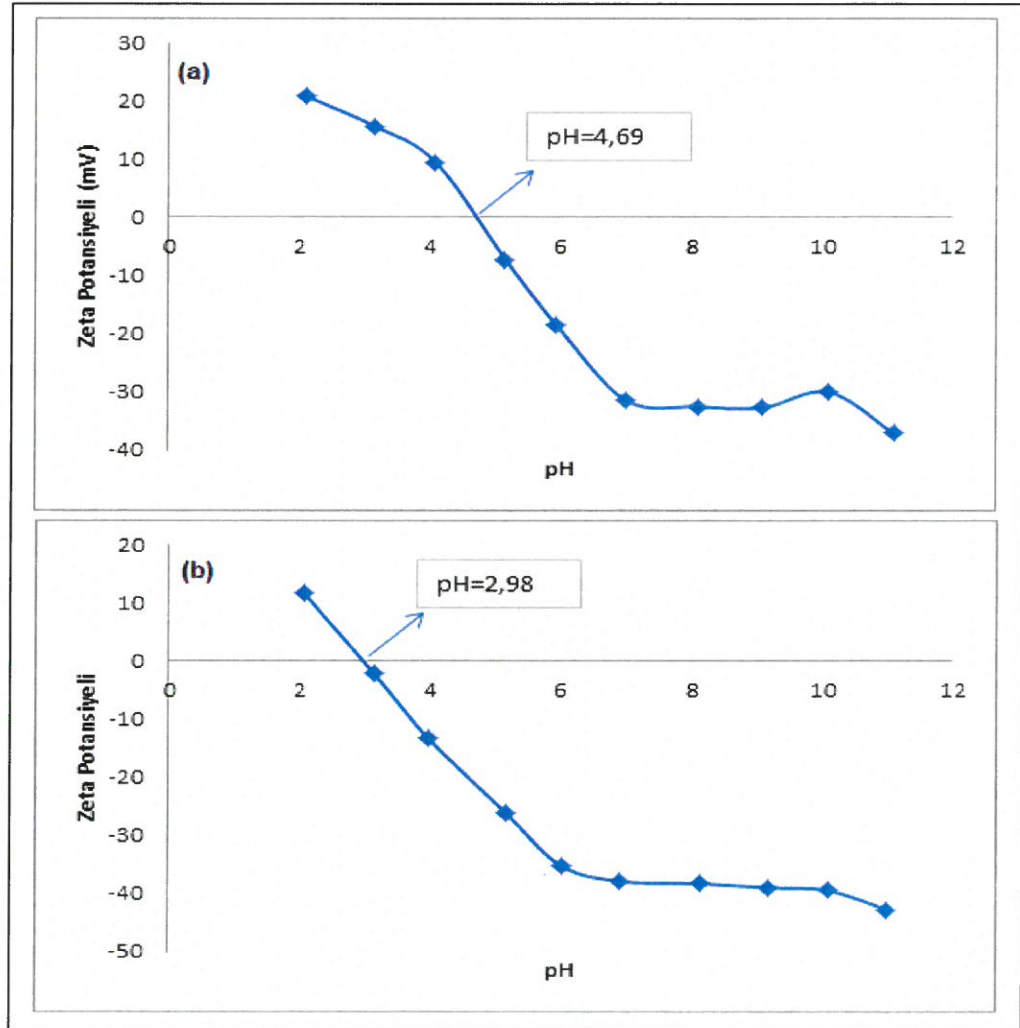
Sentezlenen magnetik nano parçacıkların ısısal özellikleri TGA/DTA analizleri ile belirlenmiş ve termogramlar Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.3 (a)'da verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 'nin ve Şekil 3.3 (b)'de verilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ 'nin TGA eğrileri oda sıcaklığından 1000°C 'ye kadar iki adet ağırlık kaybı içermektedir. Bunlardan birincisi 200°C 'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelen ve silika tabakasının yüzeyinden desorbe olan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. İkincisi ise 200°C 'den 600°C 'ye kadar silika yüzeyi üzerine aşılarmış amino ve tiyol gruplarının bozunması sonucu oluşan ağırlık kaybını gösterir. 600°C ve 1000°C arasındaki küçük ağırlık kayıpları ise siloksan gruplarının oluşumu için geri kalan silanollerin kondenzasyonu ve böylece organik grupların kırılması ve su kaybıyla sonuçlanması sonucu oluşabilir [54,55].



Şekil 3.3. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıklarının TGA/DTA eğrileri

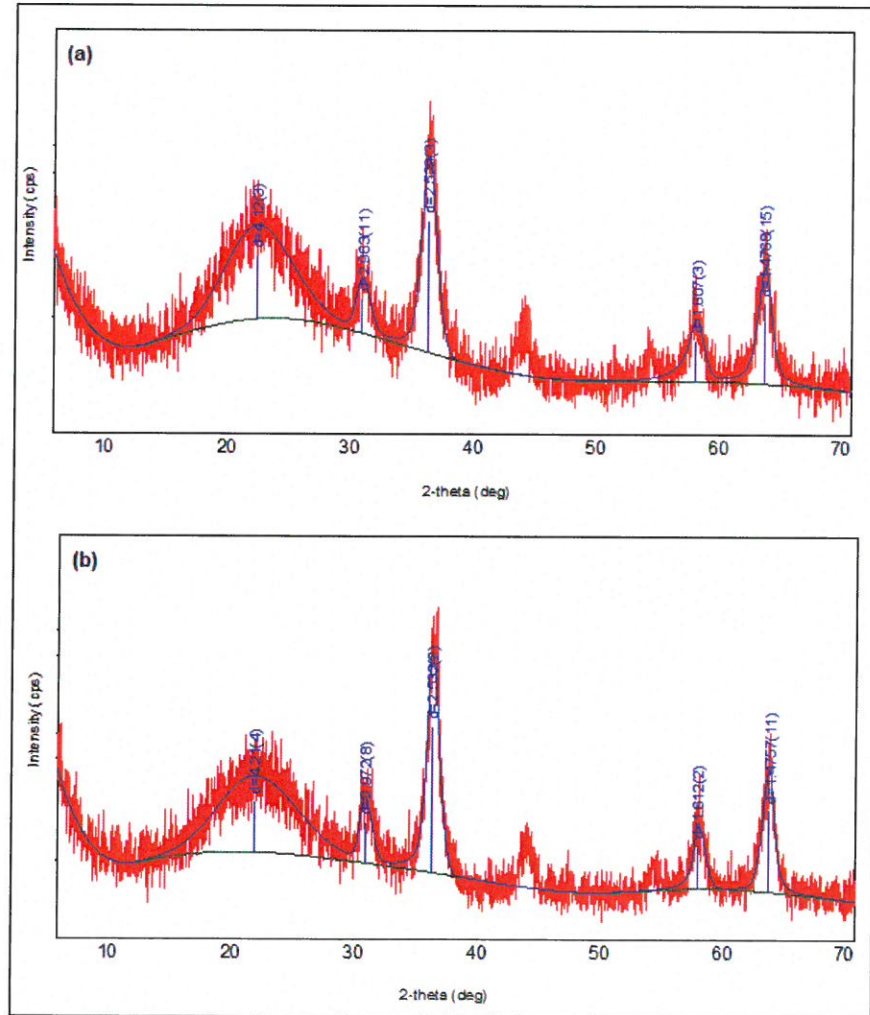
3.1.4. Zeta-Potansiyeli analizi

Sentezlenen magnetik nano-parçacıkların yüzey yüklerinin ve izoelektrik noktalarının belirlenmesi amacı ile farklı pH'larda Zeta-potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.4'ten görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıklarının izoelektrik noktaları sırası ile pH 4,69 ve 2,98 olarak belirlenmiştir. İzoelektrik noktanın altındaki pH aralığında magnetik nano-parçacıkların yüzey yükü pozitif, üstündeki pH'larda ise negatiftir. Basic Yellow 28'in katyonik bir boyar madde olması nedeniyle magnetik nano-parçacıkların yüzey yüklerinin negatif olduğu izoelektrik noktanın üzerindeki pH'larda daha çok adsorplanacağı beklenmektedir.



3.1.5. XRD analizi

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıkların yapısal karakterizasyonları XRD analizi ile gerçekleştirilmiştir ve kırınım desenleri Şekil 3.5'te gösterilmiştir. $2\theta = 25\text{--}70^\circ$ arasında yer alan ve Şekil 3.5 (a)'da görülen $30,14^\circ$ (220), $35,46^\circ$ (311), $43,40^\circ$ (400), $53,54^\circ$ (422), $57,29^\circ$ (511) ve $62,88^\circ$ (440)'deki keskin pikler $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$; Şekil 3.5 (b)'de görülen $30,05^\circ$ (220), $35,42^\circ$ (311), $43,28^\circ$ (400), $53,82^\circ$ (422), $57,10^\circ$ (511) ve $62,93^\circ$ (440)'deki keskin pikler ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için Fe_3O_4 'ün kübik spinel yapısını göstermektedir. $2\theta = 21,53^\circ$ ve $2\theta = 21,10^\circ$ 'deki geniş pikler ise magnetik magnetik nano-parçacıkların üzerini kaplayan SiO_2 kabuğunun amorf yapısı ile ilgilidir [56].



