

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜMÜŞ İÇEREN DOĞAL KALSİYUM KARBONAT
NANOKOMPOZİTİ İLE Cu(II) GİDERİMİ

İLKNUR KOYUER

KOCAELİ 2023

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GÜMÜŞ İÇEREN DOĞAL KALSİYUM KARBONAT
NANOKOMPOZİTİ İLE Cu(II) GİDERİMİ**

İLKNUR KOYUER

**Doç. Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ
Danışman, Kocaeli Üniv.**

.....

**Prof. Dr. Deniz BİNGÖL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

.....

**Doç. Dr. Funda AYDIN
Jüri Üyesi, Van Yüzüncü Yıl Üniv.**

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 21/06/2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler tarafından no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm. .

İlknur KOYUER

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki makale, kitap, tebliğ, lisans, patent gibi çalışmalarda kullanımı, danışmanımın isim hakkı saklı kalmak koşuluyla ve her iki tarafın bilgisi dâhilinde bana ait olacaktır.

Tezin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

İlknur KOYUER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması kapsamında en büyük teşekkürüm, çalışmanın her aşamasında yanımda olan, bilgi ve becerisi ile yol gösteren, her sorunumda bana destek olan, moral ve motivasyon sağlayan, devam edip bu tezi bitirmemde en büyük role sahip olan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'adır.

Süreç boyunca maddi manevi her konuda yanımda olan yaşadığım tüm aksiliklere çözüm üreten canım eşim Mehmet KOYUER'e yüksek lisansım süresince bana gösterdiği anlayış, sabır ve destek için teşekkür ederim. Tez sürecinde çok ilgilenemediğim canım oğlum Mehmet Mert KOYUER'e ve dualarıyla bana hep yanımda olan canım annem Gülten ERGÜN'E teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs – 2023

İlknur KOYUER



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Sudaki Kirlilik ve Atık Sular.....	3
2.2. Ağır Metaller ve Özellikleri.....	4
2.2.1. Bakırın Etkileri.....	5
2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	6
2.4. Adsorpsiyon.....	8
2.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	9
2.4.2. Adsorpsiyon Sürecine Etki Eden Faktörler.....	10
2.4.2.1. Adsorbanın Tanecik Büyüklüğü.....	10
2.4.2.2. Adsorplayıcı Madde Miktarı.....	10
2.4.2.3 Temas Süresi.....	10
2.4.2.4. Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	10
2.4.2.5. pH.....	11
2.4.2.6. Sıcaklık.....	11
2.4.2.7. Çözünen Maddenin Türü.....	11
2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	11
2.4.3.1. Langmuir İzotermi.....	13
2.4.3.2. Freundlich İzotermi.....	15
2.4.3.3. Temkin İzotermi.....	16
2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	17
2.4.4.1. Yalancı I. Mertebeden Tepkime Hız Denklemi (Lagergren Denklemi).....	17
2.4.4.2. Yalancı II. Mertebeden Tepkime Hız Denklemi (H ₀ Denklemi).....	17
2.4.4.3. Elovich Modeli.....	18
2.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	18
2.4.6. Adsorbanlar.....	20
2.4.7. Deniz Kabukları.....	21
2.5. Nanoteknoloji.....	21
2.5.1. Nanomateryallerin Sınıflandırılması.....	22
2.5.2. Soymetal Nanoparçacıklar.....	25
2.5.3. Nanoparçacık Sentez Yöntemleri.....	26
2.6. Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	35
3.1.1.1. FAAS.....	35

3.1.1.2. pH Metre	35
3.1.1.3. Analitik Terazî.....	35
3.1.1.4. Etüv	35
3.1.1.5. Manyetik Karıştırıcı	35
3.1.1.6. Deiyonize Su Cihazı.....	35
3.1.1.7. Analitik Öğütme Değîrmeni (Bilyeli Öğütücü)	35
3.1.1.8. Infrared Spektrofotometresi (FT - IR).....	36
3.1.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	36
3.1.1.10. X Işımları Difraksiyonu (XRD) Cihazı	36
3.1.1.11. X Işımı Floresans Spektroskopisi (XRF) Cihazı	37
3.1.2. Kullanılan Çözeltiler.....	37
3.1.2.1. Cu(II) Stok Çözeltisi	37
3.1.2.2. 0,1 M NaOH Çözeltisi.....	37
3.1.2.3. 0,1 M HCl Çözeltisi	37
3.1.2.4. 1 M AgNO ₃ Çözeltisi	37
3.1.3. Adsorbanın Hazırlanması	37
3.1.3.1. Deniz Kabuğu Tozu	37
3.1.3.2. Deniz Kabuğu-Ag Nanokompoziti.....	38
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri	38
3.2.2. Karakterizasyon Analizleri	40
3.2.2.1. İzoelektrik Noktanın Belirlenmesi	40
3.2.2.2. XRF Analizi	40
3.2.2.3. SEM Analizi	40
3.2.2.4. XRD Analizi.....	41
3.2.2.5. FT-IR Analizi	41
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Deneysel Bulgular.....	42
4.1.1. Karakterizasyon Analizleri	42
4.1.1.1. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti XRD analizi.....	42
4.1.1.2. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti XRF Analizi	43
4.1.1.3. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti SEM Analizi.....	44
4.1.1.4. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti FT-IR Analizi	46
4.1.2. Adsorpsiyon Deneyleri	48
4.1.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi	48
4.1.2.2. Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi (pH _{pzc}).....	49
4.1.2.3. Adsorban Miktarının Etkisi	50
4.1.2.4. Cu(II) Derişiminin Etkisi	51
4.1.2.5. Karıştırma Hızının Etkisi	52
4.1.2.6. Sıcaklığın Etkisi	53
4.1.2.7. Temas Süresinin Etkisi.....	54
4.1.3. Kinetik Modelleme	55
4.1.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Belirlenmesi	56
4.1.5. Adsorpsiyon İzoterm Modellemesi.....	57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR.....	63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Su kirleticileri.	4
Şekil 2.2.	Adsorpsiyon izoterm tipleri	12
Şekil 2.3.	Adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir modelinin lineer hali	14
Şekil 2.4.	Adsorpsiyon izotermlerinden Freundlich modelinin lineer hali	16
Şekil 2.5.	Nanokompozit yüzey-hacim oranı değişimi	22
Şekil 2.6.	Organik nanokompozitleri a) Dendrimer b) Lipozom c) Misel.....	23
Şekil 2.7.	Karbon temelli nanoparçacıklar a) Fulleren b) Grafen c) Nanotüp d) Nanolif e) Karbon karası	24
Şekil 2.8.	Metal nanokompozitleri.....	25
Şekil 2.9.	Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlar olarak ayrılan nanokompozit sentez yöntemleri	27
Şekil 2.10.	Nanokompozit sentezleme yöntemleri	28
Şekil 2.11.	FAAS cihazı.....	34
Şekil 3.1.	(a) Zirkonyum bilye (b) MSE-TEC marka bilyeli değirmen.....	36
Şekil 3.2.	Kocaeli'nin Kandıra ilçesi Kefken bölgesinden toplanan deniz kabukları	38
Şekil 4.1.	Deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait XRD görüntüsü.....	42
Şekil 4.2.	SEM analizi sonucu elde edilen mikrografları a)Deniz kabuğu tozu (200 µm) b) Deniz kabuğu tozu (10 µm) c) Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti (50 µm) d) Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti (5 µm) e)Deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin SEM-EDX Spektrumu	45
Şekil 4.3.	FT-IR spektrumları a) Deniz kabuğu tozu b) Cu(II) içeren deniz kabuğu-Ag nanokompoziti c) Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti.....	47
Şekil 4.4.	Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti için başlangıç pH'ının etkisi.....	49
Şekil 4.5.	Deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait pH _{pzc} eğrisi.....	50
Şekil 4.6.	Deniz kabuğu-Ag nanokompozit miktarının etkisi.....	51
Şekil 4.7.	Cu(II) derişiminin etkisi.	52
Şekil 4.8.	Karıştırma hızının etkisi.	53
Şekil 4.9.	Sıcaklığın etkisi	54
Şekil 4.10.	Temas süresinin etkisi.....	55
Şekil 4.11.	Temkin izoterm model grafiği	58
Şekil 4.12.	Freundlich izoterm model grafiği	58
Şekil 4.13.	Langmuir izoterm model grafiği.....	59

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Dünya Sağlık Örgütüne göre ağır metallerin sınır değerleri	5
Tablo 4.1. Deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait XRF sonuçları.....	44
Tablo 4.2. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile Cu(II) giderimi için kinetik modellere ait parametreler	56
Tablo 4.3. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile Cu(II) giderimi için termodinamik parametreler.....	56
Tablo 4.4. Cu(II) giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları.....	59
Tablo 4.5. Önerilen nanokompozit adsorbanın sulu çözeltilerden Cu(II) giderim veriminin bazı nanokompozit adsorbanlar ile karşılaştırılması	60



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_T	: Toth Sabiti
C_e	: Çözünen Derişimi
dm^3	: Desimetreküp
g	: Gram
K	: Kelvin
k_1	: 1. Mertebeden Hız Sabiti (1/dk)
k_2	: 2. Mertebeden Hız Sabiti, (g/mg.dk)
K_c	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
K_L	: Langmuir Sabiti
L	: Litre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojen İyonları Derişimi
ppb	: Page Per Bilion
q_e	: Birim Adsorban Üzerine Adsorblanan Madde Miktarı, (mg/g)
R	: Gaz Sabiti, (J/mol. K)
R_L	: Ayrırma Faktörü
rpm	: 1 Dakikada Gerçekleşen Dönüş Sayısı
T	: Mutlak Sıcaklık (K)
t	: Zaman
α	: Başlangıç Adsorpsiyon Hız Sabiti, (mg/g.dk)
β	: Desorbsiyon Sabiti, (g/mg)
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisindeki Değişim, (kJ/mol)
ΔH	: Entalpideki Değişim, (kJ/mol)
ΔS	: Entropideki Değişim, (kJ/mol.K)

Kısaltmalar

FAAS	: Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Scanning Electron Microscopes (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-Ray Diffraction (X Işını Difraksiyonu)
XRF	: X-Işınları Floresans Spektroskopisi

GÜMÜŞ İÇEREN DOĞAL KALSİYUM KARBONAT NANOKOMPOZİTİ İLE Cu(II) GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, Kandıra bölgesinden toplanan deniz kabukları kullanılarak deniz kabuğu tozu elde edilmiştir. Elde edilen tozlar ile Ag iyonları bilyeli öğütücü kullanılarak nanokompozit haline getirilmiştir. Hazırlanan nanokompozit malzemenin adsorban olarak model sulu ortamdan Cu(II) gideriminde kullanım potansiyeli incelenmiştir. Adsorpsiyon olayına etki eden faktörler başlangıç metal derişimi, pH, temas süresi, sıcaklık, adsorban miktarı ve karıştırma hızıdır. Bu faktörlerin Cu(II) giderim verimine olan etkileri klasik tek değişkenli yöntemler ile incelenmiştir. Kinetik modeller, termodinamik çalışmalar, denge izoterm modelleri incelenmiştir. Adsorban olarak oluşturulan deniz kabuğu-Ag nanokompozit malzemesinin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını Difraktometresi (XRD), X-ışını floresans spektrofotometresi (XRF), yüzey sıfır yük noktası analizi (pHpzc) kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için elde edilen kompozitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, deniz kabuğu-Ag kompozitinin sahip olduğu yüzey alanının adsorpsiyon yapabilen fonksiyonel yapılara sahip olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, doğal bir kalsiyum karbonat kaynağı olan deniz kabuklarının Ag ile oluşturduğu nanokompozit malzeme kolay, zahmetsiz ve ekonomik bir şekilde elde edilmiştir. Bu nanokompozitin model sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunun uzaklaştırılmasındaki performansı incelenmiş ve literatürdeki birçok adsorbana göre iyi sonuç verdiği görülmüştür. Elde edilen nanokompozitin boya ve diğer ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında da etkili olacağı düşünülmektedir. Ayrıca Ag nano malzemelerinin var olan farklı uygulama alanlarında da denenmesi söz konusudur.

Anahtar Kelimeler: Adsorbsiyon, Ag, Cu(II), Deniz Kabuğu, Nanokompozit.

Cu(II) REMOVAL BY SILVER CONTAINING NATURAL CALCIUM CARBONATE NANOCOMPOSITE

ABSTRACT

Within the scope of this study, seashell powder was obtained by using seashells collected from the Kandira region. The obtained powders and Ag ions were formed into nanocomposites using a ball mill. The potential for use of the prepared nanocomposite material as an adsorbent in the removal of Cu(II) from model aqueous media was investigated. The effects of the factors affecting the adsorption (pH, initial metal concentration, amount of adsorbent, contact time, temperature, mixing speed) on the Cu (II) removal efficiency were investigated by classical univariate methods. Kinetic models, thermodynamic studies, equilibrium isotherm models are studied. Characterization of seashell-Ag nanocomposite material formed as adsorbent scanning electron microscope (SEM), X-Ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectrophotometer (XRF), surface zero point analysis (pHpzc) was used. In order to explain the adsorption mechanism, the changes in the surface morphology of the obtained composite before and after adsorption were investigated fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). The obtained results showed that the seashell-Ag composite has functional structures capable of adsorption.

As a result, the nanocomposites material made of seashells, which is a natural source of calcium carbonate, with Ag was obtained easily, effort lessly and economically. Its performance in removing Cu(II) ions from model aqueous solutions was investigated and it was seen that it gave good results compared to many adsorbents in the literature. It is thought that the obtained will also be effective in removing paint and other heavy metals from aqueous environments. In addition it is possible to test Ag nanomaterials in different existing educational areas.

Keywords: Adsorption, Silver, Cu(II), Sea Shell, Nanocomposite.

1.GİRİŞ

Atom ağırlıkları 63,5 g/mol ile 200,6 g/mol arasında değişen ve özgül ağırlıkları 5 g/mL'den büyük olan elementler ağır metaller olarak ifade edilir. Günümüzde artan kirlilikler, hızlı sanayileşme ve şehirleşme, ağır metallerin herhangi bir işlem görmeden atık olarak uzaklaştırılmaması nedeniyle çevrede birikmesine sebep olmuştur (Ahmad ve Bhatti, 2012). Ağır metaller sulu ortamda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu yüzden canlılar tarafından tutulabilir. İnsan vücudunda biriken ağır metaller sağlık açısından ciddi problemler yaratabilir (Barakat, 2010).

Bakır yüksek derişimlerde toksik olan bir elementtir. Bununla birlikte belirli miktarlarda insan sağlığı ve yaşamı için önemlidir. Bakır ve bileşikleri yüzey sularında sıklıkla bulunur. Potansiyel bakır içeren atık kaynakları arasında kaplama banyoları, gübre endüstrisi ve boyalar bulunur (Ahmad ve Bhatti, 2012). Bakır gibi metalle kirlenmiş atık suyun çevreye deşarjından önce arıtılması gereklidir. Ağır metal giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknolojiler geliştirilmiştir. Atık sulardan ağır metallerin giderimi, kimyasal çökeltme, iyon değişimi, elektrokimyasal giderim gibi geleneksel yöntemler ile gerçekleştirilebilir. Bu proseslerin bazı dezavantajları vardır. Kirli çamur üretimi, verimin düşük olması, enerji maliyetinin fazla olması bu sebeplerden sayılabilir (Barakat, 2010).

Doğal malzemeler ile adsorpsiyon, bu tür sorunları çözmek için başka bir alternatif yöntemdir. Doğal malzemeler ile adsorpsiyon diğer teknolojilere göre daha ucuz ve daha etkili bir yöntemdir. Düşük maliyetli ve kolayca bulunabilen bir adsorban arayışı, tarımsal ve biyolojik kökenli malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır (Ahmad ve Bhatti, 2012). Kalsiyum karbonatın sulu çözeltilerdeki ağır metalleri % 99'a varan oranlarda etkili bir şekilde giderdiği bilinmektedir (Tizo ve diğ., 2018). Pek çok araştırmacı kirli sudan toksik metalleri uzaklaştırmak için kireç taşı kullanmış ve kalsiyum karbonatın ağır metaller ile kirlenmiş sularda oldukça yüksek uzaklaştırma verimine sahip olduğunu ifade etmiştir (Ahmad ve Bhatti, 2012).

Genellikle 1 ile 1000 nanometre arasında değişen nano ölçekli malzemelerin hazırlanması gelişmekte olan bir nanoteknoloji alanıdır. Nanomalzemeler, güneş enerjisi kullanımı, kataliz, tıp ve su arıtma gibi alanlarda teknolojik ve çevresel zorluklara

çözümler sağlayabilir. Nanomalzemeler genellikle makro ölçekli muadillerine kıyasla benzersiz ve önemli ölçüde iyi fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösterir. Kataliz, elektronik, optik, çevre ve biyoteknoloji gibi uygulamalar için soy metal nanokompozitlerinin sentezi önemli bir alandır (Sharma ve Yngard, 2008). Gümüş nanokompozitler benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda giderek daha fazla kullanılmaktadır (Zhang ve Liu, 2016). Nano yapıları malzemeleri sentezlemek için pek çok yöntem kullanılmıştır. Tek veya çok bileşenli tozların bilyeli öğütülmesi nano malzemelerin sentezinde oldukça yaygın olarak kullanılan mekanik bir yöntemdir. Bu yöntem basit, ucuz ve tüm malzeme sınıflarına uygulanabilir (Hassan, 2013).

Bu tez çalışmasında Cu(II) iyonunun model sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında deniz kabuğu ve gümüş kullanılarak elde edilen nano malzeme kullanımının etkililiği araştırılmıştır. Nano malzemenin elde edilmesinde karmaşık reaksiyon koşulları gerektirmeyen bilyeli öğütme yöntemi kullanılmış ve gümüş-kalsiyum karbonat kompozit malzemesinin eldesi çalışılmıştır. Kalsiyum karbonat kaynağı olarak atık deniz kabukları kullanılmış ve deniz kabuğu-Ag nanokompozit malzemesi elde edilmiştir. Nanokompozit malzemenin giderim verimine etki eden faktörler araştırılmıştır. Bu faktörler arasında adsorban miktarı, pH değeri, sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç metal iyonu derişimi ve etkileşim süresi bulunmaktadır. İzoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılarak bu faktörler ile birlikte değerlendirilmiştir. Elde edilen malzemenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Sudaki Kirlilik ve Atık Sular

Su olmadan yeryüzünde canlılığın olmayacağı inkâr edilemez bir gerçektir. Bu nedenle su kaynaklarının kirlenmesi herkes için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Su kirliliği, canlı faaliyetlerinden kaynaklanan olumsuz yöndeki değişikliklerdir.

Bu değişiklikler fiziksel, kimyasal ya da biyolojik olabilir. Sanayi faaliyetleri ve yerleşim yerlerinin atıkları, tarımda kullanılan zirai ilaçlar ve atıklar, toksik maddeler su kirliliğine sebep olmaktadır.

Bu atıkları içeren sular endüstriyel ve günlük kullanım için uygun değildir. Tarımsal işlemlerde ve endüstriyel faaliyetlerde ya da yaşamsal amaçlar için kullanılamaz. Kirli sular, içme suyu kirlenmesine, akarsu veya göl ekosistemlerinin ötrifikasyon yoluyla bozulmasına, su canlılarının ölümüne ve biyolojik çeşitliliğin azalmasına yol açarak çeşitli çevresel sorunlara neden olurlar.

Günlük hayatımızda evlerde ve endüstriyel alanlarda çok miktarda su kullanımı sonucunda fazla miktarda su kirliliği oluşur. Bu suların yeterli düzeylerde arıtılmaması durumunda, bu sistemlerin kendilerini yenileme kapasitesinin üzerinde atık maddeye maruz kalması sonucu su kalitesi bu değişimden etkilenir ve sudaki yaşam da bunun sonucunda zarar görür.

Suları kirletme potansiyeli bakımından kirlenmeye sebep olan kaynakları şu şekilde sıralayabiliriz: Endüstriyel organik atıklar, endüstriyel anorganik atıklar, endüstriyel atık ısı, kanalizasyon atıkları, tarımsal atıklar, erozyon sonucu oluşan sedimentler, petrol ve yağ kirlenmeleri, radyoaktif atıklardır (Ahmad ve Bhatti, 2012).

Su kaynaklarının kirlenmesine sebep olan kirleticiler Şekil 2.1'de verilmiştir. Su kaynaklarındaki endişe verici kirliliklerden biri, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri olan çeşitli ağır metallerin varlığıdır. Bunun nedeni ağır metallerin çoğunun birçok canlı organizmada birikebilmesidir. Canlı vücudunda biriken ağır metaller birikim miktarına göre farklı sağlık sorunlarına yol açabilir. Ağır metaller organizmaya deri, solunum ya da ağız yoluyla alınabilir.



Şekil 2.1. Su kirlenitçileri.

2.2. Ağır Metaller ve Özellikleri

Ağır metaller, nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve ppb seviyelerinde bile zehirli olan bir grup metal ve metaloiddir. Ağır metaller arasında Pb, As, Hg, Zn, Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Pd ve Pt yer alır. Bu metaller, endüstriyel deşarj, otomobil egzozu ve madencilik gibi hem doğal hem de yapay kaynaklardan çevreye salınır. Organik atıklar biyolojik olarak parçalanabilirken ağır metaller biyolojik sistemlerde birikebilir. Aslında çoğu potansiyel kanserojendir. Ağır metaller uzun süreli ve sürekli maruz kalma nedeniyle olumsuz pek çok sağlık sorunu oluşabilmektedir. Bozulmadıklarından ve biyolojik olarak birikme eğiliminde olduklarından, çevreden verimli bir şekilde uzaklaştırılmaları için uygun yöntemlerin oluşturulması gerekir. Bazı ağır metaller için WHO'nun belirlediği sınır değerler Tablo 2.1'de belirtilmiştir. (Saydeh ve Naasa, 2017)

Tablo 2.1. Dünya Sağlık Örgütüne göre ağır metallerin sınır değerleri

Ağır Metal	Kılavuz Değer (mg/L)
Antimon	0,020
Arsenik	0,010
Baryum	0,700
Kadmiyum	0,003
Bakır	2,000
Krom	0,050
Kurşun	0,010
Mangan	0,400
Cıva	0,006
Molibden	0,070
Nikel	0,070
Selenyum	0,010
Uranyum	0,015

2.2.1. Bakırın Etkileri

Birçok endüstride en önemli ve yaygın olarak kullanılan metallerden biri olan bakır tüketimi hızla artmakta ve talep edilen miktarı korumak için yeterli bakır kaynağı arzını sağlamak kolay olmamaktadır. Doğal mineral kaynaklarına benzer şekilde bakırın galvanik kaplama, matbaacılık, madencilik ve diğer endüstriyel atık sular gibi birçok atık suda diğer ağır metallerle bir arada bulunduğu ve bu durumun bakırın gideriminin zorluğunu arttırdığı bulunmuştur.

Bakır iyonu insanlarda enzim sentezi, doku ve kemik gelişiminde önemli rol oynar. Ancak aşırı bakır göz ve karaciğer için birçok zararlı hasara ve hücresel süreçlerde dengesizliğe sebep olan hastalıklara yol açabilir (Huimun ve Xuwei, 2017).

Bakır, düşük derişimlerde bile son derece tehlikeli olabilen bir metaldir ve bu nedenle bakırla kirlenmiş atık suyun çevreye salınmadan önce arıtılması gerekmektedir. Ağır metallerin uzaklaştırılması için birçok farklı yöntem mevcuttur.

2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metallerin uzaklaştırılması pek çok farklı yöntemle yapılabilmektedir. Bu yöntemlerin en çok kullanılanları şu şekilde özetlenebilir.

Kimyasal çöktürme: Uygun kimyasal maddeler kullanılarak ağır metallerin çözünmez formlara dönüştürülüp çöktürülerek uzaklaştırılmasını ifade eder. Çözünen katyonlar uygun şartlar ayarlanarak çöktürülürler. Uygun şartlar ortamın bazik olmasıdır. Bazik ortamın sağlanması için kireç, amonyak, sodyum hidroksit, sodyum karbonat gibi bazik çöktürücülerle birlikte kimyasal tepkimeye girerek çözünmeyen hidroksit, karbonat veya sülfür formlarına dönüşüp çökeltmeleri sağlanır (Zhang, 2016).

Koagülasyon: Koagülasyon bazı kimyasal maddelerin suya veya atık suya ilave edilmesi ile yığılaşmanın gerçekleştirilmesidir. Bu kimyasallara koagulant adı verilir. Bu proses yardımıyla kolloidal parçacıklar kararsızlaştırılır. Kimyasal tüketimden kaynaklanan yüksek işletme masrafı ve çamur hacminin fazla olması gibi dezavantajları vardır (Saydeh ve diğ., 2017).

Elektrokoagülasyon: En basit şekliyle elektrokoagülasyon, konvansiyonel (kimyasal) koagülasyon prosesinde su/atık suya verilen koagülant maddelerin elektrokimyasal süreçler neticesinde oluşturulması olarak tanımlanabilir. Elektrokoagülasyon yenilikçi ve sağlam bir arıtma yöntemidir. Anotta çözünen metal elektrotların atık su toplamada kullanılır. Kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasını sağlayan birçok kompleks prosesi kapsar. Elektrokoagülasyon prosesinin faydaları arasında, küçük kolloidal partiküller üzerinde kimyasal koagülasyona kıyasla daha etkili olması, gaz kabarcıklarının elektroliz sürecinde kirleticileri taşıyarak daha düşük derişimlere azaltabilmesi ve düşük bir bakım maliyeti ve iş gücü gerektirmesi bulunmaktadır. Dezavantajları ise elektrotların atık su içindeki çözünmüş maddelerin oksidasyonu sonucu oksitlenebilmesi, birçok yerde elektrik kullanımının pahalı olması, tükenen elektrotların düzenli olarak yenilenmesinin gerekliliğidir (Zhang ve Liu, 2016)

Membran Filtrasyonu: Ağır metaller ve anorganik kirleticilerin gideriminde etkili bir yöntemdir. Askıda katılar ve organik bileşikler için de kullanılır. Partikül boyutuna

bağlı olarak ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi çeşitli membran filtrasyon tipleri ile ağır metal giderimi yapılabilir (Deng ve Feng, 2009).

Elektromembran: Membran prosesleri içerisinde iyon değişim membranlarının ve elektriksel potansiyel farkının itici güç olarak kullanıldığı proseslere elektro-membran prosesleri denir. Elektro-membran prosesler membranın seçiciliği esasına dayanır. Söz konusu membranlar elektriksel bir potansiyel farklılığından kaynaklanan iyonların kendileri ile zıt yüklü elektrota hareketi esnasında polimer matrisleri içerisinde yer alan elektriksel olarak yüklü gruplar sayesinde iyonların transferinde (geçişinde) rol oynar. Geçirgenliklerine göre anyonik ve katyonik membranlar bulunmaktadır. Elektro-membran teknolojisinde en belirleyici etkenlerden biri membranlar ve membran teknolojisindeki gelişmelerdir. Basit olarak elektro-membran teknolojilerinde kullanılacak olan membranların seçici, fiziksel olarak dayanıklı ve düşük elektriksel dirençte sahip olması beklenmektedir (Deng ve Feng, 2009).

İyon değişimi: İyon değişiminde katı ve sıvı faz arasında iyonlar iki taraflı (tersinir) yer değiştirir. İyon değiştirici reçineler kullanılır. Geniş bir metal iyonu derişim aralığında inorganik atıkları arıtmak için etkili olduğu bildirilmektedir. Ayrıca kimyasal çöktürmeden farklı olarak, iyon değişiminde herhangi bir çamur bertaraf etme problemi olmaz. Bu avantajlarına rağmen bu yöntemin bazı sınırlamaları da vardır. Tüm ağır metal iyonları için uygun iyon değiştirici reçineler mevcut değildir ve sermaye ile işletme maliyeti yüksektir (Rashid ve diğ., 2014).

Çözücü Ekstraksiyonu: Sulu faz içeren bir çözeltinin genellikle organik bir çözücü ile temas ettirilmesiyle çözünen maddenin diğer çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanımı için kullanımında bu yöntem daha çok uygulanmaktadır (Deng ve Feng, 2009).

Ultrasonik yöntemler: Kimyasal reaksiyonlarda ve işlemlerde ultrasonun uygulanması sonokimya olarak adlandırılır. Akustik kavitasyon sıvılarda sonokimyasal etkilere neden olur. Kavitasyon, bir sıvıda kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlamalı olarak çökmesidir. Ultrasonik yöntemler ekstraksiyona yardımcı olarak seçilmiştir. Ultrason ağır metalleri çamurdan verimli bir şekilde serbest bırakabilir ve ekstraksiyon süresini

kısaltır. Ultrasonik yöntemler ekstraksiyon ajanlarıyla birlikte kullanıldığında ağır metallerin ekstraksiyon verimliliğini artırmak için etkili bir araç olmaktadır (Deng ve Feng, 2009).

Adsorpsiyon: Diğer tekniklere göre ağır metal gideriminde en etkili yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Etkin olmasının yanı sıra kolay uygulanır bir yöntemdir (Saydeh ve diğ., 2017). Aktif karbon adsorpsiyonu ile ağır metallerin giderimi uygulaması basit, etkinliği yüksek bir yöntemdir. Bu yüzden en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

2.4. Adsorpsiyon

Sorpsiyon, iyonların çözeltili fazından katı faza aktarılmasıdır. Sorpsiyon aslında adsorpsiyon ve çöktürme reaksiyonlarını içeren bir grup işlemi tanımlar. Temel olarak adsorpsiyon bir maddenin sıvı fazdan bir katının yüzeyine aktarıldığı fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimlerle bağlı olduğu bir kütle transfer işlemidir. Adsorpsiyon yüzey-tabanlı bir süreçtir.

Adsorpsiyon; iki faz arasında oluşan bir süreçtir. Bu aşamalar, sıvı ve gaz, sıvı ve sıvı, gaz ve katı, sıvı ve gaz, sıvı ve katı gibi farklı kombinasyonlarda gerçekleşebilir. Bu iki faz arasında yer alan sınırlar, "ara yüzey" terimiyle adlandırılır. Çoğunlukla, adsorpsiyon maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanan ara yüzeylerde gerçekleşen iki fazı birbirinden ayıran bir tutunma olayıdır. Bir adsorpsiyon sürecine etki eden bazı parametreler vardır. Bu parametreler, adsorbanın yüzeyine özgü özellikler, adsorblanan madde ile adsorban arasındaki derişim farkı, yüklerin farklılığı ve ayrıca basınç olarak sayılabilir. Çözeltide bulunan maddeler, adsorban tarafından çekilir. Buna adsorbanın atom ya da moleküllerindeki denkleşmemiş kuvvetler sebep olur. Ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenir. Bunun sonucunda çözeltide çözünen maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı genellikle esnasında ısı açığa çıkması ile sonuçlanır. Bu ısı adsorpsiyon ısısı olarak ifade edilir ve bu ısı adsorban ile çözülmüş maddelerin arasındaki etkileşmelerin sonucunda oluşur. Adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon işlemi sırasında, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında, adsorpsiyon entalpisi her zaman negatif bir değere sahiptir. Bunun yanı sıra, entropi değişimi de negatif bir işarete sahiptir. Bu durum, adsorpsiyon sonucunda gaz veya sıvı ortamında

daha düzensiz olan taneciklerin katı yüzeyine tutunarak daha düzenli bir hale gelmesinden kaynaklanır (Rashid ve diğ. 2014).

Atomların ve moleküllerin katı bir cisim içerisinde bir arada durmasını sağlayan etkileşimler vardır. Bunlar zayıf Van Der Waals çekim kuvvetleri ile kuvvetli iyonik bağlara kadar gücü değişen bağlayıcı kuvvetler olabilirler. İki molekülden daha güçlü etkileşimlere sahip olanın diğerine göre daha sıkı tutulacağı söylenebilir (Gao ve diğ., 2009).

Bir katı ve sıvıdan oluşan bir çözelti sistemi, belirgin iki özelliğin veya her ikisinin sonucu olarak çözüldüğü katı maddeye adsorbe olur. Bu özellikler;

1. Adsorpsiyon olayında temel etken, çözünen ile çözücü kıyaslandığında çözünenin daha hidrofobik olması,
2. Çözünen madde ile çözücü arasında yüksek bir ilgi olması gerekmektedir.

2.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Farklı türlerde adsorpsiyon, çözünen parçacıklar ile adsorbe eden madde yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türünden kaynaklanmaktadır.

Fiziksel Adsorpsiyon: Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimlerin bir sonucu olarak fiziksel adsorpsiyon oluşur. Adsorpsiyon yüzeyseldir. Sorpsiyona uğrayan madde olan molekülün katı üzerinde belirlenmiş bir bölgeye bağlanma durumu yoktur, yüzeyde hareket eder vaziyettedir (Tseng, 2007).

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorban ile adsorplanan madde arasında güçlü etkileşimler olduğu adsorpsiyon sürecine kimyasal adsorpsiyon denilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon sonucunda, moleküllerin yüzey içinde serbestçe hareket etmediği düşünülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon süreci, yüksek enerjili bir işlemdir, çünkü adsorblanan moleküller ile adsorban üzerindeki aktif merkezler arasında kimyasal bağlar oluşur. Sıcaklık artışı bu bağların kuvvetini daha çok artırır. Kimyasal olarak gerçekleşen adsorpsiyon olayı genellikle tek yönlü bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonda değişiklik yapmak nispeten kolaydır ancak kimyasal adsorpsiyonda değişiklik yapmak

oldukça zordur ve tek tabakalı adsorpsiyon meydana gelir. Çünkü bir yüzey bileşiği oluşur ve kimyasal adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyon esnasında ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir (Benjelloun ve diğ., 2021).

Değişim Adsorpsiyonu: Adsorpsiyon olayı seçimli olarak gerçekleşir. Yüzeyde yüklü bölgeler bulunur ve bu bölgelere elektrostatik kuvvetler ile iyonik karakterdeki adsorbanlar çekilir. Buradaki seçimi adsorpsiyona dâhil olan maddelerin molekül büyüklüğü ve iyonik güçleri etkiler. Eğer aynı yüklü iyonlar mevcutsa, tercihen küçük iyonlar yüzeye bağlanır. (Tseng, 2007)

2.4.2. Adsorpsiyon Sürecine Etki Eden Faktörler

2.4.2.1. Adsorbanın Tanecik Büyüklüğü

Bir adsorbanın tanecik büyüklüğü adsorpsiyon hızı üzerinde etkili olan önemli faktörlerden biridir. Partikül boyutu ne kadar küçükse adsorpsiyon hızı o kadar fazladır. Daha fazla gözeneğe sahip olan adsorban olduğundan moleküllerin bu gözeneklere tutunma ihtimali daha fazla olacaktır (Ören ve Kaya, 2006).