Şekil 3.5. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıklarının XRD desenleri

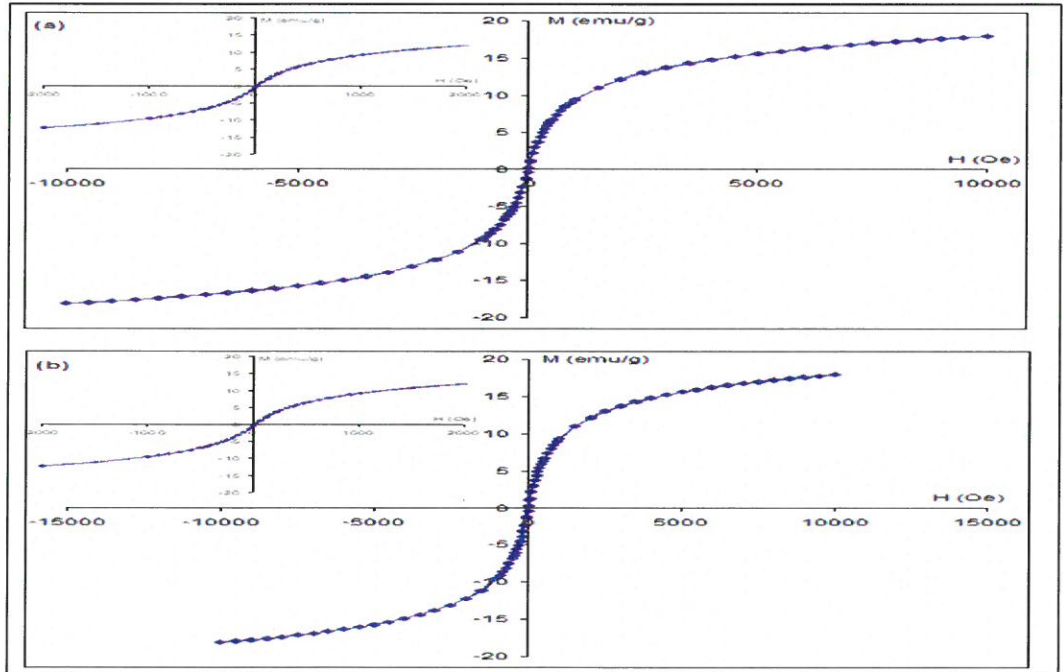
3.1.6. BET analizi

Çalışmada sentezlenen magnetik nano-parçacıkların BET analizi sonucu spesifik yüzey alanları ve nispi gözenek hacimleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ için $139,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $5,61 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için ise $235,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $8,48 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

3.1.7. VSM analizi

Çalışmada sentezlenen magnetik nano-parçacıkların magnetik özellikleri VSM analizleri ile ölçülmüş ve VSM eğrileri Şekil 3.6'da verilmiştir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıkları için doyum manyetizasyonu Şekil 3.6 (a) ve (b)'den görülebileceği gibi sırası ile $18,07$ ve $20,65 \text{ emu/g}$ 'dır. Bu değerler sentezlenen magnetik nano-parçacıkların dışsal bir magnetik alan etkisi ile süspansiyon ortamından kolay ve etkili bir şekilde ayrılması için yeterlidir.

Ayrıca Şekil 3.6'daki ek şekillerden (-2000 ile $+2000 \text{ Oe}$ arası) görüldüğü gibi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıkları süperparamagnetik özellik göstermektedir.

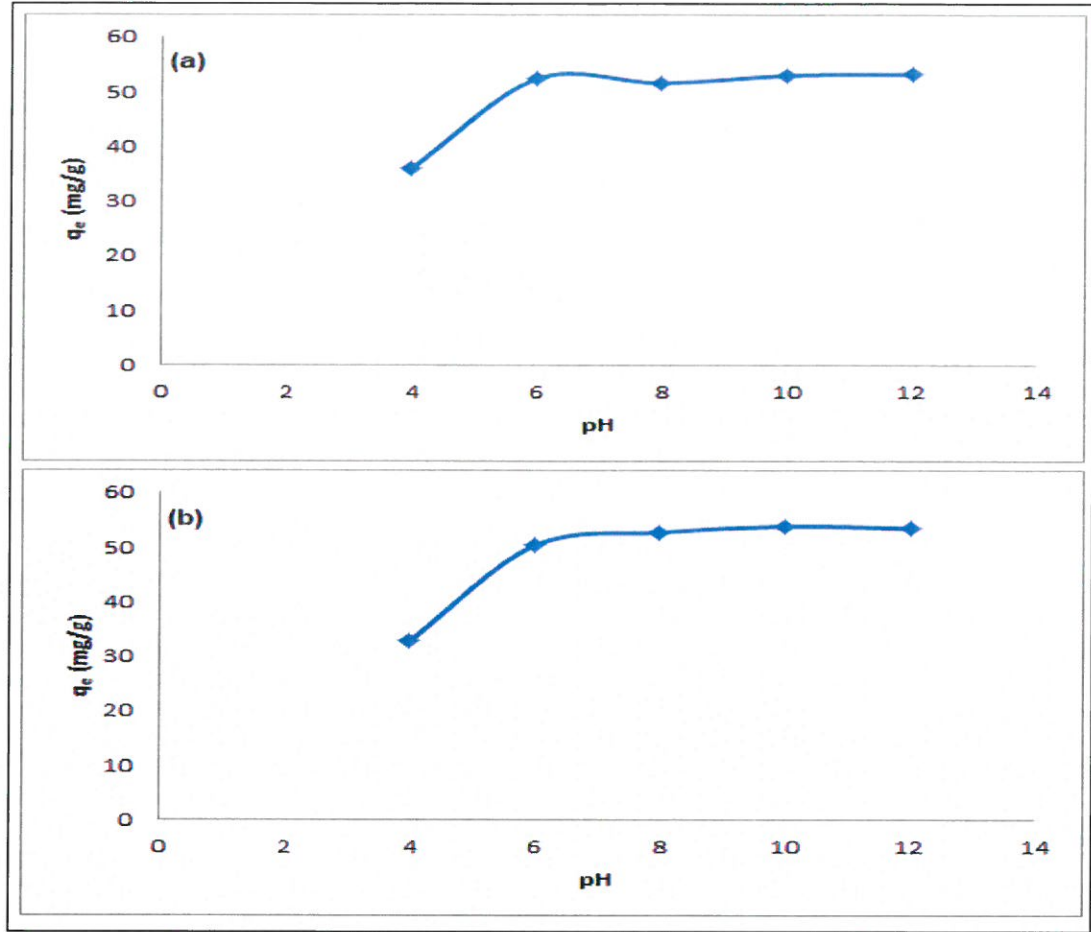


Şekil 3.6. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıklarının VSM eğrileri

3.2. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH Magnetik Nano-Parçacıkların Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu

3.2.1. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirleyen, iyonlaşma derecesini, adsorbanın yüzey yükünü ve adsorplanan türleri etkileyen çok önemli bir faktördür. Magnetik nano-parçacıkların üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisinin incelenmesi pH 4-12 aralığında yapılan deneylerle belirlenmiştir. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH nano-parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Şekil 3.7'den görülebileceği gibi ortam pH'sı arttıkça magnetik nano-parçacıklar üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 miktarı artmaktadır. Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ ve Fe₃O₄@SiO₂-SH magnetik nano-parçacıkların izoelektrik noktaları sırası ile pH 4,69 ve 2,98 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4) ve bu noktaların altındaki pH değerlerinde magnetik nano-parçacıkların yüzey yükü pozitifdir. Bu nedenle magnetik nano-parçacıkların katyonik bir boya olan Basic Yellow 28 ile etkileşimi elektrostatik itmeler nedeni ile zayıftır. İzoelektrik noktanın üzerindeki pH'larda ise nano-parçacıkların yüzey yükü negatif olduğundan katyonik Basic Yellow 28 ile arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle adsorplanan boya miktarı artmaktadır.