2.4.2.2. Adsorplayıcı Madde Miktarı

Temas yüzeyi arttıkça adsorpsiyon miktarı artar. Sonuç olarak, adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın yüzey ağırlığıyla doğru orantılı olarak artar, yani adsorbanın çok gözenekli olması tercih edilir. Adsorbanın yüzey alanının doğrudan ölçülmesi zor olduğundan, adsorplanan madde miktarı adsorbatın birim ağırlığına göre ölçülerek kullanılır (Chowdhury ve Saha, 2010).

2.4.2.3 Temas Süresi

Adsorban ile adsorbatın ilk temasında adsorpsiyon hızı çok yüksek olmakla birlikte belirli bir süre sonunda adsorpsiyon hızı azalır. Burada en iyi temas süresinin bulunması özellikle endüstriyel atıklarda önem arz etmektedir (Gao ve diğ., 2009).

2.4.2.4. Başlangıç Derişiminin Etkisi

Çözünen maddenin ortamdaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon birbiri ile ters orantılı iki kavramdır. Bu yüzden adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesinde önemli faktörlerden biridir. Çözünürlük ne kadar yüksekse, adsorban ile çözelti arasındaki

etkileşim o kadar güçlü olur. Bunun sonucunda da, adsorpsiyon miktarı düşük olacaktır. (Bayrak ve Uzgör, 2008)

2.4.2.5. pH

Düşük pH'larda çözültide daha fazla pozitif yüklü iyon bulunur. Bu durumda da negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü iyonlar arasında çekim kuvvetleri artar. Dolayısıyla çözünen maddenin pH değeri, iyonlaşma miktarını ve iyonların yüklerini belirleyerek adsorbanın yüzeyindeki elektriksel çekim güçlerini değiştiren bir etkiye sahiptir ve adsorpsiyonu etkiler (Gao ve diğ., 2009).

2.4.2.6. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon süreci için önemli bir parametredir ve adsorpsiyon olayının hızını etkiler. Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak, sıcaklığın etkisi değişir. Genellikle, adsorpsiyonda sıcaklık ile reaksiyon hızının doğru orantılı olarak arttığı kabul edilmektedir (Ören ve Kaya, 2006).

2.4.2.7. Çözünen Maddenin Türü

Genellikle bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Karbon sayısının artması bileşiğin apolar yapılı hidrokarbona benzemesine sebep olur. Hidrokarbon miktarı arttıkça, çözünen maddenin hidrofobik özelliği de artar. Hidrofobik maddeler, tercihen adsorbe edilir. İyonlaşma seviyesi arttıkça, adsorpsiyon miktarı azalır. Adsorpsiyon, yüklü türler için minimum seviyede, nötral türler için ise maksimum seviyede gerçekleşir. Çözücünün polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisine ilişkin genel bir kural vardır: Apolar maddeler, apolar adsorbanlar tarafından daha aktif bir şekilde adsorbe edilirken, polar çözücüler polar adsorbanları tercih eder.

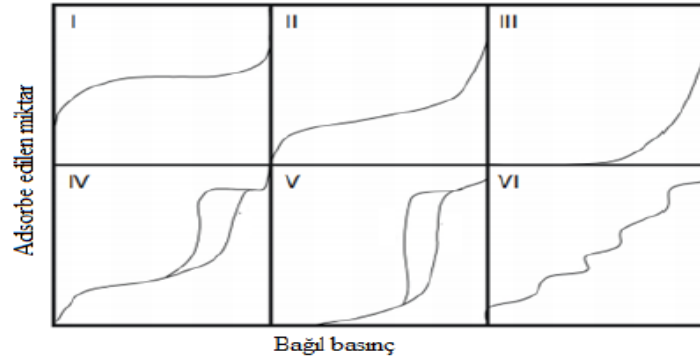
2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayı iki yönlü gerçekleşen bir denge durumudur. Adsorpsiyon dengesi oluşuktan sonra, adsorplanan madde çözelti fazında bulunur ve derişimi değişmez. Bir adsorban ile adsorbe olan madde miktarı arasındaki ilişki sabit sıcaklıkta derişim ile ilişkili olarak ifade edilir. Sıcaklık sabitken, denge anında, çözültide kalan çözünenin derişimine (C_e , mg/L) karşı birim adsorban tarafından adsorplanan çözünen maddenin

miktarını (q_e , mg/g) temsil eden bir grafik elde edilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonuna ulaşılır (Wang ve Guo, 2020).

Adsorpsiyon izotermi bize önemli bilgiler verir. Bunlar adsorbanın kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun türü gibi bilgilerdir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

Deneysel verilerin izoterm denklemlerine uygulanmasıyla bir adsorpsiyonun hangi izoterm daha uygun olduğu anlaşılır. Verilerden elde edilen doğrusal bir grafik izoterm çeşidi hakkında bilgi verir. R^2 'si 1'e yakın değer alan izoterm o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izotermde uygun olabilir. Şekil 2.2'de farklı adsorpsiyon izoterm tipleri görülmektedir.



Şekil 2.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri

1. tip izoterm tipinde genellikle mikro gözenekli adsorbanlarda tek tabakalı olarak da bilinen mono moleküler yapıdaki kimyasal adsorpsiyonu karakterize etmektedir. Langmuir tipi olarak bilinir. Böyle bir sonuç, kimyasal adsorpsiyonu ifade eder ve diğer izotermelerde bu tek tabaka tanımlanmasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez.

2. tip izotermde sıvıların yüzeyindeki çok küçük ölçekli çatlaklarda ve gözeneklerde olan kılcal adsorpsiyon ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğunda ve kılcal yoğunlaşma yoğun olduğunda, bu eğriye benzeyen bir şekle sahiptir.

3. tipte birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçüktür. Kılcal yoğunlaşmanın az olduğu durumlarda, adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzeyen bir

şekil sergiler. Ayrıca, adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tipe uyar.

4. tipte birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısından daha büyük olduğunda, kılcal yoğunlaşmanın yoğun olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer bir şekle sahiptir.

5. tipte birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısından daha küçük olduğunda ve kılcal yoğunlaşmanın yoğun olduğu durumlarda, adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer bir şekil gösterir. Ayrıca, adsorplama kapasitesi düşük olan mezogözenekli katılarda da adsorpsiyon izotermi bu tipe benzerlik gösterir.

6. tip izoterm basamaklı izoterm modelidir ve nadiren rastlanır. Mikro gözenekli yapılarda daha sık görülür. Bununla birlikte mezo gözenek grupları içeren ve bu gözenek boyutlarının farklı olduğu katılardaki adsorpsiyon izotermi, bu tür katılara benzer özellikler gösterir.

Adsorpsiyon izotermi tek parametrelili Henry modeli; iki parametrelili Hill-Deboer, Fowler-Guggenheim, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hallsey, Hill izoterm modeli olarak sınıflandırılabilir. Bunlarla birlikte üç, dört, beş parametrelili izoterm modelleri de bulunmaktadır (Ayawei ve diğ., 2017).

2.4.3.1. Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için Irving Langmuir tarafından 1916 yılında türetilen bir adsorpsiyon izoterm denklemin mevcuttur. Langmuir izotermi bazen, çözülden gerçekleşen adsorpsiyon ve tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon olayı için geçerli olabilmektedir (Huimin, 2017). Kimyasal adsorpsiyonu en iyi açıklayan matematiksel eşitlikleri içeren bağıntılardan biri Langmuir izotermidir (Chowdhury ve Saha, 2010)

Langmuir adsorpsiyon izotermi, aşağıdaki gibi sıralanan bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır:

- Yüzeyde adsorban moleküllerinin yerleşebileceği sınırlı sayıda bağlanma yeri vardır.
- Her bir bağlanma yeri eşit derecede tercih edilir ve birbirleriyle etkileşime girmez.
- Adsorban molekülleri tek tek adsorplanır ve yüzeyde çoklu tabakalar oluşmaz.
- Adsorban ile adsorban arasında etkileşim yoktur.

- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan madde ve yüzey arasındaki bağlanma dengesi tarafından belirlenir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin, Denklem (2.1) ile ifade edilir,

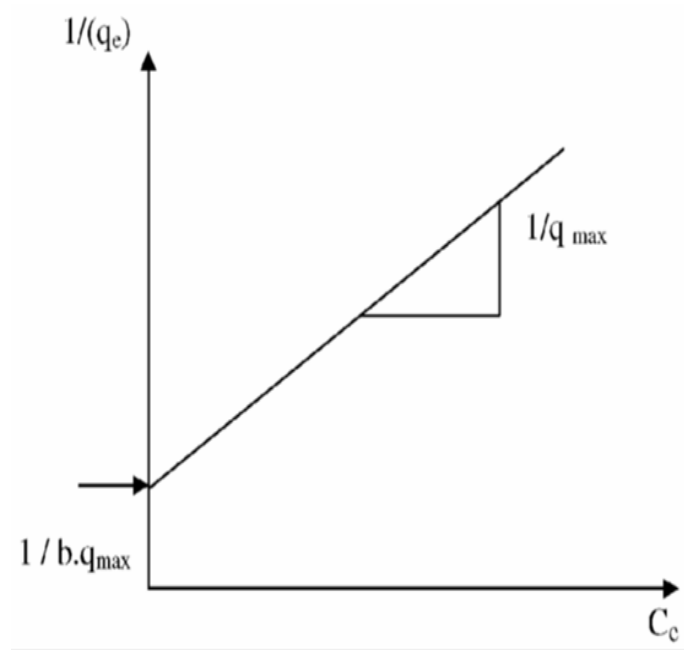
$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.1)$$

M, adsorbanın kütlesini (g/L), q_e , adsorplayan maddenin birim ağırlığı başına adsorbe ettiği madde miktarını (mg/g), C_e , çözünen maddenin denge derişimini (mg/L), X, adsorplanan maddenin kütlesini (mg/L), K_L , Langmuir sabitini ifade eder. q_{\max} ise adsorbanın birim kütlesini tamamen doyurabilecek maksimum adsorplanan madde miktarını (mg/g) olarak ifade eder.

Denklem (2.2) , izotermin lineer hale getirilmiş şeklidir,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (2.2)$$

Şekil 2.3'te, C_e 'ye karşı C_e/q_e değerlerinin grafiksel olarak gösterimi bulunmaktadır. Bu grafik yardımıyla q_{\max} ve b sabitleri belirlenebilir. q_{\max} sabiti, grafikteki doğrunun eğimi kullanılarak, K_L sabiti ise doğrunun y eksenini kestiği noktadan hesaplanmaktadır.



Şekil 2.3. Adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir modelinin lineer hali

Langmuir izotermelerinin temel karakteristikleri, ayırma faktörü (R_L) kullanılarak değerlendirilebilir. Buna göre Denklem (2.3);

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad (2.3)$$

$R_L > 1$ Uygun değil

$R_L = 1$ Doğrusal

$0 < R_L < 1$ Uygun

$R_L = 0$ Tersinmez şeklindedir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

2.4.3.2. Freundlich İzotermi

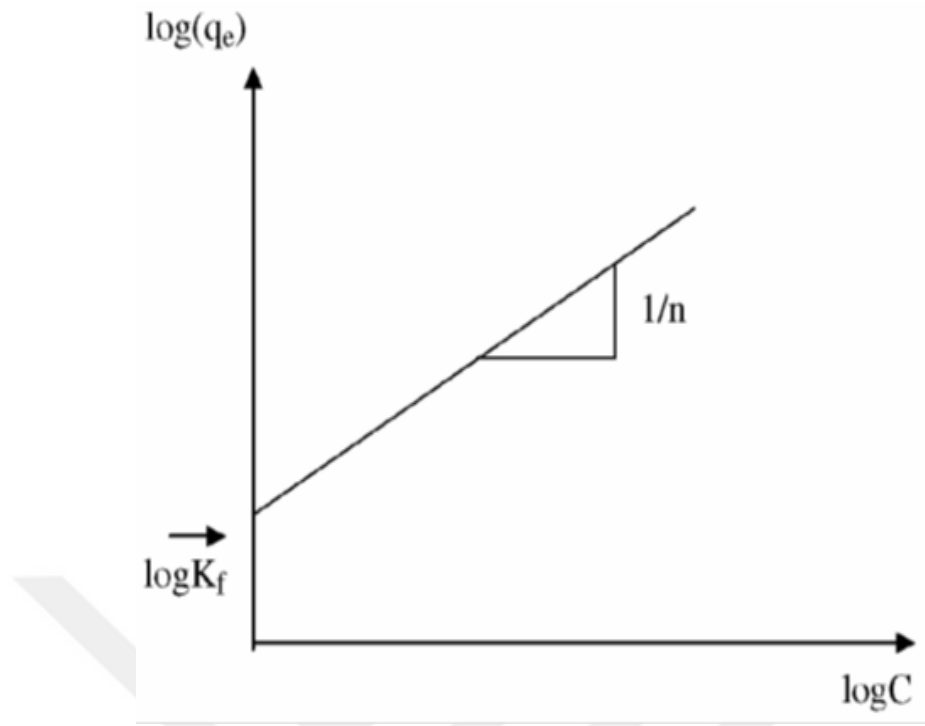
Heterojen yüzeylerde adsorbe edilmiş çok katmanlı modelleme için kullanılan özel bir Langmuir durumudur. Freundlich adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu ifade eder. Freundlich izotermine matematiksel ifadesi Denklem (2.4)' deki şekildedir,

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Burda q_e , birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde derişimini (mg/L) simgelemektedir. K_f adsorpsiyonun kesin bir göstergesi olan bir faktördür. Bu faktör, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki etkileşimin gücünü yansıtır. Yüksek K_f değerleri, adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine olan yakınlığının yüksek olduğunu gösterir. n , adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Genellikle n değerlerinin 1-10 aralığında olması, iyi bir adsorpsiyon sürecinin göstergesidir. $1/n$ değeri ise heterojenlik faktörüdür ve 0-1 arasında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, bu değer de o kadar sıfıra yaklaşır. Bu tür izoterm, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyi sonuçlar sağlar (Umpleby ve diğ., 2001).

Freundlich denkleminin lineer hale getirilmesi ile Denklem (2.5)' deki eşitlik elde edilir:

$$\log(q_e) = \log K_f + 1/n(\log C_e) \quad (2.5)$$



Şekil 2.4. Adsorpsiyon izotermelerinden Freundlich modelinin lineer hali

Şekil 2.4'te verilen grafikteki doğrunun eğimi kullanılarak n sabiti, kesim noktası kullanılarak K_f hesaplanır.

2.4.3.3. Temkin İzotermi

1941 yılında Temkin tarafından ortaya konulmuş olan bu izoterm modeli, adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik olarak değilde lineer bir şekilde azaldığı sistemler için kullanılmaktadır ve adsorban ile adsorbe edilen madde arasındaki etkileşimlerin sorpsiyon olayındaki etkilerini dolaylı olarak ifade etmektedir. Ayrıca adsorpsiyon enerjisinin yüzey kalınlığı ile ters orantılı olarak değiştiği kabul edilmekte ve buna göre adsorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı arttıkça adsorpsiyon enerjisi azalmaktadır. Temkin izoterminin matematiksel ifadesi Denklem (2.6) ve (2.7)'de verilmiştir (Ayawei ve diğ., 2017).

$$q_e = \left(\frac{R \cdot T}{b}\right) \cdot \ln(A_t \cdot C_e) \quad (2.6)$$

$$q_e = K_t \cdot \ln(A_t) + K_t \cdot \ln C_e \quad (2.7)$$

Bu deklemede; T, sıcaklığı (K), R, ideal gaz sabitini (J/mol.K), A_t ise Toth sabitini (dm³/g) ifade etmektedir.

2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi adsorbe edilen madde ile adsorban arasındaki etkin temas süresini diğer bir deyişle tutunma süresinin bulunması açısından gerekmektedir. Adsorpsiyon basamakları adsorpsiyon işleminin hızına etki eder. Bu yüzden adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması önemlidir. Bir çözültide gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde 4 temel basamak bulunur.

1. Adsorban yüzeyine bağlanmış olan adsorplanan maddenin molekülleri, farklı fazlarda bulunanlar arasında difüzyonla bir film tabakasını kaplayacak şekilde hareket eder. Bu adım genellikle adsorpsiyon sürecindeki hareketlilik nedeniyle ihmal edilir.
2. Film tabakasına ulaşan adsorplanan maddenin, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eden adsorplanan maddenin, adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeylere yayılması.
4. Adsorplanan maddenin, adsorbanın yüzeyinde tutunması.

2.4.4.1. Yalancı I. Mertebeden Tepkime Hız Denklemi (Lagergren Denklemi)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (2.8)$$

q_t, t süresinde adsorplanan maddenin miktarını (mg/g) olarak, k₁, Lagergren yalancı I. mertebeden adsorpsiyon hız sabitini (1/dk) olarak, q_e, birim adsorban miktarı üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g) olarak ifade etmektedir.

Deneysel verilerin t=∞ (sonsuz zaman) için ekstrapolasyonu ile q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden hesaplanmalıdır. Bu hesaplama, log(q_e-q_t) değerlerinin t değerlerine karşı grafiğe çizilerek k₁ değerinin elde edilmesini sağlar. Bu denklem, deney sonuçlarından elde edilen verileri kullanarak ilgili denklemin kullanılabilmesi için önemlidir.

2.4.4.2. Yalancı II. Mertebeden Tepkime Hız Denklemi (H₀ Denklemi)

$$t/q_t = [1/k_2 q_e^2] + (1/q_e)t \quad (2.9)$$

k_2 , Yalancı II. mertebeden adsorpsiyon hız sabitini (g/mg.dk.), q_e , birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t , t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarını (mg/g) ifade eder. t/q_t 'nin t değerlerine karşı grafiğe yerleştirilmesiyle k_2 değeri hesaplanır.

2.4.4.3. Elovich Modeli

Elovich kinetik model eşitliği Denklem (2.10)'daki şekilde tanımlanır (Dal ve diğ., 2021)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich model kinetik sabitleridir:

α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dk),

β : desorpsiyon sabiti (g/mg).

Bu eşitliğe göre (q_t)-ln(t)'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır. (Dal ve diğ., 2021)

2.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik terimi, "thermo" (sıcaklık) ve "dynamic" (değişim) kelimelerinden türetilmiş olup, sıcaklık değişimi anlamını taşıyan bir terimdir. Evrende gerçekleşen her olayda enerji alınması, verilmesi ya da enerjinin dönüşümü söz konudur. Enerji dönüşümleri arasındaki ilişkiyi termodinamik inceler. Kimyasal ya da fiziksel bir olayda sistemin entalpisi, iç enerji değişimi ve serbest enerji değeri ile entropi değerlerinin tayini ve bu değerlerin tepkime koşullarına bağlı olması gibi konular termodinamiğin inceleme alanları içindedir (Dal ve diğ., 2021).

Tepkimenin ısıveren veya ısıalan bir tepkime olması ΔH değerlerinin negatif veya pozitif olması ile ifade edilir. Düzensizliğin ölçüsü "Entropi" terimi ile ifade edilir.

Kendiliğinden ortaya çıkan kimyasal olaylarda ve başka bazı değişimlerde serbest enerji azalır, yani ΔG değeri sıfırın altında olur. Çift yönlü olaylarda yani denge durumunda serbest enerji aynı kalır, yani ΔG değeri sıfır olur. ΔG değerinin pozitif işaretli olması

ise, serbest enerjinin artacağını gösterir ve bu durumda tepkimenin ters yönde ilerlediği anlamına gelir (Ateş, 2006)

Basitçe ifade edecek olursak, kullanılabilir enerji, serbest enerji (ΔG) olarak ifade edilirken, enerjinin tamamı entalpi (ΔH) olarak adlandırılır. Sistemin sıcaklığının (T) çarpımı ile entropi (ΔS)'nin çarpımından kullanılmayan enerji Denklem (2.11) ile hesaplanır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.11)$$

Burada ΔG , Gibbs serbest enerji değişimini (kJ/mol) ifade ederken, ΔH , entalpi değişimini (kJ/mol), ΔS , entropi değişimini (kJ/mol.K), T , mutlak sıcaklığı (Kelvin), R ise idealgaz sabitini (J/mol.K) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon işlemi belirli bir sıcaklıkta gerçekleşirken Gibbs serbest enerjisi Denklem (2.12) ile bulunabilir. Bunun için:

$$K_c = C_a/C_e \quad (2.12)$$

eşitliği kullanılır.

Burada K_c , adsorpsiyon denge sabitini, C_a , adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarını (mg/g), C_e , adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde derişimini (mg/L) ifade eder.

Verilen denklem ile K_c bulunur ve Denklem (2.12)'ye yerleştirilerek adsorpsiyon olayının standart Gibbs serbest enerjisi Denklem (2.13) ile hesaplanır.

$$\Delta G = -RT\ln K_c \quad (2.13)$$

Denklem (2.13) kullanılarak, $\ln K_c$ değeri ile $1/T$ değerleri arasında grafik çizilir. Burada oluşacak doğrunun eğimini $\Delta H'$ ve kesim noktası da $\Delta S'$ i verir.

$$\ln K_c = \left[\frac{\Delta H - \Delta S}{R} \right] 1/T \quad (2.14)$$

ΔH değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik, ΔG değerinin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle adsorpsiyon

işleminin uygulanabilirliği Gibbs serbest enerjisinin ve entalpinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'in pozitif değerleri ise katı ile çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir (Bouzid ve diğ., 2008).

2.4.6. Adsorbanlar

Adsorbanlar, çevre dostu, toksik olmayan, ucuz, kolay temin edilebilir, geri kazanılabilir, fonksiyonel gruplar içeren, suda çözünmeyen ve geniş yüzey alanına sahip olan ve bilimsel olarak kabul görmüş olması gereken maddelerdir. Doğal adsorbanlar ve yapay/sentetik adsorbanlar olmak üzere iki tür adsorban bulunmaktadır.

Doğal adsorbanlar, kökenlerine bağlı olarak "inorganik adsorbanlar" ve "organik adsorbanlar" olarak iki gruba ayrılabilir. İnorganik adsorbanlar, zeolit, kil ve perlit gibi doğada bol miktarda bulunan veya yaygın olarak kullanılan maddelerle temsil edilir. Organik adsorbanlar, kendi içinde canlılık prensibine göre canlı organik adsorbanlar ve cansız organik adsorbanlar olarak sınıflandırılabilir. Canlı organik adsorbanlar mikroorganizmaları içerirken, cansız organik adsorbanlar kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabukları ve çekirdek posaları (Hindistan cevizi, ceviz, fındık, fıstık, yer fıstığı, kayısı, kök ve sapsar), tahıllar (buğday, pirinç), çay ve kahve posaları, deniz kabukları, tarımsal kabuk atıkları, çeşitli sanayi/endüstriyel atıklar (uçucu kül, çelik-yüksek sıcaklık fırın cürufu, alüminyum/kırmızı çamur, gübre, deri, kağıt) ve evsel atıkları içerir. Doğal adsorbanlar, çeşitli nedenlerle tercih edilir. Bunlar, doğal kaynaklardan kolayca elde edilebilmeleri, ekstra işlemlere ihtiyaç duymamaları, düşük maliyetli olmaları ve az miktarda atık üretmeleri nedeniyle çevre dostu olmalarıdır. Bu nedenlerle, yapay adsorbanlarla karşılaştırıldığında doğal adsorbanların avantajları daha fazladır. Ancak, her malzemeye uygulanabilecekleri anlamına gelmez.

Yapay adsorbanların üretimleri zor olduğu için maliyetleri yüksektir. Zehirli olabilirler ve çevre sağlığını da tehdit edebilirler. En iyi yönleri ise istenilen şekilde üretilibilmeleridir. Teknolojinin gelişimi ile günümüzde elde edilen yapay adsorbanlar çevre ile uyumlu ve ucuz olabilmektedir. Yapay adsorbanların en önemli ürünlerini aktif karbon ve oksit adsorbanlar (SiO_2 -kuvars tipi, Al_2O_3 -korund tipi, $\text{M}^{+2}\text{Fe}_{1-2}\text{O}_4$ -spinel tipi, MgO -periklaz tipi, MnO_2 -piroluzit tipi, CaTiO_3 -peroskit tipi) oluşturmaktadır. "Ticari

adsorbanlar” olarak da adlandırılan yapay adsorbanlar kullanım alanları bakımından “tarımsal adsorbanlar” ve “endüstriyel adsorbanlar” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip mikroorganizmalar ise özelde “biyosorbentler” olarak tanımlanabilir (Demir ve Yalçın, 2014)

Son zamanlarda, organik ve inorganik, doğal ve yapay adsorbanların birleştirilmesi veya birlikte kullanılmasıyla polimerik "kompozit adsorbanlar" geliştirilmiştir. Bu yöntemle, adsorpsiyon malzemelerinin sayıları ve özellikleri oldukça artmıştır (Loureiro ve Kartel, 2006, Samiey ve diğ., 2014, Gómez-Pastora ve diğ., 2014).

2.4.7. Deniz Kabukları

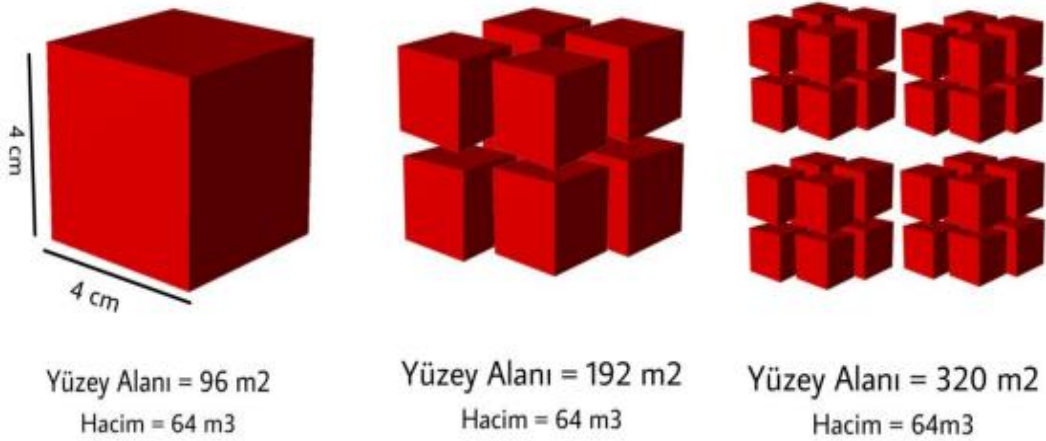
Deniz kabuğu, bazı deniz hayvanlarının sert, koruyucu dış tabakasıdır. Çoğu durumda genellikle omurgasız bir hayvanın dış iskeletidir. Kabuk genellikle dış protein katmanlarından yapılır, ardından bir ara kalsit katmanı ve düz bir iç yassı kalsiyum karbonat katmanı gelir. Ayrıca kabuklu deniz canlılarının kabuklarında kitin bulunur. Deniz kabuğu, plajlarda yaygın olarak kolayca bulunabilen doğal bir malzemedir (Chowdhury ve Saha, 2010).

Deniz kabuğu, kalsit ve aragonit şeklinde iki temel kristal formdan birine sahip olan sert bir malzemedir. Deniz kabuklarının adsorban olarak kullanılması potansiyel bir atık malzemeyi yararlı bir kaynağa dönüştürür. Biyojenik aragonit ve kalsit içeren kabuklar sulu çözeltiden Pb(II), Cd(II), Zn(II) gideriminde etkilidir (Bozbaş ve Boz, 2016).

2.5. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, çeşitli sentez stratejileri kullanarak 1 ila 1000 nm arasında değişen nano boyutlu parçacıkların hazırlanması, parçacık yapısı ve boyut modifikasyonu ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Nanokompozitlerin farklı alanlarda kullanımı günümüzde beklenmedik bir şekilde artmıştır. Fizik, moleküler biyoloji, kimya, tıp, metalürji ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda kullanımları söz konusudur. Parçacık boyutunun nanoboyuta düşürülmesi, daha büyük hacimli malzemelerin parçacıkları tarafından gösterilmeyen parçacık boyutu dağılımı ve morfolojisi gibi kendine özgü ve geliştirilmiş özellikler gösterir. ‘Nanoparçacık’ terimi ‘cüce ve küçük’ anlamına gelen Yunanca nano kelimesinden türetilmiştir ve metrenin milyarda biri 1 nm’ye eşittir. Nanoparçacıklar

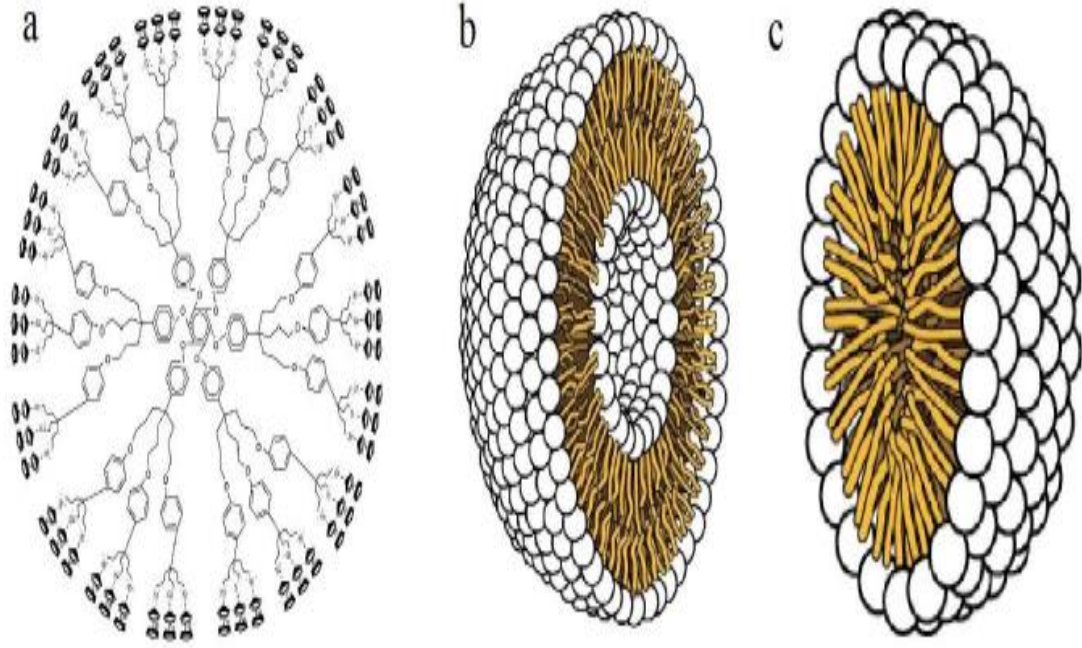
hem çözünen hem de ayrı parçacık fazı özelliklerine sahiptir. Nanokompozitün yüzey-hacim oranı, büyük partiküle kıyasla %35-45 kat daha yüksektir. Nanoparçacığın bu eşsiz dışsal özelliği, yüksek değeri için katkıda bulunan bir faktördür ve aynı zamanda boyuta bağlı olan güçlü yüzey aktifliği gibi farklı içsel özellikleri de etkiler (Jamkhande vd., 2019). Şekil 2.5'te nanokompozit yüzey-hacim oranı değişimi görülmektedir.



Şekil 2.5. Nanokompozit yüzey-hacim oranı değişimi (Jamkhande ve diğ., 2019).

2.5.1. Nanomateryallerin Sınıflandırılması

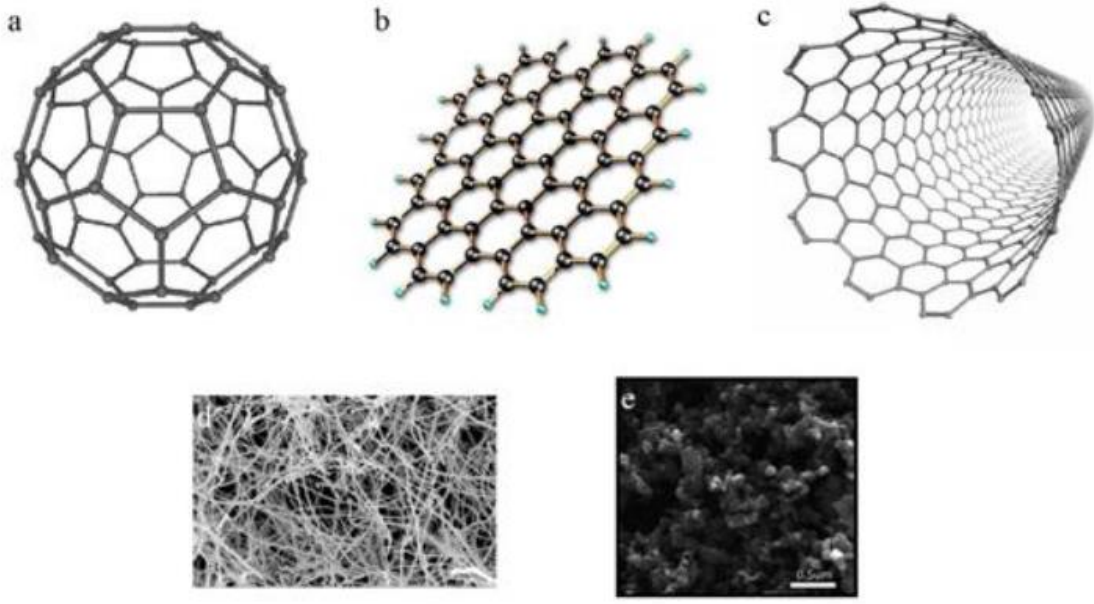
Nanoparçacıklar genellikle organik, anorganik ve karbon temelli olarak sınıflandırılırlar. Organik Nanoparçacıklar: Dendrimerler, miseller, lipozomlar ve ferritin benzeri organik nanokompozitleri ve polimerler olarak bilinir. Bu nanoparçacıklar biyolojik olarak parçalanabilir, toksik değildir ve miseller ve lipozomlar gibi bazı parçacıklar içi boş bir çekirdeğe sahiptir. Aynı zamanda nanokapsüller olarak bilinirler ve ısı-ışık gibi termal ve elektromanyetik radyasyona duyarlıdır. Bu üstün özellikleri nanomateryallerin ilaç dağıtımını gibi işlemler için ideal bir mazleme olmasını sağlar(Ealias ve Saravanakumar, 2017). Şekil 2.6'da organik nanokompozitler görülmektedir.