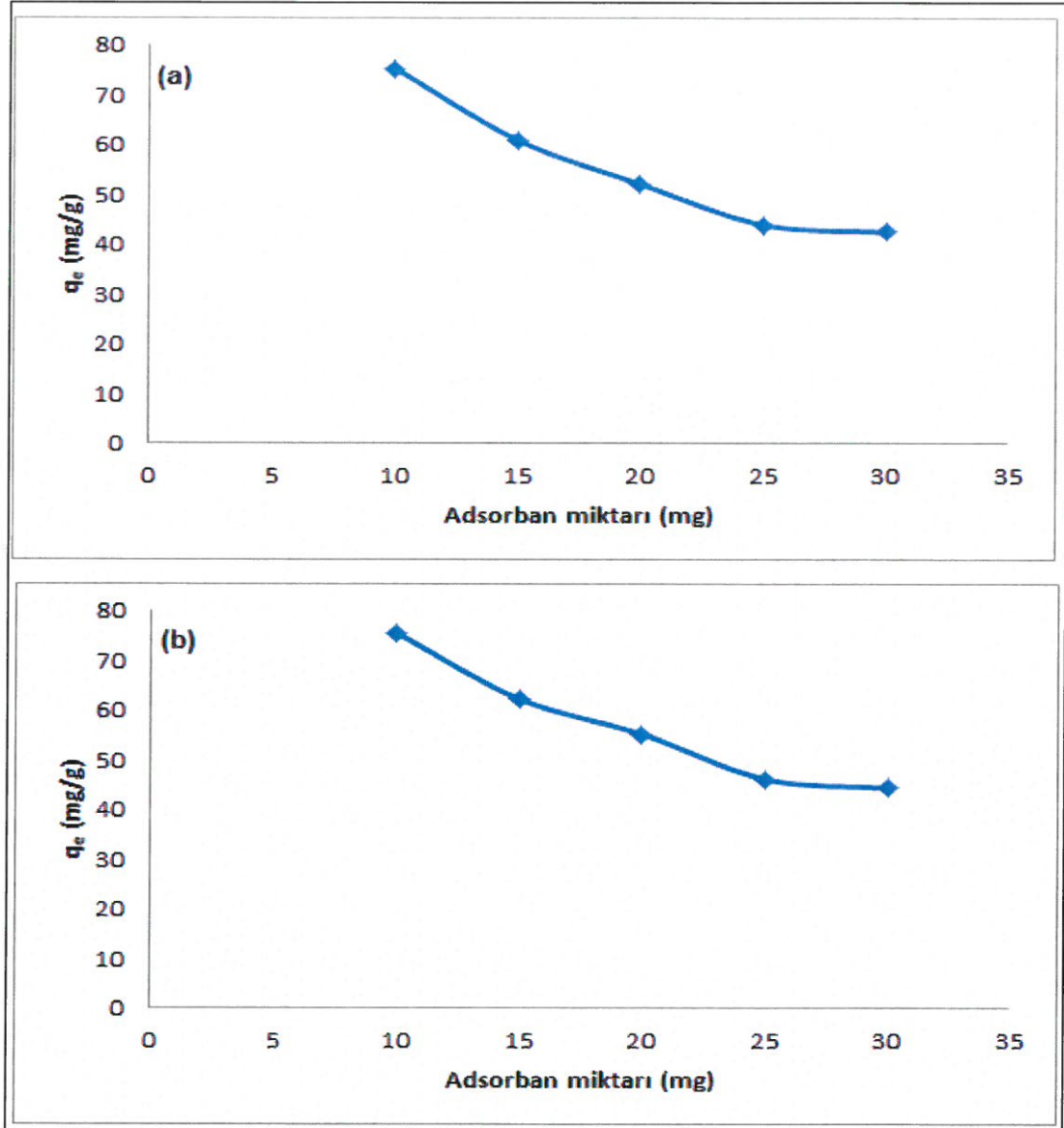


Şekil 3.7. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna pH etkisi

3.2.2. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Yüzeye tutunan boyar madde miktarının yetersiz olması veya gereğinden daha fazla olması adsorpsiyon işlemini olumsuz etkileyen faktörlerdir. Adsorbatın adsorban üzerine yeterli miktarlarda adsorbe olmadığı durumlarda adsorpsiyon işlemi verimli sonuçlar vermez. Adsorbatın gerektiğinden fazla adsorbe olması durumu ise gereksiz ekonomik ve deneysel yük anlamına gelmektedir. Bu yüzden magnetik nano-parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu işleminde en ideal adsorban miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 3.8’de Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi grafik olarak verilmiştir. Şekil 3.8’den görülebileceği gibi magnetik nano-parçacıkların miktarı arttıkça Basic Yellow 28 adsorpsiyonu azalmaktadır. Bunun nedeninin nano boyutta olan magnetik parçacıkların çözelti içerisinde bir araya toplanarak agregat oluşturma eğilimi olabileceği yorumu yapılabilir. Böylece Basic Yellow 28 moleküllerinin adsoplanabileceği aktif

merkezlerin sayısı azalacaktır. Çalışmamızda 10 ve 15 mg adsorban miktarı ile çalışıldığında adsorbanın çözeltiden ayrılmasının zorlaşması nedeni ile adsorban miktarı 20 mg olarak seçilmiştir.

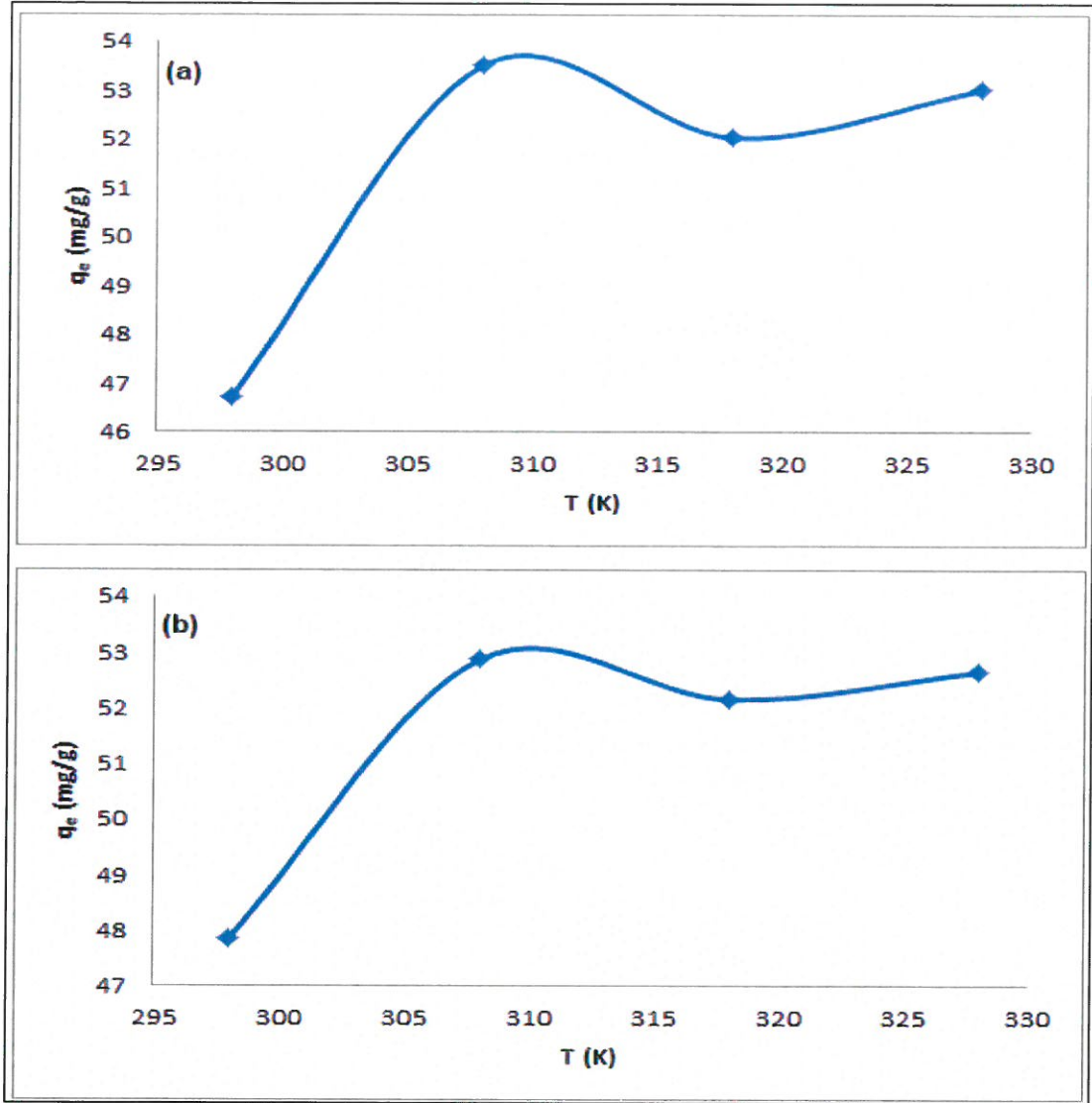


Şekil 3.8. (a) $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve (b) $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ magnetik nano-parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

3.2.3. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ üzerine Basic Yellow 28'in adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi ortam sıcaklığının artmasıyla $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ üzerine adsorplanan Basic Yellow miktarında bir artış görülmektedir. Sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye

ıkarılmasıyla adsorplanan Basic Yellow 28 miktarı $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için sırasıyla 46,7 mg/g'dan 53,01 mg/g'a ve 47,84 mg/g'dan 52,65 mg/g değerine yükselmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorplanan Basic Yellow 28 miktarının artması adsorpsiyon işleminin endotermik karakterini göstermektedir.