Şekil 2.6. Organik nanokompozitleri a) Dendrimer b) Lipozom c) Misel (Ealias ve Saravanakumar, 2017)

Bunların yanında biyomoleküllerden üretilen nanoparçacıklarda vardır. Proteinler, nükleik asitler, lipidler ve polisakkaritler gibi biyomoleküller benzersiz özelliklere sahiptir ve nanoparçacıkları hazırlamak için kullanılabilirler. Günümüzde biyomoleküllerden türetilen nanoparçacıklar biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen nanoparçacıkların artan talebi nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Ayrıca biyolojik nanoparçacıklar kolaylıkla temin edilebilirler. Kendi benzersiz işlevlerinin yanı sıra biyomoleküller; özel biyomolekül-nanoparçacık hibritleri oluşturmak için diğer inorganik nanoparçacıklarla birleşebilirler. Literatürde proteinler, nükleik asitler, lipidler ve polisakkarit bazlı nanoparçacıklar gibi biyomoleküllerin çeşitli uygulamalarda kullanıldığı çalışmalar bildirilmiştir (Seidi ve diğ., 2018).

Karbon Temelli Nanoparçacıklar: Karbon temelli olarak ifade edilen nanoparçacıklar tamamen karbondan yapılan nanoparçacıklardır. Fullerenler, grafen, karbon nano tüpler, karbon nanolifler, karbon karası ve bazen nano boyutta aktif karbon olarak sınıflandırılabilirler (Machado ve diğ., 2013). Bu nanoparçacıklar Şekil 2.7’de görülmektedir.



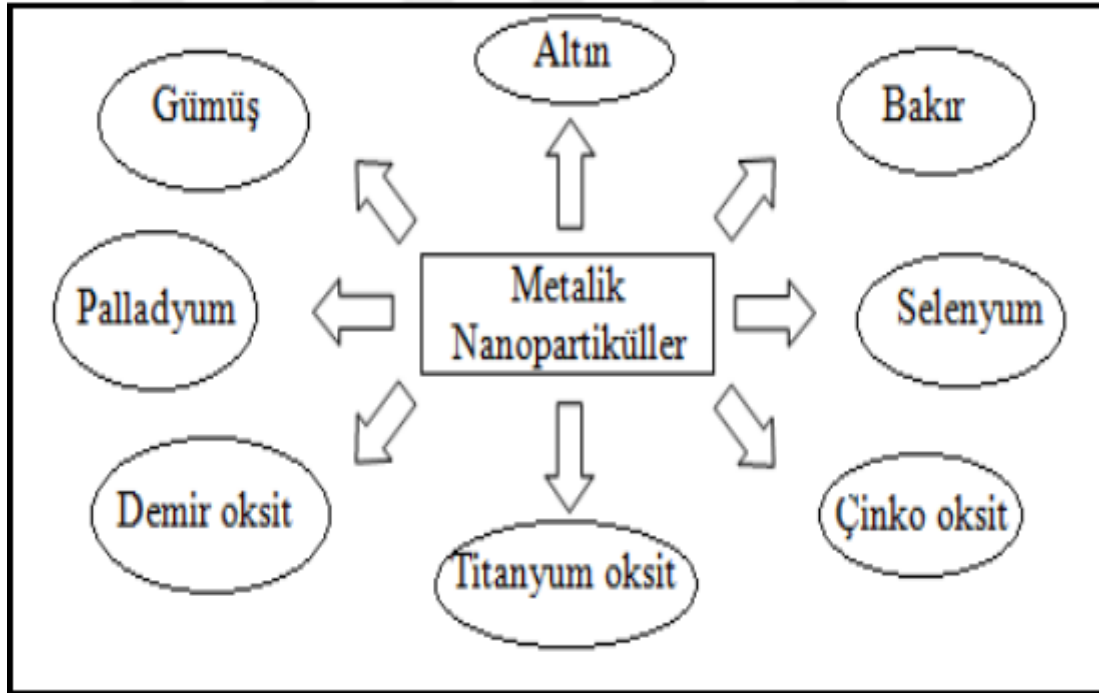
Şekil 2.7. Karbon temelli nanoparçacıklar a) Fulleren b) Grafen c) Nanotüp d) Nanolif e) Karbon karası (Machado ve diğ., 2013)

Fullerenler (C₆₀), karbon atomlarından oluşan küresel bir yapı olan bir karbon molekülüdür. Bu yapıda karbon atomları sp² hibritleşmesiyle bir arada tutulur. Fullerenler, tek bir katman için 8,2 nm'ye kadar çapa sahip olabileceği gibi, çok katmanlı fullerenlerde çap 4 ila 36 nm arasında değişebilir. Grafen ise karbon atomlarından oluşan iki boyutlu düzlemsel bir yapıdır. Altıgen petek şeklindeki karbon atomlarının oluşturduğu bir ağ yapısına sahiptir. Grafen tabakasının genellikle kalınlığı yaklaşık olarak 1 nm'dir. Karbon nanotüpler, karbon atomlarının petek örgüsüne sahip bir grafen nanofolyo nanotüpler oluşturmak üzere boş silindirlere sarılır. Uçlar içi boş veya yarı fulleren molekülü ile kapatılmış olabilir. Karbon nanolifler için aynı karbon nanotüplerde olduğu gibi nanofolyolar kullanılır.

Karbon karası, karbondan oluşan genellikle küre şeklinde, çapları 20 ile 70 nm arasında olan amorf yapı bir materyaldir. Tanecikler arasındaki etkileşimler öyle fazladır ki agregalar halinde bağlanırlar (Ealias ve Saravanakumar, 2017).

Anorganik Nanoparçacıklar: Ana maddesi karbon olmayan nanoparçacıklardır. Metal ve metal oksit içerenler olarak ikiye ayrılırlar. Metallerden farklı yöntemler ile sentezlenen metal bazlı nanoparçacıklar sentezlenebilir. Neredeyse metallerin tamamı kendi nanokompozitlerine dönüşecek şekilde sentezlenebilir. Nanokompozit sentezi için en

çok kullanılan metaller Al, Cd, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ag ve Zn'dir. Genellikle boyutu 10 ile 1000 nm arasında değişen sentezlenen nanoparçacıklar önemli ayırt edici özelliklere sahiptirler. Yüzey alanı/hacim oranı yüksekliği, gözenek boyutu küçüklüğü, yüzey yükü yoğunluğu, kristal ve amorf gibi farklı kristal yapılar, küresel ve silindirik şekiller, renk, reaktivite, hava, nem, ısı ve güneş ışığı gibi çevresel faktörlere duyarlılık gibi özellikleri vardır. Metal oksit bazlı nanoparçacıklar ise ilgili metal nanoparçacıklarının özelliklerini değiştirmek için sentezlenirler. Örneğin demir nanoparçacıkları oda sıcaklığında ve oksijen varlığında Fe_2O_3 'e oksitlenir. Bu da demire kıyasla reaktivitesini artırır. Metal oksit nanoparçacıklar esas olarak artan reaktiviteleri ve verimlilikleri nedeniyle sentezlenirler. En çok sentezlenenler Alüminyum oksit (Al_2O_3), Seryum oksit (CeO_2), Demir oksit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4), Silisyum dioksit (SiO_2), Titanyum oksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO). Bu nanoparçacıklar metal muadillerine kıyasla daha iyi özelliklere sahiptir (Ealias ve Saravanakumar, 2017).



Şekil 2.8. Metal nanokompozitleri

2.5.2. Soy metal Nanoparçacıklar

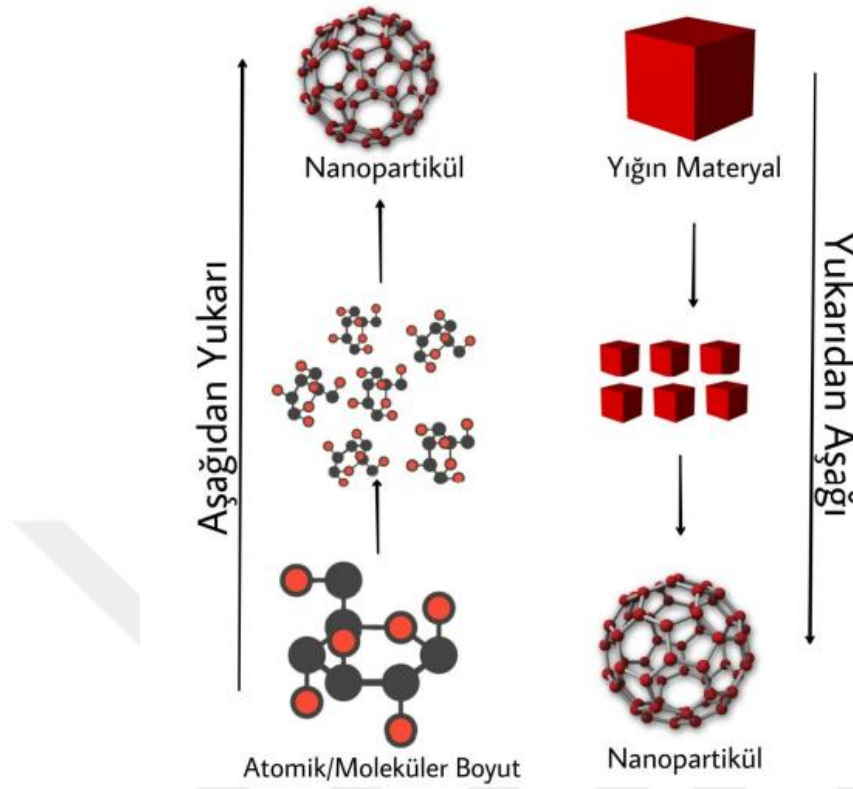
Metalik nanoparçacıklar veya metal nanoparçacıklar son yıllarda yeni bir terminoloji olarak karşımıza çıkmıştır. Özellikle sağlık sektöründe kullanımı yaygın olan gümüş, altın ve platin gibi soy metaller, nanoparçacıkların eldesi için kullanılır ve metalik

nanoparçacıklar olarak adlandırılır. Kataliz, elektronik, optik, çevre ve biyoteknoloji gibi uygulamalar için soy metal nanoparçacıklarının sentezi gün geçtikçe önemi artan bir ilgi alanıdır. Altın nanoparçacıklar, sentez kolaylığı ve birleştirme özellikleri nedeniyle günümüzde çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Kumari ve diğ., 2019). Gümüş nanoparçacıkların kimyasal stabilitesi ve katalitik etkisi, antibakteriyel, antikanser, antifungal, ve antiinflamatuvar aktiviteler için diğer metalik nanoparçacıklara göre bir avantaja sahiptir (Beyene ve diğ., 2017).

Metalik nanoparçacıklar, tuzda bulunan metalin metal atomlarına indirgenmesiyle elde edilirler. Metalik nanoparçacığın çapı pek çok faktörden etkilenir. Bunlar, metal-metal bağlarının gücü, çözücünün yapısı, elde edilme koşulları, metal tuzları ile indirgeme ajanı arasındaki redoks potansiyeli, kullanılan stabilize edici ajan türü, sıcaklık olarak sayılabilir. Metalik nanoparçacıkların üretilmesi ve kararlılığının sağlanması için elektrokimyasal modifikasyonlar, kimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çalışmalar metal nanoparçacıkların boyutunun, morfolojisinin, stabilitesinin ve özelliklerinin (fiziksel ve kimyasal), deneysel koşullardan, metal iyonlarının indirgeyici ajanlarla etkileşim kinetiğinden ve stabilize edici ajanın metal nanoparçacıklar ile adsorpsiyon işlemlerinden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Fizikokimyasal özellikleri ve nanoparçacıkların birçok uygulaması nedeniyle, nanoparçacıkların üretilmesi için uygun yeni yöntemler bilim topluluğu tarafından geliştirilmiştir.

2.5.3. Nanoparçacık Sentez Yöntemleri

Nanokompozit sentezi için iki ana yaklaşım vardır: top-down (yukarıdan aşağıya doğru) yaklaşımı ve bottom-up (aşağıdan yukarıya doğru) yaklaşımı. Fiziksel yöntemler top-down yaklaşımı, kimyasal ve biyolojik yöntemler bottom-up yaklaşımı olarak bilinmektedir. Fiziksel yöntemlerde maddeye enerji verilir ve daha sonra kimyasal ya da mekanik yöntemler ile maddenin makro boyuttan nano boyuta küçültülmesi sağlanır. Bottom-up yaklaşımında ise atomik ya da moleküler boyuttaki malzemelere kimyasal reaksiyonlar ile enerji verilerek nanokompozitlerin elde edilmesi hedeflenir. Şekil 2.9'da bu yöntemlerin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.9. Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlar olarak ayrılan nanokompozit sentez yöntemleri

Yukarıdan aşağı doğru (Top-Down) yöntemi malzemeye mekanik veya kimyasal işlemlerle enerji verilerek nano boyuta indirilmesi temeline dayanmaktadır. En genel olarak fiziksel aşındırma ve mekaniksel öğütme bu yönteme örnek verilebilir. Bunun yanı sıra elektro patlama, dağlama, ısıl (termik) yöntem, dönen soğuk yüzeyde katılaştırma, gaz atomizörü, yüksek enerji, litografi, aşırı ultraviyole ve yumuşak litografi gibi yöntemler kullanılarak da elde edilirler (Ateş ve Bahçeci, 2015). Aşağıdan yukarı yönteminde doğru üretim mekanizmasında birleştirerek sentezleme yapılır. Atomik veya moleküler yapılar kimyasal ve biyolojik yöntemlerle birleştirilerek nano boyuta çıkarılır ve sentez sağlanmış olur. Evrende doğal yollarla sentezlenen nano partiküller aşağıdan yukarı yöntemle oluşmaktadır. Protein içeren kompleks yapılardan biri olan DNA molekülleri, kendiliğinden gerçekleşmekte olan aşağıdan yukarı senteze örnektir. Bu yöntemle uygun koşullarda kendiliğinden de sentezlenebilen nanokompozitlerin üretim maliyeti yukarıdan aşağı yöneme göre oldukça düşüktür ve bu durum üretimde tercih sebebidir (Ateş ve Bahçeci, 2015). Şekil 2.10'da nanokompozit sentez yöntemleri görülmektedir.



Şekil 2.10. Nanokompozit sentezleme yöntemleri (Rajoriya, 2017)

Partikül üretiminde kullanılan yöntemler fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki şekilde sınıflandırılabilir. Mekanik enerjinin kullanımı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir.

Mekanik Fiziksel Öğütme: Yüksek enerjili bilyalı öğütme yapılarak parçacık boyutunun küçültülmesi temelinde nanoparçacık elde edilir. 1970 yılında, John Benjamin bu parçacık boyutu küçültme yöntemini geliştirmiştir. Mekanik öğütmenin başarısı proses değişkenlerinden ve öğütme tozunun özelliklerinden etkilenir. Toz karışımına indüklenmiş mekanik enerjiye bağlı olarak düşük enerjili ve yüksek enerjili olarak sınıflandırılır. Nano boyutunda partiküllerin eldesinde genellikle yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi kullanılır. Bu yöntem en önemli kullanım alanlarından biri intermetalik nanokompozit sentezidir. Bu yöntemde, birkaç ağır bilye ile dökme toz bir kap içerisine birlikte eklenir. Yüksek hızlı dönen bilye yardımıyla yığın toz üzerine yüksek mekanik enerji uygulanır. Bu işlem için yüksek enerjili bilyalı değirmenler, gezegen öğütücüler, aşındırıcı öğütücüler ve titreşimli öğütücüler kullanılmaktadır. Tüm bu yöntemlerde, ağır serbest hareketli yüksek enerjili bilyeler bir dizi paralel katman halinde dökme toz

malzeme içeren haznenin yüzeyinde yuvarlanabilir veya serbestçe düşerek tozu etkileyebilir (Yadav ve diğ., 2012). Bu yöntem tanecik boyutuna ve bileşimine bağlı olarak bazı yeni geliştirilmiş özellikler sağlar. Bunun yanında uzun öğütme süresi ve yüksek enerji gerektirmesi, bilyeler nedeniyle tozun kirlenmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Tavakali ve diğ., 2007).

Mekanokimyasal Sentez: Yöntem, reaktan karışımının tekrarlanan deformasyonu, kaynağı ve kırılmasına dayanmaktadır. Öğütme işlemi sırasında, nano boyutlu parçacıkların yüzeyinde çeşitli kimyasal modifikasyonlar meydana gelir. Reaksiyonlardan önce yüksek sıcaklık gerektiren durumlar oluşturulabilir. Bunun sebebi genellikle, kimyasal reaksiyona giren fazları ürün fazından ayırmak gibi farklı amaçlardır. Herhangi bir harici ısıtma kullanılmadan bilyalı değirmen kullanılarak düşük sıcaklıkta nanokompozitler elde edilebilir. Mekanokimyasal sentez yönteminde, başlangıç maddeleri stokiometrik olarak karıştırılır ve öğütülür. Öğütme işlemi sırasında, reaktanların deformasyonu ve fraksiyonu gerçekleşir. Yüzey ara yüzünde birkaç kimyasal reaksiyon üretilir. Ve sonuç olarak substrat ve reaktif arasında yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyon herhangi bir harici ısı uygulaması olmadan düşük sıcaklıkta gerçekleşir (Suzuki ve McCormick, 2004). Bu yöntem nano parçacık hazırlamak için verimli bir yöntemdir.

Lazer Ablasyonu: Bu yöntemde, katı bir malzeme ince bir tabakanın altına yerleştirilerek ve ardından darbeli lazer ışınına maruz bırakılarak parçacık boyutu nano ölçeğine indirgenir. Malzemenin lazerle ışınlanması, katı malzemenin hedefi çevreleyen sıvı içinde kalan ve koloidal çözelti üreten nanokompozitleri şeklinde parçalanmasına yol açar (Simakin ve diğ., 2004).

İyon Püskürtme: İyon püskürtme yöntemi, bir katının inert gaz iyonları demeti ile püskürtülerek buharlaştırılmasını içeren bir tekniktir. Son zamanlarda bu yöntem metal hedeflerin magnetron püskürtülmesi kullanılarak çeşitli metallere nanokompozitlerin hazırlanması için kullanıldı. Bu yöntemde nanoparçacıkların paralelleştirilmiş kirişleri oluşturulur ve silikon yüzeylerde kütleli nanoyapılı filmler biriktirilir. Tüm süreç nispeten düşük basınçlarda gerçekleştirilir. Püskürtme ekipmanı olarak daha ekonomiktir. Bunun yanında doğal püskürtme gazı (He, Ne, Ar, Kr) nanokristalin metal

oksit filmelerin yüzey morfolojisi, bileşimi, dokusu ve optik özellikleri üzerinde etki üretebilir (Johnsan ve diğ., 2016).

Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi: Bu yöntemde malzeme bir yüzey üzerinde ince bir film veya nanokompozitleri olarak biriktirilir. Termal buharlaştırma ve püskürtmeli biriktirme gibi yüksek düzeyde kontrollü bir vakum tekniği, bir alt tabaka üzerinde daha da yoğunlaşan malzemenin buharlaşmasına neden olur. Darbeli buhar biriktirme gibi fiziksel buhar biriktirme teknikleri genellikle lantan, stronsiyum ve kobaltın ince filminin hazırlanması için kullanılır. Bu yöntem ayrıca karbon nanotüpler üzerine metal nanokompozit biriktirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı pahalı olması ve düşük hacimde malzeme üretmesidir (Pandey ve diğ., 2011).

Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi: İlk kez elektrik lambasındaki renk pigmenti için filamentler ve karbon tozu olarak karbon fiberin hazırlanmasında kullanıldı. Bu biriktirme yönteminde hedef malzemenin ince filmi, film oluşumu için faydalı atomlar içeren gaz molekülünün kimyasal tepkimesi ile bir yüzey üzerinde biriktirilir. Çalışılan malzeme uçucu molekül formunda salınır ve öncü olarak çalışır. Daha sonra öncü ve substrat yüzeyi arasında bir dizi kimyasal reaksiyon gerçekleşir (Pedersen ve Elliot, 2014).

Sol-Jel Yöntemi: Bu yöntemde, önceden oluşturulmuş bir kolloid metalin belirli bir matris içinde çözeltiyle karıştırılması ve ardından jel oluşumunun gerçekleştirilmesiyle metal veya metal oksit nanoparçacıklarının elde edilmesi sağlanır. Alternatif olarak, önceden hidrolize edilmiş bir silika sol içerisine metal veya metal oksit nanoparçacıkları doğrudan karıştırılabilir. Sol-jel oluşumu dört ana adım içerir. Hidroliz, yoğunlaşma, partikül büyümesi ve partikülün aglomerasyonu. Bu yöntemin uygulanabilecek en basit yöntem olduğu söylenebilir (Cushing v e diğ., 2004).

Kimyasal İndirgeme Yöntemi: Bu yöntemde farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak iyonik tuz uygun bir ortamda yüzey aktif madde kullanılarak indirgenir. Metal nanoparçacıkları hazırlamak için sulu çözeltide fazında sodyum borohidrit gibi indirgeme özelliği olan bir kimyasal kullanılır. Oluşan metal nanoparçacıklar trisodyum sülfat veya sodyum lauril sülfat kullanılarak kaplanır. Ag nanoparçacık sentezi için sodyum borohidrat, glikoz, etilen glikol, etanol, sodyum sitrat ve hidrazin hidrat gibi

indirgeyici ajanlar kullanılmaktadır. Bu yöntem metal nanoparçacıkların hazırlanmasında kullanılan en basit yöntemlerdendir (Guzman ve diğ., 2009).

Hidrotermal Yöntem: Bu yöntem, sulu çözeltilerde bulunan buharların yüksek basınç ve sıcaklık altında katı bir maddeyle reaksiyona girmesine dayanır. Bu reaksiyon sonucunda küçük partiküllerin çökmesi gerçekleşir. Bu yöntemde istenilen boyut ve şekilde parçacık hazırlanabilir ve iyi kristalize toz oluşturulabilir. Bunun yanında sürecin kontrolü zordur ve tekrar üretilebilirlik noktasında sıkıntılar olabilir (Tavakoli ve diğ., 2007).

Solvotermal Yöntem: Çözücü olarak su veya metanol, etanol, poliol gibi diğer organik kimyasallar kullanılır ve nanofazın hazırlanması için kullanılır (Yang ve diğ., 2007).

Püskürtme Piroliz: Bu yöntemde, buhar fazındaki nanokompozit öncülleri sıcak reaktöre iletilir. Asetat, nitrat ve klorür gibi metaller genellikle metal öncüsü olarak kullanılır. Sprey piroliz yöntemiyle nanoparçacık hazırlama için kullanılan aparat üç ana bölümden oluşur. Metal öncü çözeltisinin atomizasyonu için sıvı nebülizör, termostatik kontrollü dikey boru reaktörü, nanoparçacıkları toplamak için çöktürücü (Okuyama ve Lenggoro, 2003). Ultrasonik sprey pirolizi, Öncü çözeltilerden atomize damlacık üretmek için ultrasonun kullanıldığı ve oluşan aerosol damlacıklarının, daha sonra toplanan nanoparçacıkların oluşumu için taşıyıcı gaz tarafından atomizerden reaktör fırınına taşındığı geliştirilmiş bir yöntemdir. Toplama sistemi ile ağır şekilde seyreltilmiş öncü çözelti ultrason frekansına ve çözeltinin özelliklerine bağlı olarak 1-10 µm boyutunda küçük aerosol damlacığına dönüştürülür (Majeric ve diğ., 2015).

Lazer Piroliz: Nanoparçacıkların hazırlanması için lazer enerjisinin uygulanmasını içerir. Bu yöntemde öncünün homojen çekirdeklenme reaksiyonlarını indüklemek için lazer enerjisini emmesine izin verilir. Bu bir fırında gazın ısıtılmasına kıyasla oldukça bölgesel ısıtma ve soğutmadan sorumludur. Isıtma için en yaygın kullanılan lazer enerjisi, enerjisi inert bir foto hassaslaştırıcı olan kükürt hekzaflorür tarafından emilen kızılötesi CO₂ lazeridir. CO₂ pirolizinde nanoparçacık oluşumu buhar fazında yoğunlaşabilen ürünün yeterli derecede aşırı doygunluğa ulaşmasıyla hemen başlar. Bu yöntemde tek tip parçacık oluşumu sağlanır ve boyut dağılımı kontrol edilebilir. Büyük

miktarda nanoyapı üretmenin mümkün olduğu bir yöntemdir. Özellikle TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 nanoparçacıklarının üretiminde kullanılır (Swihart, 2003).

Alev Pirolyzi: Yöntemin çalışma prensibi, sıvı ön maddenin doğrudan alev püskürtülmesi yoluyla nanoyapıların oluşturulmasıdır. Bu yöntem buhar şeklinde yeterince yüksek buhar basıncına sahip olmayan öncülerin verilmesine izin verir. Gazlar sıvı veya katı öncü alev maruz bırakılır ve nanokompozitler oluşturmaya izin verilir. Daha az uçucu hammaddeler için en etkili yöntemdir (Wallace, 2013).

Biyolojik Yöntem/ Biyomimetrik Yöntem/Yeşil Sentez Yöntemi: Bu yöntem ile nanoparçacıkların eldesi nanoteknolojinin gelişmekte olan bir alanıdır. Bu teknikler geleneksel yöntemlerde olan tepkime komplikasyonları, artan maliyet ve güvenlik sorunları gibi sorunları ortadan kaldırmak için ortaya çıkmıştır. Nanoparçacık hazırlamanın biyolojik yöntemleri, farklı mikroorganizmaların ve enzimlerinin, izolatlar ve ekstratlar gibi bitki ürünlerinin uygulanmasını içerir. Doğal biyojenik metalik nanoparçacık sentezi iki kategoriye ayrılır (Bhosale ve diğ., 2014). Biyoredüksiyon ve biyosorpsiyon. Biyoredüksiyonda metal iyonları, mikroorganizmalar ve enzimleri kullanılarak biyolojik olarak kararlı forma kimyasal olarak indirgenir. Oluşturulan metalik nanoyapılar, kontamine numuneden güvenli bir şekilde ayrılabilir şekilde kararlı ve inerttir. Biyosorpsiyonda ise sulu ortamdaki metal katyonlarının hücre duvarı veya peptid etkileşimi nedeniyle kararlı nanokompozitlerin oluşumuna yol açan organizma hücre duvarı ile bağlanmasına izin verildiği benzersiz bir nanoparçacık sentez yöntemidir. Bakteri, mantar, bitkiler ve bitkisel ürünler kullanılarak nanoparçacık elde edilebilir (Pantidos ve Horsfall 2014).

Elektrokimyasal Biriktirme: Nanomalzemelerin eldesi için elektrodpozisyon sentezi ve kalıp sentezi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Gözenekli alümina membranların üretimi için iyon dağıtma tekniği kullanılır. Bu yöntem özellikle Au, Co, Ni ve Pt nanotelleri gibi nanomalzemelerin üretimi için kullanılır (Dikusar ve diğ., 2009).

Mikrodalga Destekli Nanokompozitlerin Hazırlanması: Günümüzde mikrodalga teknikleri termal ısıtmaya göre daha fazla tercih edilmektedir. 300 MHz ile 300 GHz aralığındaki mikrodalga frekansı, elektrik alanıyla H_2O gibi polar molekülün oryantasyonuna yol açar. Dipolar moleküllerin alternatif bir elektrik alanla yeniden

yönlendirilmesi, moleküler sürtünmeye ve ısı şeklinde enerji kaybına neden olur. Ağ nanokompozitlerin hazırlanması için başarıyla uygulanmıştır. Bitkisel bazlı ekstraktlar için yaygın olarak kullanılır (Bang ve Suslick, 2010).

Süperkritik Akışkan Teknolojisi: Süper kritik akışkanlar (SCF'ler) pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. SCF'lerin hızlı genişleme yeteneği nanoparçacıkların eldesinde kullanılmaktadır. SCF'lerin fiziksel özelliklerinin birçoğu yoğunluğa göre değişir. En sık kullanılan SCF; karbon dioksit, azot monoksit, su, metanol, etanol, etan, propan, n-hekzan ve amonyaktır. Bu yöntemde agrega olmayan nanokompozitleri, nanokompozitlerin yüzeylerine bağlanan, partikül büyümesini söndüren ve agregasyona karşı sterik bir bariyer sağlayan koruyucu bir tabaka ile kaplanmasıyla oluşturulur. Demir nanoparçacık sentezi için bu yöntem kullanılarak hiçbir organik çözücüye ihtiyaç duyulmaz. Cu, Ag, Pt, Pd oksit nanoparçacıklarının sentezi için çok uygun bir yöntemdir (Ye ve Wai, 2003).

Ultra Ses Tekniği: Ultra sesin malzeme sentezi için kullanımı son birkaç yılda büyük ölçüde artmıştır. Ultrason destekli sentez teknikleri sonokimya ve piroliz olmak üzere iki ana yöntemi içerir. Ultra sesin sonokimya yönteminde, ultrason ile kimyasal türler veya hedef molekül arasında doğrudan bir etkileşim olmaz. Akustik kavitasyon bu yöntemin karakteristik özelliğidir. Bu yüksek yoğunluklu ultrason nedeniyle sıvılarda kabarcık oluşumu, büyümesi bu kabarcıkların patlamalı olarak çökmesi anlamına gelir. Nanoyapı sentezi için çevre dostu, yeşil, hızlı ve kolay bir yöntemdir. Daha az uçucu organik sıvılar için başarıyla kullanılır. Reaksiyon koşullarını değiştirerek metallerin, oksitlerin, sülfidlerin ve karbürlerin çeşitli nanoyapı formları hazırlanabilir (Bang ve Suslick, 2010).

2.6. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Alevli Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), gaz fazındaki atomların ışığı absorbe etme prensibini kullanarak ölçüm yapan bir yöntemdir. Bu yöntemde, analiz edilecek anorganik madde uygun bir çözücü ile çözelti haline getirilir ve daha sonra bu çözelti alevin içine püskürtülür. Anorganik madde, alev tarafından atomlarına ayrıştırılır ve belirli bir dalga boyuna sahip ışık demetini absorbe ederken bir ışık kaynağından gelen özel bir dalga boyu üzerindeki ışığı emer. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS),

absorplanan ve absorplanmayan ışık demetleri arasındaki farkın ölçülmesine dayanan bir spektroskopik yöntemdir. Bu ölçümlerin yapıldığı cihaza ise Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi adı verilir (Kantürer, 2012).

Çalışmada kullandığımız FAAS cihazının temel bileşenleri Şekil 2.11’de verilmektedir.



Şekil 2.11. FAAS cihazı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1.1. FAAS

Deneysel çalışmalarda çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının analizleri, A Perkin Elmer model Flame A Analyst 800, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile yapılmıştır. Işık kaynağı olarak Perkin Elmer marka oyuk katot lambası kullanılırken, alev olarak hava/asetilen karışımı kullanılmıştır. Cu(II) iyonları için dalga boyu 324,75 nm, lamba akımı 30 mA, slit aralığı 2,7/0,8 nm olacak şekilde FAAS'de çalışılmıştır.

3.1.1.2. pH Metre

Hanna pH 211 modeli pH metre kullanılarak çözeltilerin pH değeri ölçülmüştür.

3.1.1.3. Analitik Terazı

Kimyasal maddelerin ve adsorbanların tartım işlemleri için Sartorius BP210S model analitik terazi (d 0,0001 g) kullanılmıştır.

3.1.1.4. Etüv

Kurutma işlemleri için Memmert model etüv kullanılmıştır.

3.1.1.5. Manyetik Karıştırıcı

Deneysel için gereken karıştırma işlemlerinde Orbital Shaker çoklu karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.1.6. Deiyonize Su Cihazı

Çözeltilerin hazırlanması için gereken deiyonize su Elga Purelab modeli ultra saf su cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

3.1.1.7. Analitik Öğütme Değirmeni (Bilyeli Öğütücü)

Deniz kabuklarının ve deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin öğütülmesinde MSE-TEC model bilyeli öğütücü kullanılmıştır. Kavanoz içerisine 3 mm çapında zirkonyum bilyeler konulmuştur. Bu bilyeler hacmin % 50'sini kaplayacak şekilde ayarlanmıştır.

Toz karışımının ise kavanoza eklenirken hacmin % 25'ini kaplayacak şekilde olması sağlanmıştır. 200 rpm'de yapılan karıştırma işlemi sadece deniz kabuğu için 6 saat, deniz kabuğu-Ag nanokompoziti için 4 saat süre ile yapılmıştır.



Şekil 3.1. (a) Zirkonyum bilye (b) MSE-TEC marka bilyeli değirmen

3.1.1.8. Infrared Spektrofotometresi (FT - IR)

Adsorpsiyon sürecinde etkili olabilecek fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla, 400 - 4000 cm^{-1} bölgesinde IR spektrumları, Bruker Tensor 27 FTIR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

3.1.1.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Nanokompozitin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla JEOL JSM 5600 SEM cihazı kullanılarak yüzey görüntüleri kaydedilmiş ve yüzeyindeki değişiklikler incelenmiştir.

Cu(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında nanokompozitin elementel bileşimi, Panalytical Zetium cihazı kullanılarak EDS spektrumları ile belirlenmiştir.

3.1.1.10. X Işınları Difraksiyonu (XRD) Cihazı

(XRD) yani X-ışınları difraksiyonu analizi için Rigaku Miniflex II diffractometer (Japonya) cihazı kullanılmıştır.

3.1.1.11. X Işını Floresans Spektroskopisi (XRF) Cihazı

X ışını floresans spektroskopi analizi için Hitachi X-Met8000 Expert marka XRF cihazı kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Çözeltiler

3.1.2.1. Cu(II) Stok Çözeltisi

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) katısı kullanılarak 50 mg/L derişiminde stok çözelti elde edilmiştir.