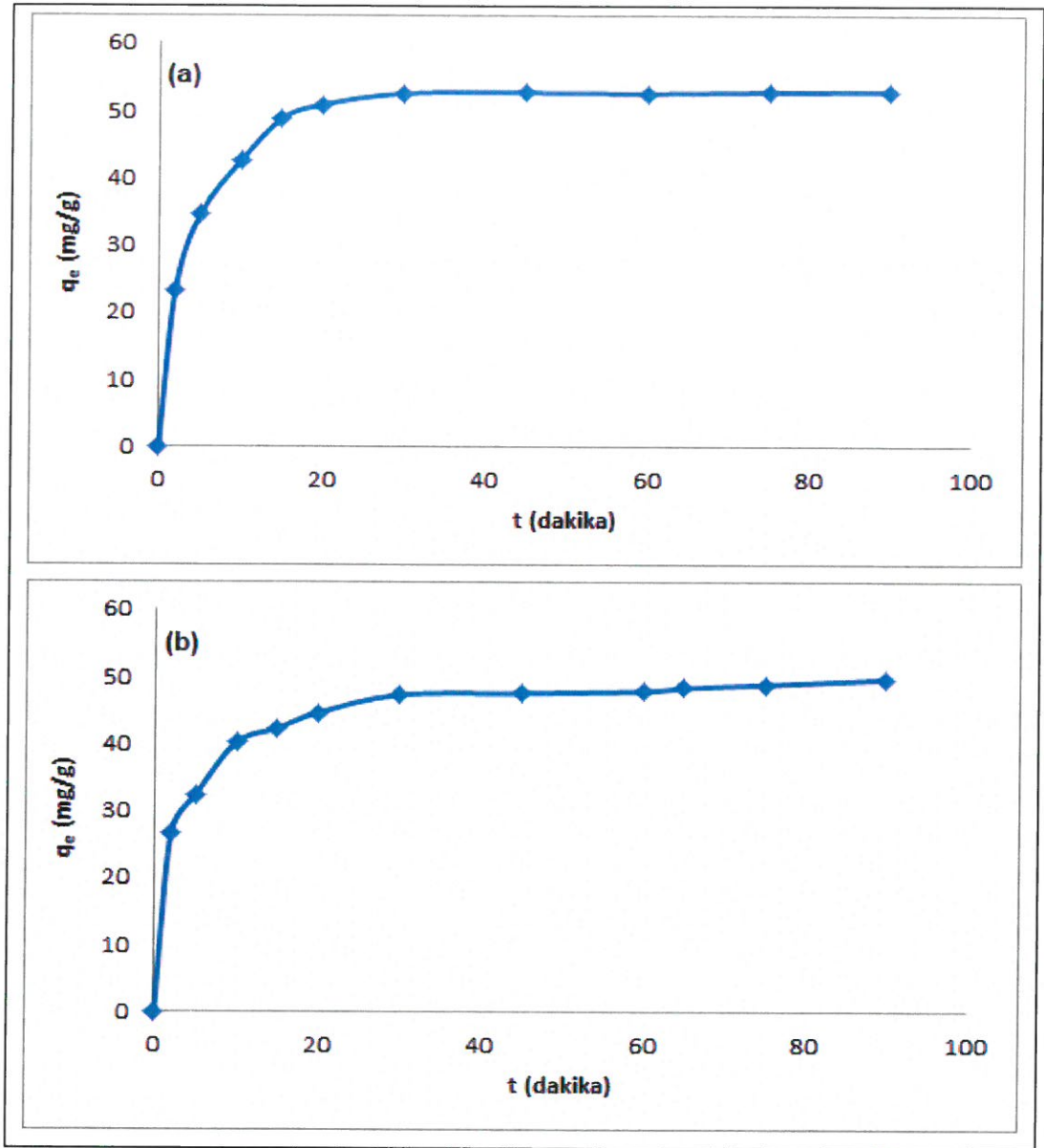


şekil 3.9. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıkları zerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Deneysel veriler; pH 6,0 ve 20 mg adsorban için, 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda ve 400 rpm karıştırma hızında ısıtmalı magnetik karıştırıcı ile belirlenmiştir. 25°C'de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıkları zerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini gösteren grafikler şekil 3.10'da

verilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemi yaklaşık 30 dakika içinde dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 3.10. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano-parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna 25°C’de temas süresinin etkisi

Deneyssel veriler yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve parçacık-içi difüzyon kinetik model eşitlikleri kullanılarak değerlendirilmiş ve kinetik eşitliklerde yer alan ilgili sabitler belirlenmiştir. Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için uygulanan kinetik modellerin hız sabitleri, adsorpsiyon kapasiteleri ve regresyon katsayıları Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

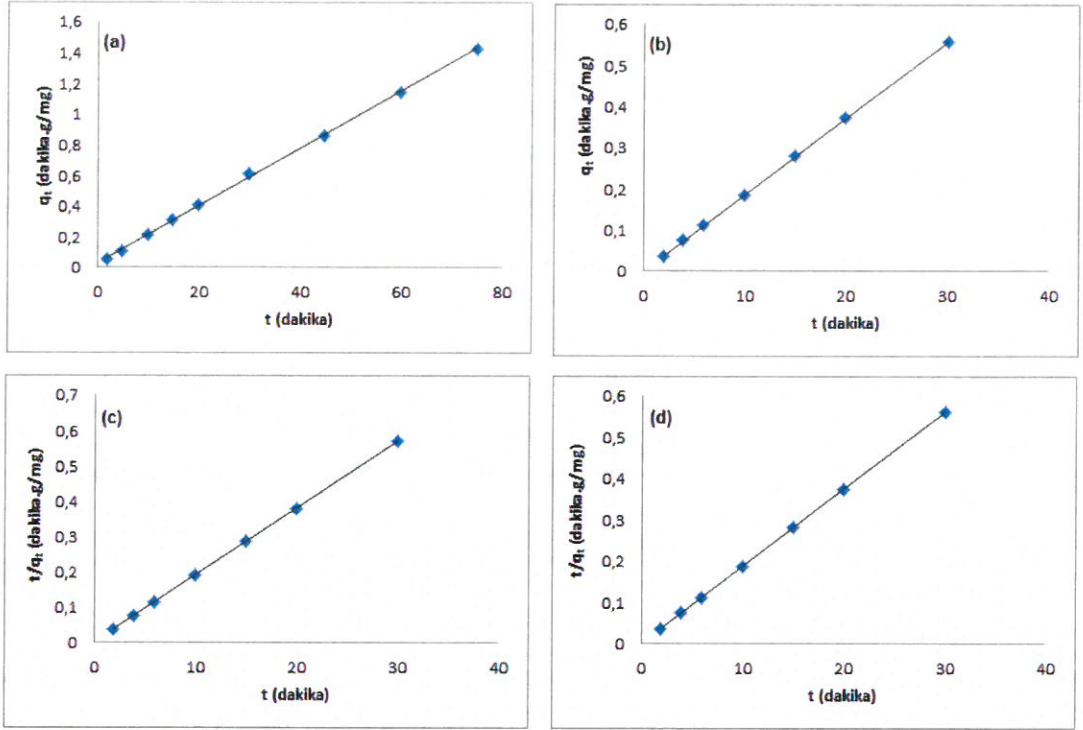
Kinetik Modelleri	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Yalancı–birinci–derece	k_1 (1/min)	0,0856	0,2309	0,1592	0,1782
	q_e (mg/g)	16,53	2,09	1,30	1,35
	R^2	0,8929	0,9918	0,9077	0,9947
Yalancı–ikinci–derece	k_2 (g/mg.min)	0,0127	0,2883	0,3008	0,3496
	q_e (mg/g)	53,47	53,76	52,63	53,47
	R^2	0,9994	1,000	1,000	1,000
Parçacık–içi difüzyon	k_{int} [$\text{mg}(\text{g.min}^{1/2})^{-1}$]	1,6914	0,3236	0,1973	0,2279
	R^2	0,8075	0,7783	0,9471	0,8724
	$k_{int,1}$	3,8832	0,8588	0,1782	0,3928
	$k_{int,2}$	1,1049	0,0796	0,0958	0,0595

Tablo 3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

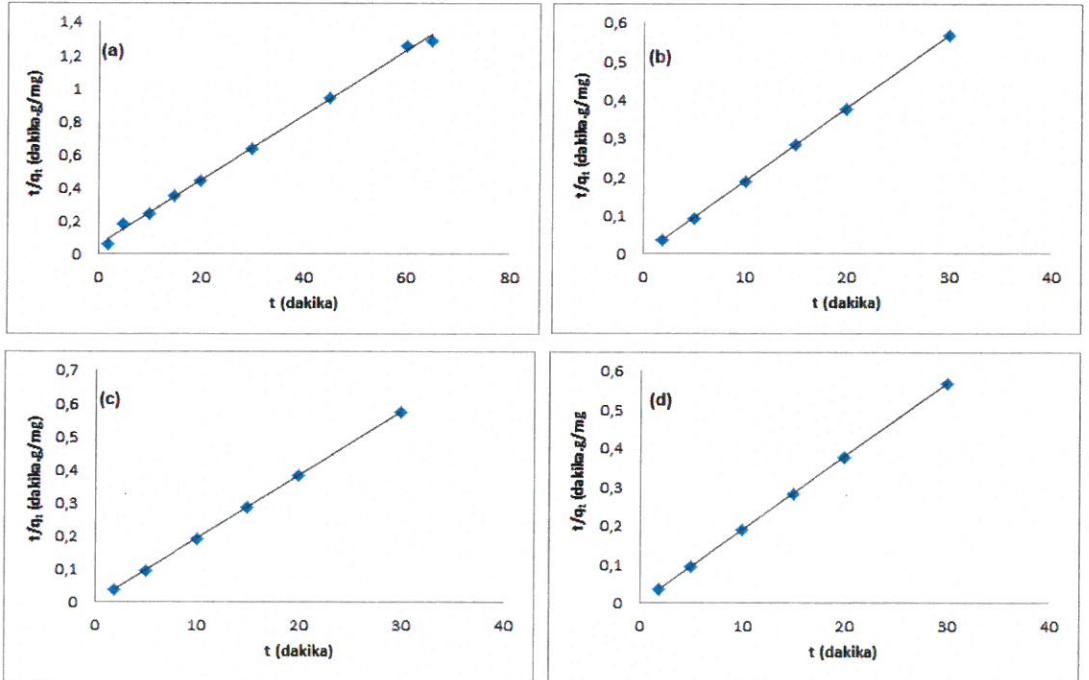
Kinetik Modelleri	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Yalancı–birinci–derece	k_1 (1/min)	0,0383	0,2785	0,1869	0,1526
	q_e (mg/g)	52,49	52,90	52,22	52,77
	R^2	0,8266	0,9572	0,9571	0,9364
Yalancı–ikinci–derece	k_2 (g/mg.min)	0,0066	0,7144	0,6080	3,5721
	q_e (mg/g)	51,28	52,91	52,36	52,91
	R^2	0,9974	1,000	1,000	1,000
Parçacık–içi difüzyon	k_{int} [$\text{mg}(\text{g.min}^{1/2})^{-1}$]	2,9438	0,2058	0,1229	0,0255
	R^2	0,7766	0,6140	0,8613	0,8095
	$k_{int,1}$	3,8940	0,9308	0,1794	0,0484
	$k_{int,2}$	1,1560	0,0154	0,0407	0,0061

Adsorpsiyon işleminin hangi kinetik modele uyduğunu belirlemek için 2 ölçüt vardır. Bunlar regresyon katsayısı ve hesaplanan q_e değerleridir. Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’den görülebileceği gibi R^2 değerlerinin 0,99’dan büyük olması ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olması sebebi ile Basic Yellow 28 adsorpsiyonu yalancı–ikinci–derece kinetik modele uymaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için 25, 35, 45 ve 55°C’de

yalancı-ikinci-derece kinetik grafikleri sırasıyla Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.11. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C’deki yalancı ikinci derece kinetik grafikleri



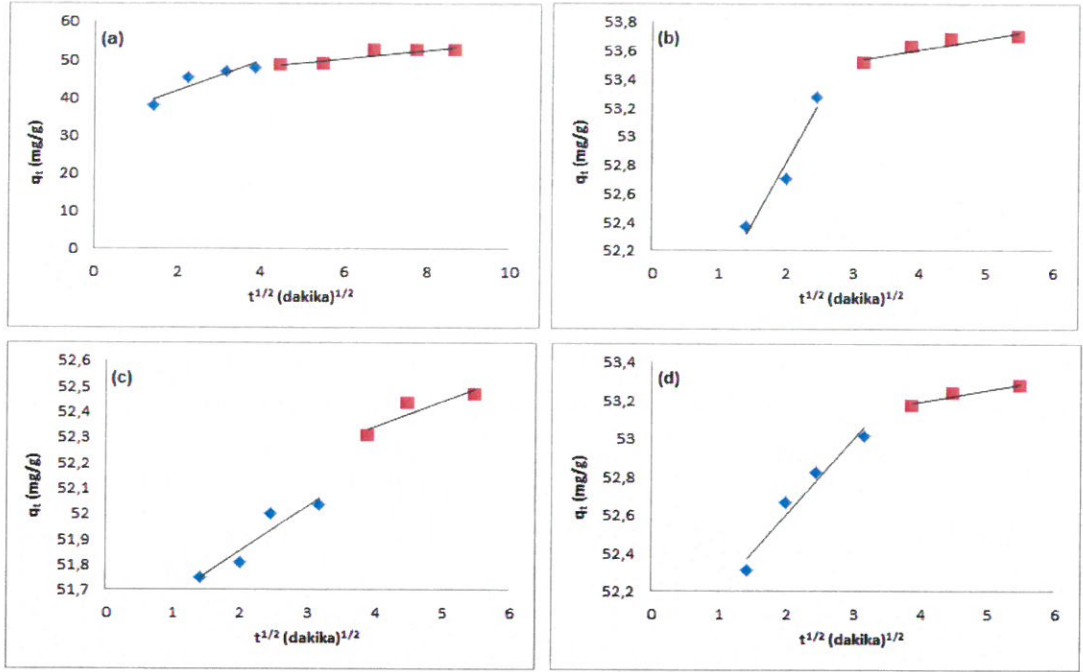
Şekil 3.12. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C’deki yalancı ikinci derece kinetik grafikleri

Yalancı–birinci–derece ve yalancı–ikinci–derece modeller difüzyon mekanizmasını tanımlamak için kullanılamazlar [57]. Bu nedenle bu çalışmada elde edilen verilere parçacık–içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Heterojen adsorbanlar için çoğunlukla hız belirleyici basamak parçacık–içi difüzyonu kapsar. Parçacık–içi difüzyon ard arda gerçekleşen üç basamak ile tanımlanır:

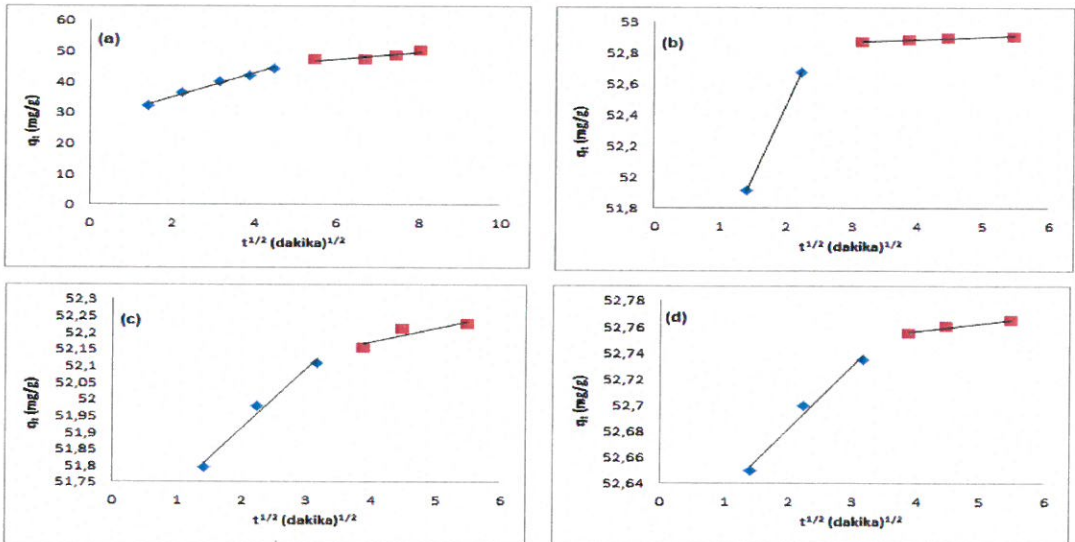
1. Dış (veya) film difüzyonu olarak da bilinen moleküler difüzyon vasıtasıyla adsorbanın dış yüzeyine yoğun çözültiden adsorbatın taşınımı,
2. Parçacıkların yüzeyinden iç sitelere adsorbatın taşınımı veya iç difüzyon,
3. Aktif sitelerden gözeneklerin iç yüzeylerine katı parçacıklarının adsorpsiyonu.

Adsorpsiyon işleminin ortalama hızı en yavaş basamak ile kontrol edilir ve bu basamağa hız belirleyici basamak denir. Batch sisteminde hız belirleyici basamağın doğası katının ve adsorbanın özelliklerinden yararlanılarak belirlenebilir. Parçacık–içi difüzyon olasılığının olduğu bir adsorpsiyon sisteminde bu basamak hız belirleyici basamak olabilir [58,59].