3.1.2.2. 0,1 M NaOH Çözeltisi

0,1 M'lık NaOH çözeltisi, katı NaOH (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.2.3. 0,1 M HCl Çözeltisi

0,1 M'lık HCl çözeltisi, yoğunluğu 1,18 g/mL olan %37'lik HCl (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.2.4. 1 M AgNO_3 Çözeltisi

1 M'lık AgNO_3 çözeltisi katı AgNO_3 (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.3. Adsorbanın Hazırlanması

3.1.3.1. Deniz Kabuğu Tozu

Kocaeli'nin Kandıra ilçesi Kefken bölgesi deniz kıyısından deniz kabukları toplanmıştır. Deniz kabukları musluk suyuyla yıkanıp yapışmış kirleticileri gidermek için fırçalanmıştır. Deniz kabukları bir gece boyunca 100 °C de kaynatılmıştır. Kaynatılan deniz kabukları soğutulup suyu süzölmüştür. Ardından kahve öğütücüsünde öğütölmüştür. Öğütölmüş koloidal numune büyük miktarda su içinde süspanse edilerek çökmeye bırakılmıştır. Bu işlem tüm organik makro moleküllerin tamamen çıkarılmasını sağlamak için üç kez daha tekrarlanmıştır. Elde edilen numune tüm uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numune 125 µm'lik eleklerden geçirilmiştir. Elde edilen 125 µm elek altı deniz kabuğu tozu zirkonyum bilyeler kullanılarak MSE-TEC marka bilyeli değirmende 6 saat boyunca öğütölmüştür.



Şekil 3.2. Kocaeli'nin Kandıra ilçesi Kefken bölgesinden toplanan deniz kabukları

3.1.3.2. Deniz Kabuğu-Ag Nanokompoziti

Hazırlanan deniz kabuğu tozundan 8 gram alınarak, 20 mL deiyonize su 60 mL etanol karışımı içerisinde 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. 1 M 50 mL AgNO_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Çözünmüş gümüş nitrat çözeltisi daha sonra 150 rpm'de toplam 10 dakika süre ile karıştırılırken deniz kabuğu karışımına 4 mL ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 4 saat boyunca bilyeli öğütülmüştür. Elde edilen ürün 80 mL deiyonize su ile yıkanmıştır. Her seferinde 12000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiş sıvı kısım ayrılmıştır. En son aşamada ürün 40 mL etanol ile yıkanmış ve 1 gece boyunca etüvde kurutulmuştur.

3.2. Yöntem

3.2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Deniz kabukları tozu ve gümüşten oluşturulmuş nanokompozit malzemesi adsorban olarak model sulu çözeltilerden Cu(II) iyonunu uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin en iyi koşullarının belirlenmesi için adsorpsiyona etki eden önemli parametreler olan adsorban miktarı, başlangıç pH'ı, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi ve başlangıç metal iyonu derişimi incelenmiştir.

Optimizasyon işlemi 20 mL model Cu(II) çözeltisinde klasik kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden biri değişirken diğerleri sabit tutularak parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir. Karıştırma işlemi sonrası karışımlar mavi bantlı süzgeç kağıtlarından süzölmüş ve süzöntüdeki sulu fazda kalan Cu(II) derişimi FAAS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminden önceki ve sonraki Cu(II) derişimleri arasındaki fark kullanılarak adsorplanan Cu(II) miktarları ve malzemenin giderim verimi hesaplanmıştır.

- a) pH Etkisi: Adsorpsiyon sürecinde pH değeri, denge olaylarının yönlendirilmesi, adsorbanın yüzey yükü ve iyonlaşma derecesi gibi faktörler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. pH etkisinin incelenmesi için çözeltiler pH 2-6 aralığında 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak istenilen pH değerine ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan 20 mL, 50 mg/L derişimdeki model Cu(II) sulu çözeltisine 0,15 g adsorban eklenerek, 300 rpm hızda, oda sıcaklığında ve 60 dakika süre ile karıştırılmıştır.
- b) Adsorban Miktarı: Adsorban miktarının uygun miktarda olması oldukça önemlidir. Eğer yetersiz miktarda olursa adsorpsiyon işlemi etkin bir şekilde gerçekleşmez, gerekenden fazla olursa gereksiz ekonomik kayıplar olur ve deneysel yük artar. Cu(II) adsorpsiyonu işleminde en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. 20 mL, 50 mg/L Cu(II) üzerine 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,15, 0,18, 0,2, 0,3 g miktarlarında deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ilave edilerek oda sıcaklığında, optimum pH değerinde ve 60 dakika süre ile 300 rpm hızda karıştırılmıştır.
- c) Derişim Etkisi: Model Cu(II) sulu çözeltisinin derişimleri 50, 75, 100, 150, 200 mg/L olarak bir seri çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir Cu(II) çözeltisinin pH'ı optimum değere ayarlanmıştır. 0,15 g adsorban ilave edilerek oda sıcaklığında ve pH 5,5'da 60 dakika süre ile 300 rpm hızda karıştırılmıştır.
- d) Karıştırma Süresi: Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti üzerine Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Optimum pH değerinde olan 20 mL 50 mg/L model Cu(II) çözeltisine 0,15 g adsorban eklenerek 300 rpm hızda oda sıcaklığında ve 10, 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika süre ile karıştırılmıştır.
- e) Sıcaklık: Adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisi diğer etki eden parametrelerin optimum değerleri sabit tutularak adsorpsiyon işleminin sıcaklığı 25, 30, 40, 50, 60 °C olacak şekilde ayarlanarak gerçekleştirilmiştir.

f) Karıştırma Hızı: Cu(II) model sulu çözeltisi pH 5,5’da, oda sıcaklığında, 60 dakika süre ile 50, 100, 150, 200, 300 rpm hızlarında karıştırılmıştır.

3.2.2. Karakterizasyon Analizleri

3.2.2.1. İzoelektrik Noktanın Belirlenmesi

Toplam partikül yükünün sıfır olduğu pH değeri izoelektrik nokta (pHpzc) olarak tanımlanır. 50 mL’lik 0,01 mol/L NaCl çözeltisine 0,15 g adsorban ilave edilip, 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak pH 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine ayarlanarak, oda sıcaklığında, 48 saat çalkalanmıştır. Denge durumundaki pH değerleri ölçülmüş, başlangıç ve final pH değerlerinin eşitlendiği nokta pHpzc olarak belirlenmiştir.

3.2.2.2. XRF Analizi

X-ışınları, elektromanyetik spektrumun bir bölümünü oluşturur. Görünür bölgenin dalga boyu 8×10^{-7} ile 4×10^{-7} m aralığında iken, X-ışınlarının dalga boyu görünür bölgeden daha kısadır ve 10^{-8} ile 10^{-12} m aralığındadır. X-ışınları Floresans (XRF) Spektrometresi kullanılarak, X-ışınları yayan kaynaktan yayılan fotonlar, kimyasal analiz yapılacak olan örneğe yönlendirilir. Fotonlar, örneğin atomlarıyla etkileşime girerek yeterli kinetik enerjiye sahipse, atomun iç katmanlarında bulunan bir elektronu uyarır ve atomu yüksek enerji seviyesine taşır. Üst katmanlardaki bir elektron, bu boşluğu doldurarak enerji açığa çıkarır ve atom tekrar temel durumuna döner. Ortaya çıkan enerji, karakteristik floresan ışınımı oluşturur. Bu karakterisitik ışınlar sabit dalga boyuna sahiptir ve elementin özgünlüğünü yansıtır, bu da kimyasal analiz imkanı sağlar (Yakut ve diğ., 2012).

Deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin XRF analizi alınmıştır.

3.2.2.3. SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışan çok küçük bir alana odaklanan bir işlemdir. Manfred von Ardenne tarafından 1930’lu yıllarda geliştirilmiştir. Genellikle yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla ölçüm yapılır. Özellikle yüzeyin engebeli olmasıyla ilişkili bir görüntü elde edilir. Auger elektronları, düşük enerjili elektronlar olup, yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronlarıyla elastik olmayan

etkileşimleri sonucunda oluşurlar. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgiye sahiptir. İkincil elektronlar, ikincil elektron görüntüleme sinyaline dönüştürülür. Bu elektronlar, numuneden oldukça düşük bir derinlikten (10 nm) kaynaklandığından, numunenin yüksek çözünürlüklü topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Yakut ve diğ., 2012).

Deniz kabuğu, yeni oluşturulan deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin SEM görüntüleri farklı büyütme değerlerinde alınmıştır

3.2.2.4. XRD Analizi

X ışını kırınım (XRD) spektroskopisinde X ışınları kullanılır. X ışınlarının enerjisi ultraviyole ve gama ışınları arasındadır. Bu karakterizasyonda kullanılan örneğe göre farklı uygulamalara rastlanmaktadır. Bu cihazın çalışma prensibinde, örneğe X-ışınları gönderilir. Ardından, kırılma ve dağılma verileri toplanır ve ölçümler yapılır (Yakut ve diğ., 2012).

Deniz kabuğu, yeni oluşturulan deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin XRD kırınım görüntüleri 20-80 θ aralığında alınmıştır.

3.2.2.5. FT-IR Analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, farklı yapıdaki örneklerin kızılötesi ışık kullanımı ile tanımlanması için kullanılmaktadır. Numunelerin absorpsiyon ve emisyon yapması durumunda kızılötesi spektrumu elde edilir. Absorpsiyon bantlarındaki özel değişimler, malzeme yapısındaki değişimleri gösterir.

FT-IR spektroskopisi numunelerin element ve molekül dağılımı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. FT-IR spektroskopisinde kaynaktan gelen radyasyon interferometreden sonra numuneden geçerek dedektör tarafından algılanır. Dedektörden dijital bir sinyale dönüştürülüp bilgisayara aktarılır (Yakut ve diğ., 2012).

Adsorbanların fonksiyonel grupları adsorpsiyon süreçlerinde etkili olabilmektedir. Bu fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi için 400–4000 cm^{-1} bölgesinde IR spektrumları alınmıştır.

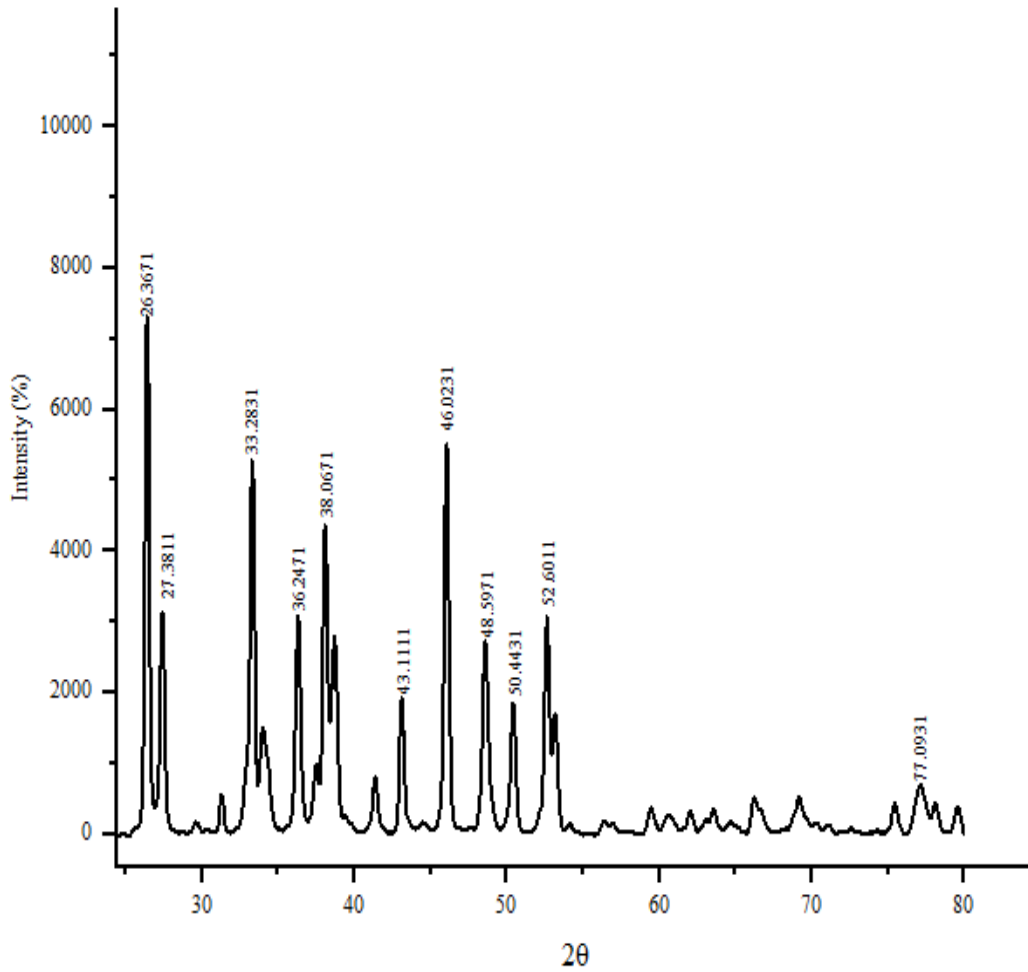
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Bulgular

4.1.1. Karakterizasyon Analizleri

4.1.1.1. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti XRD analizi

Deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin XRD analizi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait XRD görüntüsü

XRD analizinden elde edilen moleküllerin kırınım tepe noktaları, Bragg yasasına göre, yalnızca incelenen bir numunenin kristal düzlemlerine ışın yansımalarını gösterir. Yansıma tepe noktalarının genişliğini parçacık boyut dağılımları ve kristalliği etkiler. Daha geniş pikler daha küçük parçacık boyutu anlamına gelir (Jahan, 2019).

XRD sonucunda deniz kabuğunun yapısının kalsit ve aragonit formundan oluştuğu görülmektedir. 26,39, 27,40, 48,45 noktalarındaki pikler deniz kabuğunun kalsit ve aragonit kristal formlarından kaynaklanır. 26,39'da ki şiddetli pik aragonit formuna aittir. (Fombuena ve diğ., 2014) Kullanılan deniz kabukları içerisinde tek bir tür kristal yapısı bulunmamaktadır. Farklı çalışmalarda sadece aragonit ya da sadece kalsit formunda CaCO_3 içeren deniz kabukları adsorpsiyon amacı ile kullanılmıştır. Pb(II) ve Cu(II) adsorpsiyonu için Anadara inaequalvis türü deniz kabuklarının kullanıldığı çalışmada sadece aragonite ait piklere rastlanmıştır (Bozbaş ve Boz, 2016).

XRD sonuçlarında 38,04, 43,05, 77,11 değerlerindeki piklerin gümüşe ait olduğu düşünülmektedir. Benzer çalışmalarda bu piklerin gümüşe ait olduğu ifade edilmiştir (Swamy ve diğ., 2015), (Yasin ve diğ., 2013). 33,28, 45,99, 52,60 noktalarındaki pikler yapıda gümüş indirgenmeden kalan gümüş nitrata ait piklerdir. Jahan'ın (2019) yaptığı çalışma da aynı sonuca ulaşılmıştır. Aynı çalışmada gümüş nanokompozitlerin XRD ile karakterizasyonunu yapmıştır. Kırınım desenlerinden elde edilen sonuçlara göre, elementel gümüş için 38,1, 44,3 ve 64,4 derece açılara karşılık gelen piklerin 111, 200 ve 220 kristal yapılarını temsil ettiği tespit edilmiştir. Diğer açı değerlerinde düşük şiddette gözlemlenen piklerin ise AgNO_3 safsızlıklarından kaynaklandığı ve indirgenmemiş gümüş iyonlarının varlığına işaret ettiği belirtilmiştir. Yine benzer bir çalışma Matei ve Berger (2019) tarafından yapılan benzer bir çalışmada CaCO_3 -Ag nanokompoziti elde edilmiş ve XRD sonuçlarında 38,1'de ki kırınım tepe noktasının gümüş-kalsiyum karbonat nanokompozitine ait olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada 43,1 pikinde deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait olduğu belirtilmiştir.

XRD sonuçlarında ki daha geniş pikler daha küçük partikül boyutuna işaret eder. (Gupta ve diğ., 2013) Yumurta kabuğu kullanılarak gümüş nanokompozitleri elde edilen bir çalışmada sentezlenen nanokompozitin XRD sonuçları için de benzer yorumlar yapılmıştır (Apalaganya ve diğ., 2014).

4.1.1.2. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti XRF Analizi

X-ışını floresans (XRF) spektrometresi, elementel ve kimyasal yapının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen

nanokompozit malzemelerin elementel bileşimini belirlemek amacıyla ayrıca XRF analizleri yapılmıştır. XRF analizinin sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait XRF sonuçları

Element	Ca	Ag	Sr	K	V	Fe	Cr	Ba	Sn	Cu	Au
%	32,86	26,44	0,71	3,33	0,81	0,38	0,16	0,37	0,11	0,04	0,02

Başlangıçta bizim eklediğimiz AgNO_3 ’tan gelen başlangıçta %32,73 oranında gümüş bulunmaktadır. XRF sonucuna göre son durumda % 26,44 gümüş bulunduğu görülmektedir. Buradan da deniz kabukları ile gümüşün oldukça büyük bir kısmının kompozit oluşturduğunu, ortama eklenen gümüşün büyük kısmının deniz kabuğu ile birlikte olduğu sonucunu söyleyebiliriz.