Şekil 3.13. ve Şekil 3.14.’te görüldüğü gibi 25, 35 45 ve 55 °C’de q_t ’nin $t^{1/2}$ ’ye karşı çizilen grafikleri farklı eğimli iki doğrusal bölge içermektedir. Parçacık içi difüzyon katsayıları için hesaplanan $k_{int,1}$ ve $k_{int,2}$ değerleri $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ için Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.13. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri



Şekil 3.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C'deki parçacık-içi difüzyon kinetik grafikleri

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiklerinden görüldüğü gibi adsorpsiyon işlemi iki farklı basamak içermektedir. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'teki grafiklerde görülen iki basamak, adsorpsiyon işleminin ilk önce yüzey adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiğini daha sonra ise parçacık içi difüzyon ile devam ettiğini ifade etmektedir. Grafiklerde yer alan ilk eğri sınır tabaka etkisi, ikinci düz kısım ise parçacık içi veya gözenek içi difüzyon sebebiyledir. Grafiklerin ilk basamağı için belirlenen $k_{\text{int},1}$ değerleri $k_{\text{int},2}$ değerlerinden

daha yüksek olduğundan bu basamak hız belirleyici basamak olamaz. Grafiklerin ikinci basamaklarının eğimleri ise $k_{int,2}$ değerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'teki doğruların kesim noktaları ise sınır tabaka etkisini yansıtmaktadır ve kesim değerleri sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir bilgi verir; belirlenen daha büyük kesim değerleri hız belirleyici basamağa yüzey adsorpsiyonunun katkısının daha büyük olduğunu göstermektedir. Başlangıçta Basic Yellow 28 moleküllerinin $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ nano-parçacıklarının dış yüzeylerine adsorplanmaları sebebi ile adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir. Dış yüzey üzerine adsorpsiyon doygunluğa ulaştığında ise Basic Yellow 28 molekülleri $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ nano-parçacıklarının gözeneklerine girmeye başlayarak nano-parçacıkların iç yüzeyine adsorbe olurlar. Çözeltideki Basic Yellow 28 moleküllerinin derişiminin azalması sonucu difüzyon işlemi dengeye ulaşıncaya kadar difüzyon hızı azalmaya devam eder. Bu çalışmada adsorpsiyon işlemi için parçacık-içi difüzyon kinetik modeli kullanılarak belirlenen daha düşük $k_{int,2}$ değerlerinden dolayı hız belirleyici basamak parçacık içi difüzyondur.

3.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Deneyssel olarak elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ 'ın Basic Yellow 28 adsorpsiyon kapasitesini analiz etmek amacıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri seçildi ve bu izotermelerin eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri hesaplandı. $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ 'ın Basic Yellow 28 için izoterm sabitleri ve R^2 değerleri Tablo 3.3. ve Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

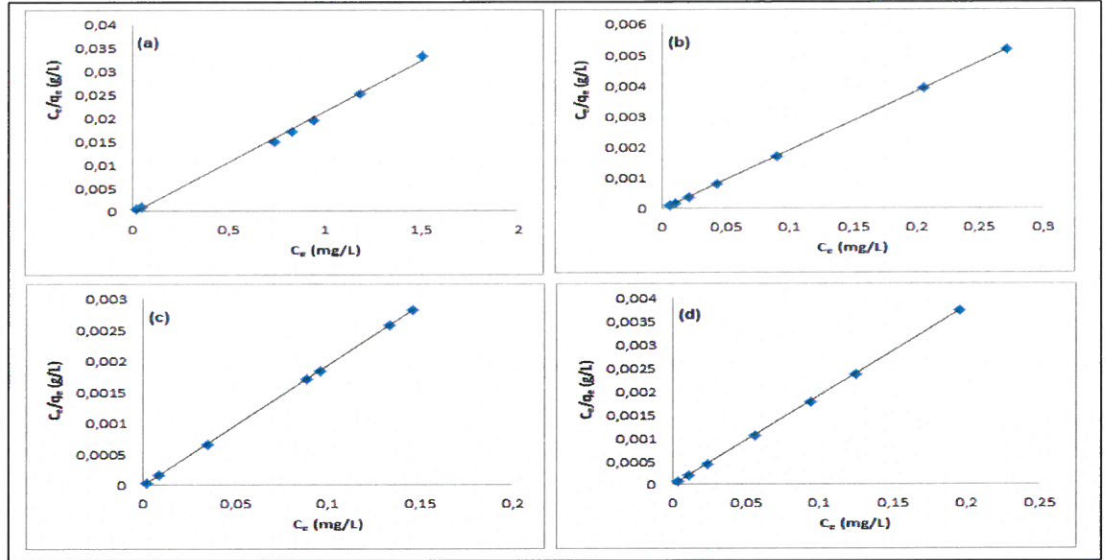
İzoterm	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir İzotermi	q_e (mg/g)	45,87	52,36	51,81	52,36
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	0,0545	1,910	4,825	2,388
	R^2	0,9980	1	1	1
	R_L	0,012-0,455	0,002-0,080	0,01-0,094	0,002-0,095
Freundlich İzotermi	k_f (L/mg)	47,34	52,34	51,58	52,21
	$n \times 10^{-2}$	0,32	1,61	3,22	2,38
	R^2	0,8871	0,8307	0,8228	0,7997

Tablo 3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

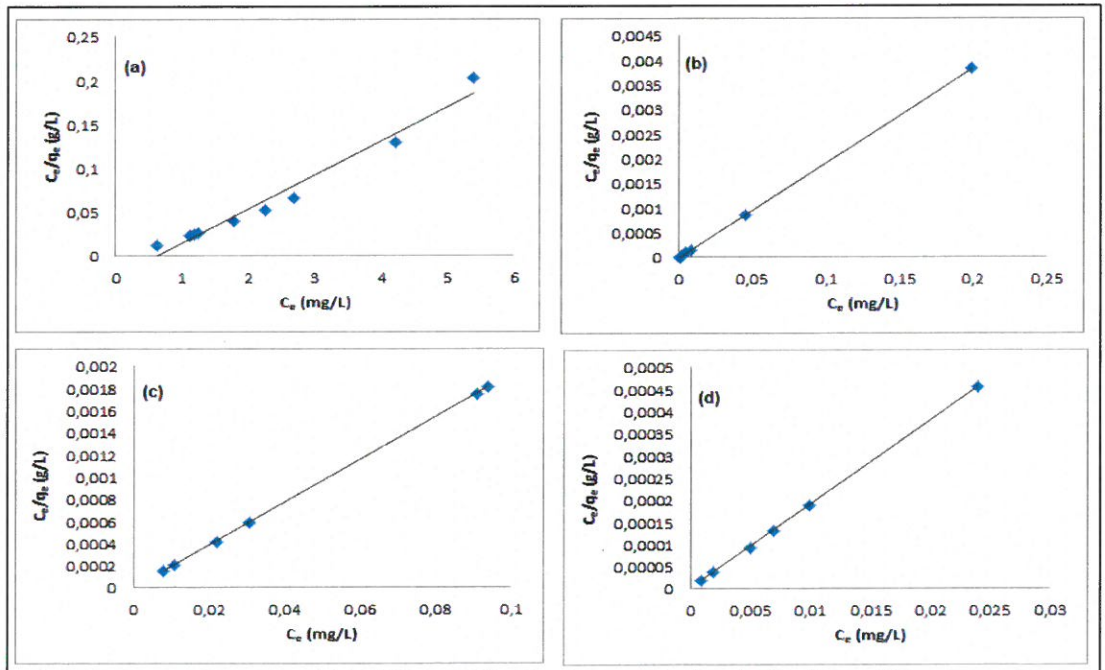
İzoterm	Parametreler	25°C	35°C	45°C	55°C
Langmuir İzotermi	q_e (mg/g)	45,57	51,81	51,81	52,63
	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mg)	0,0016	6,433	6,433	95,00
	R^2	0,9722	0,9999	1	1
	R_L	0,012-0,455	0,002-0,080	0,01-0,094	0,002-0,095
Freundlich İzotermi	k_f (L/mg)	49,42	51,90	51,40	52,56
	$n \times 10^{-3}$	0,0035	0,312	0,285	1,666
	R^2	0,8680	0,7436	0,9241	0,7990

Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'te verilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermi için sırasıyla Eşitlik (1.3) ve Eşitlik (1.5) kullanılarak elde edilmiştir. R^2 değerleri (korelasyon sabitleri) en küçük kareler metodundan hesaplanmıştır. Tablo 3.3. ve Tablo 3.4.'te görüldüğü gibi, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için belirlenen R^2 değerlerinin çalışılan dört farklı sıcaklık için daha yüksek olması nedeniyle, adsorpsiyon işlemini en iyi temsil eden izotermi Langmuir İzotermi olduğu sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterm modeli tek tabakalı

adsorpsiyon için önerilmiştir ve adsorban yüzeyinin homojen olduğu ve eş enerjili aktif sitelerin varlığını kabul etmektedir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için 25, 35, 45 ve 55 °C’de çizilen Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrileri sırasıyla Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.15. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C’deki Langmuir izoterm grafikleri

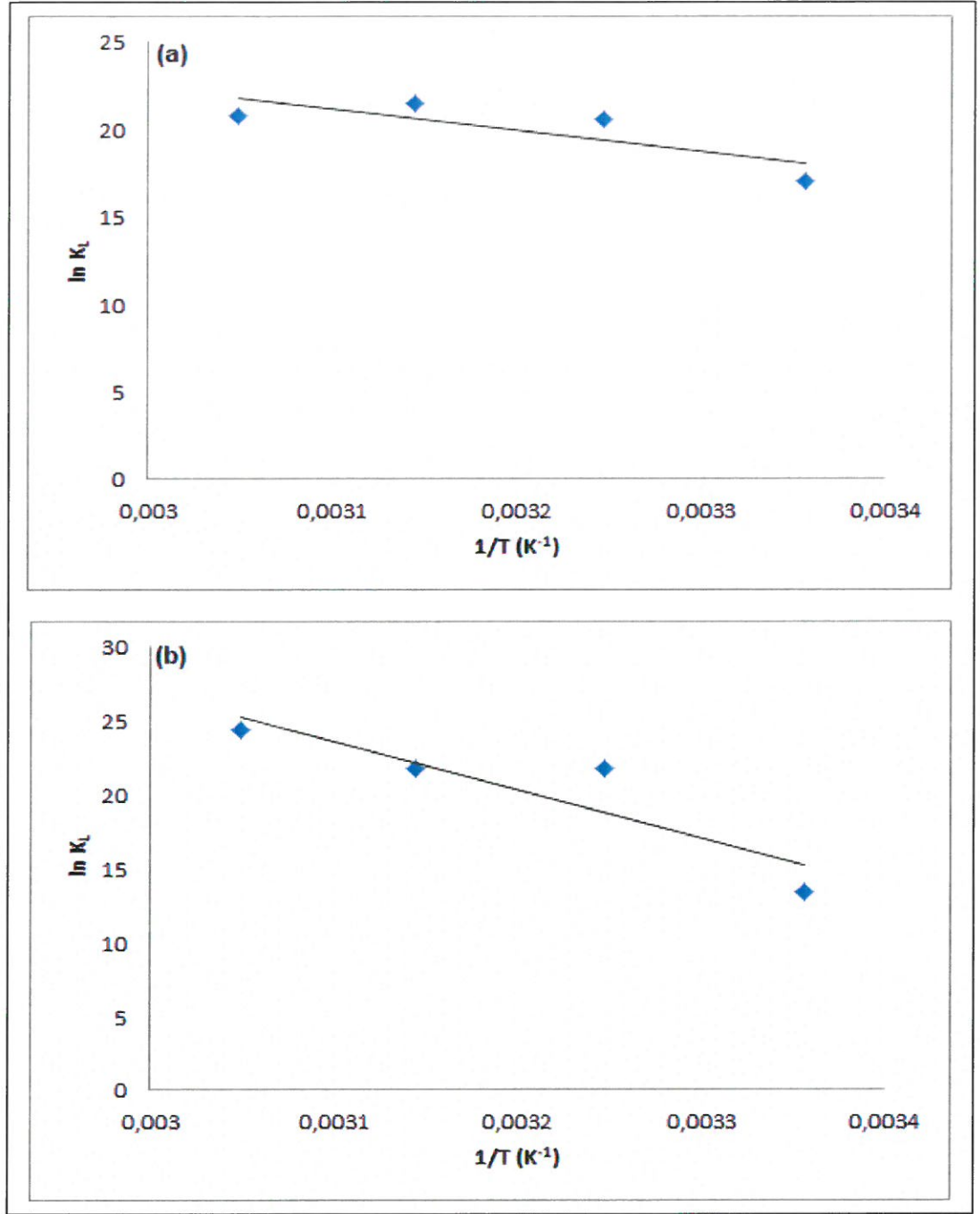


Şekil 3.16. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C ve d) 55 °C’deki Langmuir izoterm grafikleri

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının kilit noktasıdır. Eşitlik (1.9) kullanılarak, $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ (K_L ; Langmuir sabiti) grafiği çizildiğinde, doğrunun eğiminden yararlanarak ΔH° ve kesim noktasından yararlanarak da ΔS° değeri hesaplanabilir. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için çizilen grafikler Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemi için ΔG° değerleri ise Şekil 3.17. yardımı ile belirlenen ΔH° ve ΔS° değerleri kullanılarak dört farklı sıcaklık için hesaplanmış ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için sırasıyla Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için elde edilen deneysel veriler ve Şekil 3.15 yardımı ile belirlenen pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu belirtmektedir. Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi araştırıldığında ortam sıcaklığının artması ile adsorplanan boyar madde miktarının arttığı görülmüştür. Pozitif ΔS° değerleri ise adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir. Yüzeydeki veya polar olmayan çözünen maddelerin çevresindeki suyun tekrar düzenlenmesi veya tekrar yönelmesi entropi için elverişsizdir. Böylece var olan su yapısı bozulur ve çevredeki su molekülleri yeni ve daha düzensiz bir yapıya sahip olur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu sonucu boyar maddenin çevresindeki su moleküllerinin sayısı azalır ve böylece su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Bu nedenle ΔS° 'nin pozitif değeri adsorpsiyon süresince katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Çalışılan dört farklı sıcaklık için hesaplanan negatif ΔG° değerleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarına Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun termodinamik olarak mümkün olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.17. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetik nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

Tablo 3.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25 °C b) 35 °C ve c) 45 °C d) 55 °C için hesaplanan ΔG° değerleri

T	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)
298	+101,84	+491,59	- 44,655
308			- 49,571
318			- 54,487
328			- 59,453

Tablo 3.6. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonu için ΔH° , ΔS° ve a) 25 °C b) 35 °C ve c) 45 °C d) 55 °C için hesaplanan ΔG° değerleri

T	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
298	+270,94	+1,036	- 37,794
308			- 48,154
318			- 58,514
328			- 68,874

Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi genellikle -20 ve 0 kJ/mol arasında iken kimyasal adsorpsiyon için -80 ve -400 kJ/mol arasında değişmektedir [60]. Bu çalışmada farklı sıcaklıklar için hesaplanan ΔG° değerleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarına Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon olduğunu ancak bu fiziksel adsorpsiyonun zayıf kimyasal bir etki tarafından güçlendirildiğini göstermektedir.

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıkları başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve XRD, FTIR, SEM, TEM ve TGA/DTA gibi yöntemler ile karakterize edilmiştir. TEM analizleri sonucu nano-parçacıkların çekirdek/kabuk yapıları gözlenerek doğrulanmıştır. FTIR analizleri ile nano-parçacıkların yapısına amin ve tiyol gruplarının katıldığı ispatlanmıştır. XRD analizleri ile nano-parçacıkların yapısındaki magnetit varlığı belirlenmiştir.
2. Çalışmada sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ için spesifik yüzey alanları sırası ile $139,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $235,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.
3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi pH 4,0–12,0 arasında çalışılmış ve ortam pH'sının artmasıyla, adsorplanan Basic Yellow 28 miktarının arttığı bulunmuştur.
4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklar için çalışılmış ve sıcaklığın artmasıyla, adsorplanan Basic Yellow 28 miktarının arttığı bulunmuştur.
5. Adsorpsiyon işlemi için termodinamik veriler hesaplanmış ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin değerleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ için 25°C 'de sırasıyla $-44,655 \text{ kJ/mol}$, $+101,84 \text{ kJ/mol}$ ve $+491,00 \text{ J/molK}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano parçacıkları için ise 25°C 'de sırasıyla $-37,794 \text{ kJ/mol}$, $+270,94 \text{ kJ/mol}$ ve $+1036 \text{ J/molK}$ olarak belirlenmiştir.
6. Negatif ΔG° değerleri $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarına Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun termodinamik olarak mümkün olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.
7. Pozitif ΔH° değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermiştir.

8. Pozitif ΔS° değerleri, adsorpsiyon sırasında katı-sıvı ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.
9. Elde edilen deneysel adsorpsiyon verilerine Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmış ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıkları üzerine adsorplanan Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir modeline uyması $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarının yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağıldığını yani yüzeyin homojen olduğunu ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekteştiiğini ortaya koymaktadır.
10. Elde edilen deneysel adsorpsiyon verilerine yalancı-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve parçacık-içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmış ve yalancı-ikinci-derece kinetik modeli için belirlenen regresyon katsayısının diğer kinetik modellerin regresyon katsayılarından daha büyük olduğu bulunmuştur. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıkları üzerine Basic Yellow 28 adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.
11. Deneysel adsorpsiyon verilerine parçacık-içi difüzyon kinetik modeli uygulanmış ve elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon işleminin iki basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekteştii belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için hız belirleyici basamağın ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarının iç kısımlarına Basic Yellow 28 moleküllerinin adsorplandığı parçacık-içi difüzyon basamağı olduğu belirlenmiştir.
12. Adsorpsiyona etki eden parametrelerin araştırılması sonucunda; Basic Yellow 28 adsorpsiyonunda $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıkları için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 55°C sıcaklık, 20 mg adsorban miktarı ve bazik pH şartlarında gerçekteştii belirlenmiştir.
13. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre, sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıklarının, sulu çözeltilerden Basic Yellow 28 giderimi için potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

4.2. Öneriler

Çalışma kapsamında sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nano-parçacıkları magnetik özelliğe sahip olmaları sebebi ile özellikle adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinden sonra adsorbanın süspansiyondan ayrılması aşamasında karşılaşılan zorlukların üzerinden gelinmesi açısından oldukça büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca her iki adsorbanın oldukça büyük spesifik yüzey alanı verileri bu nano-parçacıkların farklı boyaların yanı sıra günümüzde su kaynaklarını tehdit eden metaller, fenoller gibi toksik özelliğe sahip organik maddeler ve pestisitler gibi toksik tarım ilaçlarının gideriminde kullanılabilirliği için umut vaat etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Fayazi M., Ghanei-Motlagh M., Taher, The Adsorption of Basic Dye (Alizarin Red S) from Aqueous Solution onto Activated Carbon/ γ -Fe₂O₃ Nano-Composite: Kinetic and Equilibrium Studies, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **40**, 35-43.
- [2] Ozdemir C., Oden M. K., Sahinkaya S., Güçlü D., The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127, *Color Technol*, 2011, **127**(4), 268-273.
- [3] Işık M., Sponza D.T., *Separation and Purification Tech.*, 2008, **60**, 64.
- [4] Ömer Ö., Tekstil atık sularındaki boyar maddelerin killer ile adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 322665.
- [5] Forgacs E., Serhaty T., Oros G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ, Int.*, 2004, **30**, 953-971.
- [6] Melis G., Demir oksit nanopartiküller ile metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması, önderştirilmesi ve tayini, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016, 421323.
- [7] Ertürk H., *Çevre Bilimlerine Giriş*, Vipaş A.Ş., Bursa, 1998.
- [8] Yetiş Ü., Gören S., Cırık K., Yiğit N., *KAMAG Projesi El Kitabı*, TÜBİTAK, 109G083, 2000.
- [9] Ateş A., Otomotiv Endüstrisinde Atık Sularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2006, 181822.
- [10] Aksu Z., Gönen F., Atık sularda ikili Ağır Metal ve Fenol-Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon/biyosorpsiyonun Karşılaştırılması Olarak İncelenmesi, *TÜBİTAK-TDABÇAĞ* 1987097, 2000.
- [11] Ahmet S.S., Atık sulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 322364.
- [12] Ekmekyapar F., Bakır ve Kurşun İyonlarının *Cladonia Rangiformis* Hoffm. Gle. Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2004, 155569.

- [13] Kayacan S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213801.
- [14] Alyüz B., Veli V., Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated wastewater treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2005, **3**, 94-105.
- [15] Ross S., Oliver J.P., *On Physcal Adsorpstion*, John Wiley And Sons, USA, 1964.
- [16] Hassler, J.W., *Purification with activated carbon*: Chemical Publishing Co., USA, 1974.
- [17] Sarıkaya Y., Fizikokimya, 2.Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1197.
- [18] Damla M., Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2011, 284341.
- [19] Şengül F., Küçükgül Y.E., *Çevre Mühendisliğinden Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, İzmir, 1998.
- [20] Hakan Ç., Manyetit/Modifiye manyetit nano-taneciklerin sentezi ve sulu ortamlardan Cr(VI) giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2015, 398564.
- [21] Weber J.R., *Physicochemical Proseses for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, USA, 1972.
- [22] Anonim, *Türkiye'nin Çevre Sorunları*, Türkiye Çevre Vakfı, Ankara, 2003.
- [23] Weber W.J., Morris J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. San. Engt. Diy.*, 1964, **89**, 31-39.
- [24] Bektaş N., Engin G., “Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Genel Amaçlı İzoterm Modellerinin İncelenmesi”, *CEVKOS*, 2006.
- [25] Langmuir İ., The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mice and platinum, *Journal of American Chemical Society*, 1918, **40(9)**, 1361-1403.
- [26] Beyhan M., Atık Çamurlar ve Eve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003, 139792.
- [27] Rubin A.J., Mercan D.L., Adsorption of Inorganik Solid-Liquid Interface, *M.A. Anderson and A.J. Rubin Eds.*, 1981, **1**, 295-348.
- [28] House J.E., *Principles of chemical kintetics*, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA, 1997.

- [29] Freundlich HMF., Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry, 1906, **57**(385), 292.
- [30] Mathews A.P., Weber W.J., *AIChE symp. Ser.*, 1976, **73**, 91-98.
- [31] Lagergen S., Zur theorie der sogenannten Adsorption gel oster stoffe, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens*, 1898, **25**(4), 1-39.
- [32] Ho Y.S., McKay G., Pseudo second order model for sorption proceses, *Process Biochemistry*, 1999, **34**, 451-465.
- [33] Hunter R.S., *Zeta potantial in colloid science: Principles and applications Academic Press*, London, 1981.
- [34] Doğan M., Sulu ortamda Perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2001, 112640.
- [35] Kelly E.G., Spottiswood D.J., in *Introduction to Mineral Processing*, Wiley, New York, 1982.
- [36] Yurdanur A., Farklı Kil Yüzeylerine Çeşitli Polimerlerin Adsorpsiyonu ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, KOU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259382.
- [37] Hunter R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [38] Köçkar H., Süperparamagnetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu, Balıkesir, 2008.
- [39] Wu S., Sun A., Zhai F., Wang J. ve Xu W., Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation, *Materials Letters*, 2011, **1**, 1882-1884.
- [40] Zafer D., Önder O., Modifiye edilmiş sentetik ve doğal zeolitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerin kıyaslanması, *Anadolu University, Journal of Science and Technology*, 2013, **14**(1), 75-90.
- [41] Mithat Ç., Reyhan Ö., Decolorization of Basic Yellow 28 with Polimerik Adsorbent, Yalova University, *Journal of the Turkish Chemical Society*, 2015, **2**(3), 32-35.
- [42] Asuhan U., Magnetik nano partiküllere immobilize edilmiş imin yapılarının sentezi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi , Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2015, 409849.
- [43] Kader T., Hasan T., Evren T., Magnetik Aljinat/Perlik kompozit mikro mikrokürelerinin karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi, Yüksek Lisans

Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2017, **21**(6), 1483-1496.

- [44] Turkan K, Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **294**, 255-264.
- [45] Deniz İ. Ç., Alizarin kırmızı boyasının Hidroksiapatit kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorlu, 2018, **1**, 58-66.
- [46] Singh K. K., Singh A. K., Hasan S. H., Low-cost bio-sorbent "wheat bran" for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technology*, 2006, **97**, 994-1001.
- [47] Wang L., Sun Y., Wang J. ve Yu A., Preparation of surface plasmon resonance biosensor based on magnetic core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{SiO}_2$ nanoparticles, *Gov't. Journal Article*, 2011, **1**, 484-490.
- [48] Esmaeilipour M., Sardarian A. R. ve Javidi J., Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **1**, 359-367.
- [49] Wang J., Zheng S., Shao Y., Liu J., Xu Z., Zhu D. Amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **349**, 293-299.
- [50] Shengxiao Z., Yuanyuan Z., Junshen L., Qiang X., Huaqing X., Xinyu W., Hui X., Jing Z., Thiol modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **226**, 30-38.
- [51] Sun L., Hu S., Sun H., Guo H., Zhu H., Liu M., Sun H., Malachite green adsorption onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: isotherms, kinetic and process optimization, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 11837-11844.
- [52] Xu Z., Li W., Xiong Z., Fang J., Li Y., Wang Q., Zeng Q., Removal of anionic dyes from aqueous solution by adsorption onto amino functionalized magnetic nanoadsorbent, *Water Treat.*, 2016, **57**, 7054-7065.
- [53] Zhuoxing W., Jiang X., Yunjun H., Heng Z., Junliang Z., Yu L., Zimo Lou, Xinhua X., Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nanoparticles, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **60**, 394-402.
- [54] Xu Z., Li W., Xiong Z., Fang J., Li Y., Wang Q., Zeng Q., Desalin. Water Treat Removal of anionic dyes from aqueous solution by adsorption onto amino-functionalized magnetic nanoadsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57**, 7054-7065.

- [55] Araghi S.H., Entezari M.H., Amino-functionalized silica magnetite nano particles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **333**, 68–77.
- [56] Sun L., Hu S., Sun H., Guo H., Zhu H., Liu M., Sun H. Malachite green adsorption onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: isotherms, kinetic and process optimization, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 11837-11844.
- [57] Weber W.J., Morris J.C., Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from wastewater by adsorption, *Proceedings of 1st International Conference on Water Pollution Symposium*, Pergamon Press, Oxford, 1962.
- [58] Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G., Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 2897–2904.
- [59] Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.*, 2009, **153**, 1–8.
- [60] Kara A., Demirbel E., Tekin N., Osman B., Beşirli N., Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **286**, 612–623.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Tekin N., **Kuzucuk S.**, Erdem B., Erdem S., Basic Yellow 28 Adsorption onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$:isotherms, kinetic and process optimization , *ISEEP 2017, VII. International Symposium on Ecology And Environmental Problems*,, Çanakkale, Turkey, 04-07 October 2017.

Tekin N., **Kuzucuk S.**, Erdem B.,Erdem S., Magnetik Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi İçin Kullanılması, *USK 2017, XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi*,, Yalova, Türkiye, 17-19 Mayıs 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kocaeli'nin Kandıra ilçesinde doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimi Kocaeli'de tamamladı. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2014 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli'de bulunan Uğur Okulları'nda Kimya öğretmeni pozisyonunda işe başladı ve hala devam etmektedir. 2014-2015 yılının 2.yarı yıl döneminde Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.