4.1.1.3. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti SEM Analizi

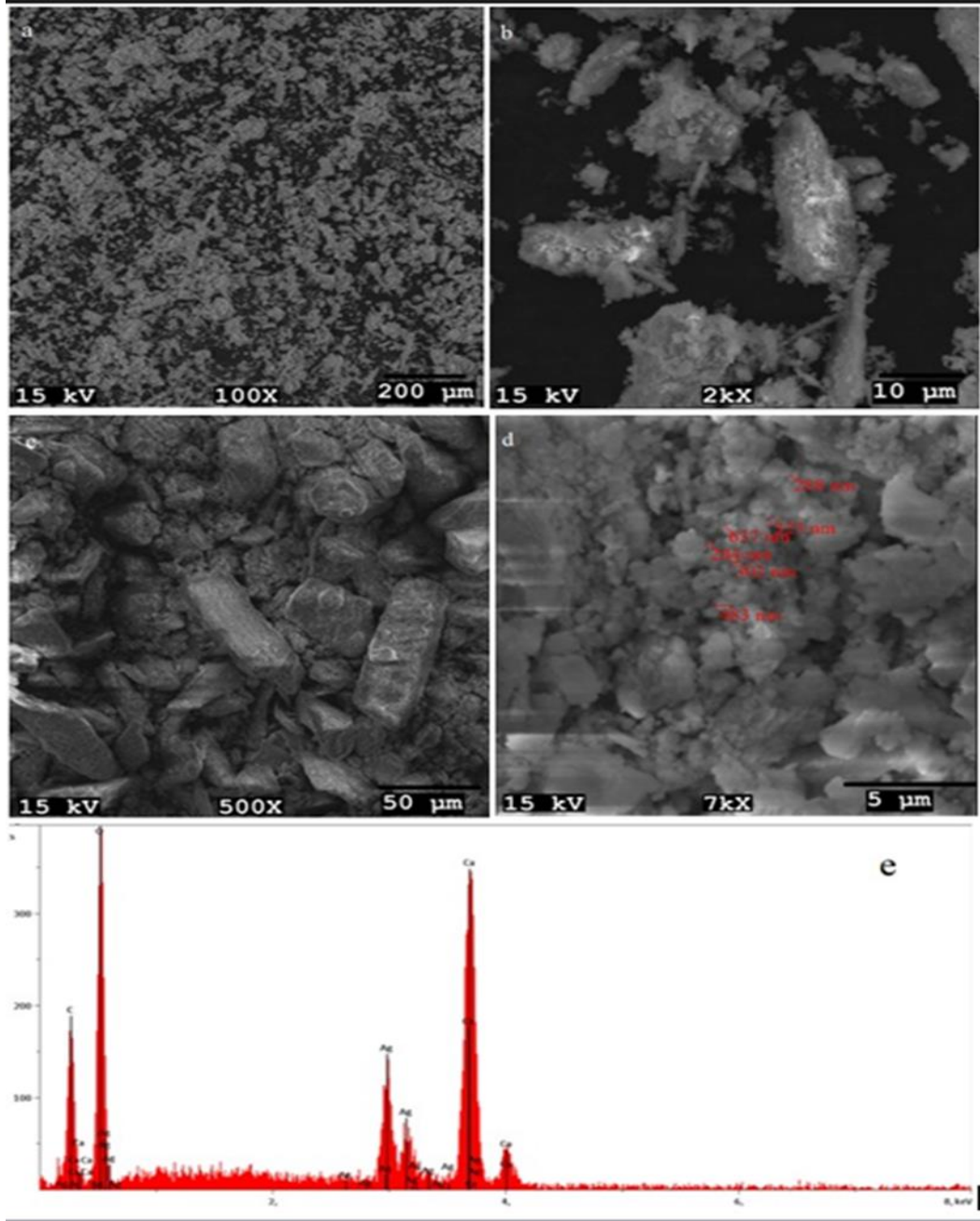
Gümüş nanokompozitlerin boyut ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak tespit edilmiştir. SEM-enerji dağılımlı X-ışını (SEM-EDX) spektroskopisi element kompozisyonunda gümüş nanokompozitlerin oluşumunu doğrulamak için kullanılmıştır.

Şekil 4.2’de deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, elde edilen nanokompozitlerde kümeleşme net olarak görülmektedir. Dlugosz ve diğ., (2012) yaptığı çalışmada kalsiyum karbonat ve gümüş kullanarak nanokompozit elde etmiş ve elde ettiği nanokompozitlerde gümüşün, kalsiyum karbonat matrisine gömüldüğünü ve kolloidal materyalin oluşumu ile sonuçlandığını ifade etmiştir.

İlk aşamada nm boyutunda kristallerin oluşumu gerçekleşir ve bunlar daha sonra mikrometre boyutunda üst yapılar oluşturmak üzere toplanır. Gümüş iyonlarının, gümüşe indirgenmesi esnasında ortaya çıkan Ag atomları kümeleşmeden önceki elektrostatik etkileşimler nedeniyle bu tür nanokristaller üzerinde adsorbe olabilir. Bu şekilde gömülü Ag kalsiyum karbonat matrisinin içinde sıkıca bağlı kalır (Dlugosz ve diğ., 2012).

SEM analizlerinde elde ettiğimiz nanokompozitlerimizin 100 ile 600 nm arasında değişen çaplarda olduğu tespit edilmiştir. Ve pratik olarak tek dağılımlı olduğu

görülmüştür. SEM analizinde gümüş iyonlarının kümelendiği ve daha fazla bir yüzey alanıyla sonuçlandığı görülmüştür.



Şekil 4.2. SEM analizi sonucu elde edilen mikrografları a)Deniz kabuğu tozu (200 µm) b) Deniz kabuğu tozu (10 µm) c) Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti (50 µm) d) Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti (5 µm) e)Deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin SEM-EDX Spektrumu

Deniz kabuklarının tek başına ve gümüş ile birlikte çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde gümüşün yüzeye olan aglomerasyonu net olarak gözlenmektedir. SEM

görüntülerinde gümüş içeren görüntü daha çok büyütülerek 5 mikrometre ölçekli hale getirildiğinde oluşan parçacıkların boyutunun 1 mikrometrenin altında olduğu gözlenmektedir. Bu dağılımın EDX ine bakıldığında homojen bir dağılım olduğu gözlenmektedir.

Tipik bir temsili enerji dağılım spektrumu EDX elementlerinin yüzdeleri göstermektedir. EDX analiz verileri, nanokompozitin içerdiği gümüş elementinin kompozisyonunu belirlememize yardımcı olur. Gümüşe ait piklerin varlığı, malzemenin büyük ölçüde gümüş içerdiğini gösterir. Benzer çalışmalarda elde edilen EDX verileri de bu bulguyu desteklemektedir (Dlugosz ve diğ., 2012).

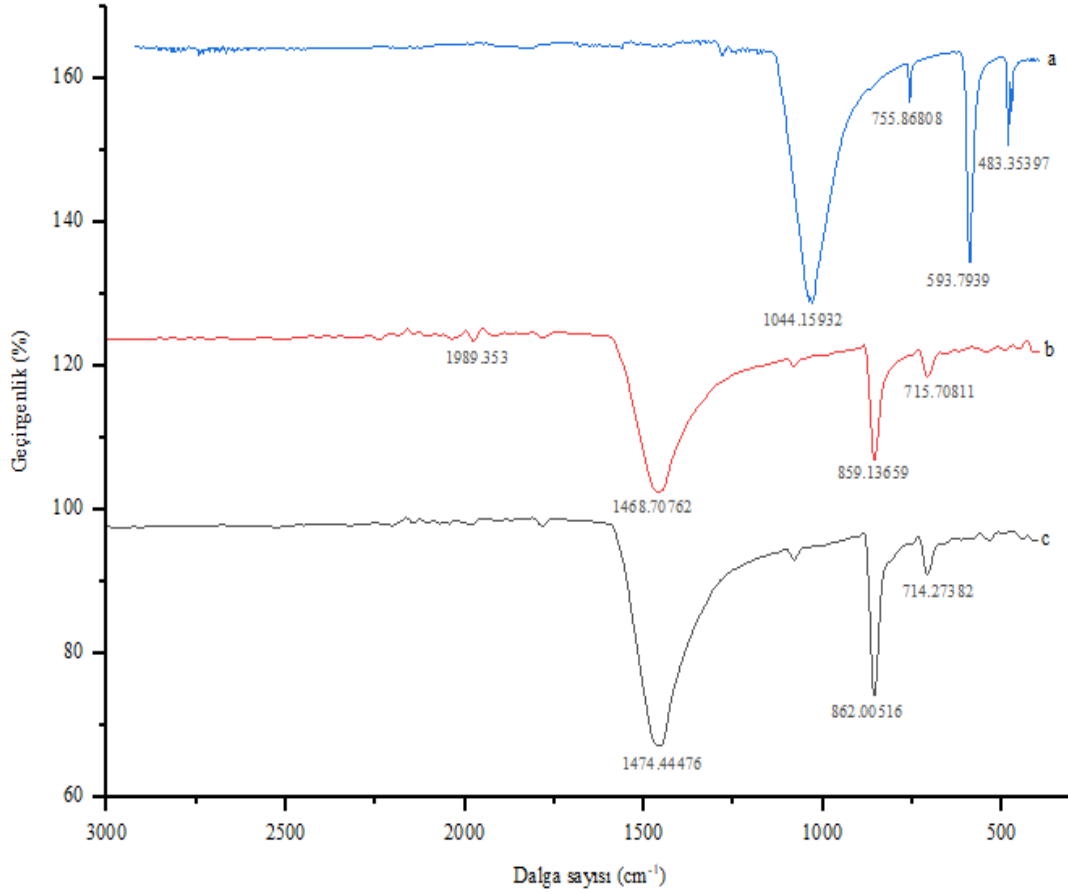
4.1.1.4. Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti FT-IR Analizi

Adsorpsiyon işleminden önce ve sonra adsorban yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin tanımlanması ve adsorbat-adsorban arasında gerçekleşebilecek olası etkileşimlerin belirlenmesi için FT-IR analizi ile karakterizasyon yapılmıştır. Şekil 4.3 gümüş ile etkileşime girmemiş deniz kabuğu, adsorpsiyondan önce deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile adsorpsiyondan sonra deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait spektrumları göstermektedir.

FT-IR spektrumu Cu(II) adsorpsiyonundan sorumlu olan adsorbanın yüzeyindeki karakteristik fonksiyonel grupları belirlemek için önemlidir. FT-IR spektrumu adsorpsiyon olayındaki eğilme ve gerilme titreşimlerine ilişkin bilgi elde etmek için gereklidir.

Kalsit ve aragonite ait pikler pikler 483, 593, 755, 1044 cm^{-1} 'dedir. 1044 ve 755 cm^{-1} deki bantlar kalsite aittir. Kompozit malzemelerin FT-IR spektrumlarında kalsit ve aragonite atanan bantlar en yoğun olanlardır. Deniz kabuğundaki 1044 cm^{-1} deki kalsit bandının konumunda nanokompozit oluşumu ile kayma gerçekleşmiştir. Benzer bir sonuç Matei ve Berger (2019) tarafından yeşil deniz yosunundan elde ettiği kalsiyum karbonat ve gümüş ile oluşturduğu nanokompozitte de gözlenmiştir. (a) spektrumunda 755 cm^{-1} , de (b) ve (c) de sırasıyla 715 cm^{-1} ve 714 cm^{-1} , de bulunan pikler asimetric C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar literatürde belirtilen sonuçlar ile uyumludur. Garg ve Kumari (2021) yaptığı çalışmada bitki atıklarından kalsiyum

karbonat elde etmiş ve bu materyal ile nanokompozit oluşturmuş, nanokompozitinin spektrumunda benzer sonuçlar görmüştür.



Şekil 4.3. FT-IR spektrumları a) Deniz kabuğu tozu b) Cu(II) içeren deniz kabuğu-Ag nanokompoziti c) Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti

Adsorpsiyondan sonra olan 1474 cm^{-1} ve 862 cm^{-1} 'de olan bant kayması negatif yüklü iyon olan karbonat grupları ile olan etkileşimi gösterir. Benzer sonuçlar Chowdhury ve Saha (2010) çalışmasında da kaydedilmiştir. Cu(II) gibi geçiş metallerinin adsorpsiyonlarında karakteristik bir bant kayması gözlenmiştir. Cu(II) adsorpsiyonunun bir sonucu olarak C=O bağı esnemektedir.

Cu(II)'nin nanokompozit tarafından adsorbe olmasıyla 1989 cm^{-1} 'de yeni omuz pikleri ortaya çıkmıştır. Chowdhury ve Saha (2010) çalışmasında deniz kabuklarının adsorpsiyon özelliklerini incelemiş, adsorpsiyondan kaynaklı yeni omuz bantlarının ortaya çıktığını belirtmiştir. Bu pikin yapıya Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucunda yüzeyde ekstra bir gerginlik yarattığı ya da eğilmeye sebep olduğu düşünülmektedir.

Buradan da Cu(II) iyonlarının tutunmasının elektrostatik etki alanı ile yüzeyde olduğu ve kaymaların da bundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

(b) ve (c) spektrumlarında görülen sırasıyla 859 cm^{-1} ve 862 cm^{-1} de ki pikler gümüş nitrattan gelen serbest kalan nitrat iyonundan kaynaklanmaktadır (Miller ve Wilkins, 1952).

4.1.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbanın giderim verim ve adsorpsiyon kapasitesi Denklem (4.1) ve (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim Verimi (\%R)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (4.2)$$

Bu denklemde; C_0 , başlangıç çözeltisinde bulunan ağır metal derişimini (mg/L) , C_e , adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan ağır metal derişimini (mg/L) , q , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) , m , adsorban miktarını (g) , V ise çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

Ölçümler için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır.

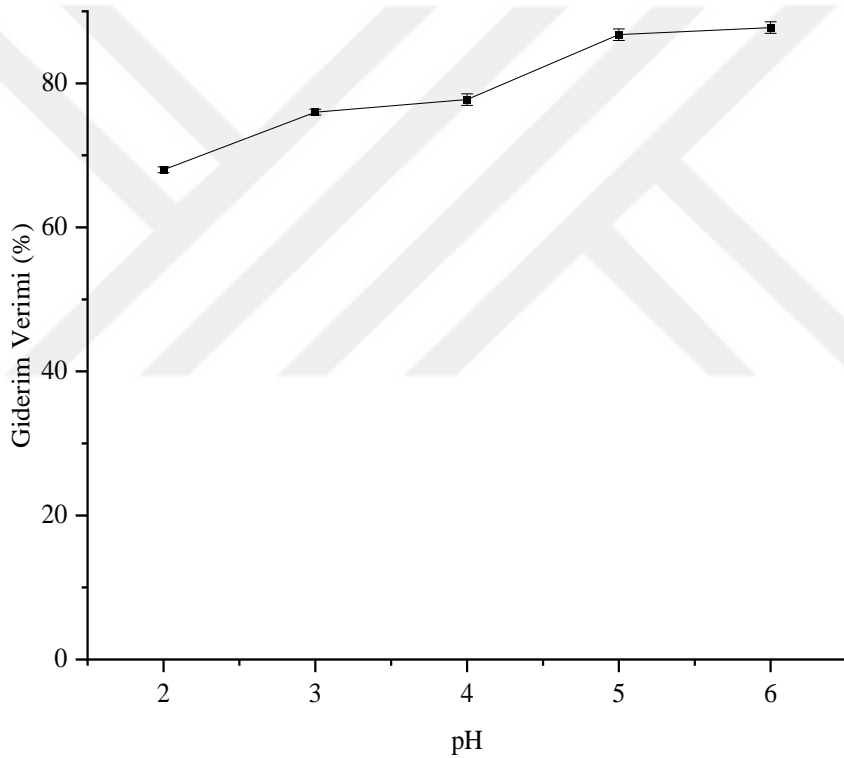
Aşağıda, optimize edilen temel parametrelerle ilgili elde edilen sonuçlar açıklanmıştır.

4.1.2.1. Başlangıç pH'ının Etkisi

Adsorpsiyon süreçlerinde, adsorpsiyon ortamının başlangıç pH değeri önemli bir faktördür. Bu nedenle deniz kabuğu-Ag nanokompozit ile Cu(II) adsorpsiyonu için pH 2,0–6,0 aralığında adsorpsiyon verimleri değerlendirilerek sonuçlar, Şekil 4.4'de verilmiştir.

Şekil 4.4'den pH değişimi ile giderim veriminin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Başlangıç pH değerinin 6'ya kadar artmasıyla birlikte bu artışın gerçekleştiği görülmüştür. Ancak, bakır çözeltisinin orijinal pH değeri olan pH 5,5'te en yüksek giderim verimi elde edildiği ve sonrasında hemen hemen sabitlendiği belirlenmiştir. Bu

nedenle, Cu(II) giderimi için çözeltinin orijinal pH değeri olan 5,5'in en uygun pH değeri olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde Pehlivan ve diğ., (2009) adsorban olarak dolomit kullanmış ve Cu(II) giderimi yapmıştır. En iyi adsorpsiyonun pH 5 olduğunu bulmuşlardır. Zheng ve diğ., (2007) yaptığı çalışmada Cu(II) giderimi için karbonat hidroksiapatit kullanmış ve en iyi verimin pH 6'da elde edildiğini ifade etmişlerdir. pH değerinin azalması, adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin pozitif yüklü hale gelmesine neden olur. Bu durumda, elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle pozitif yüklü Cu(II) iyonlarının giderim verimi azalır.

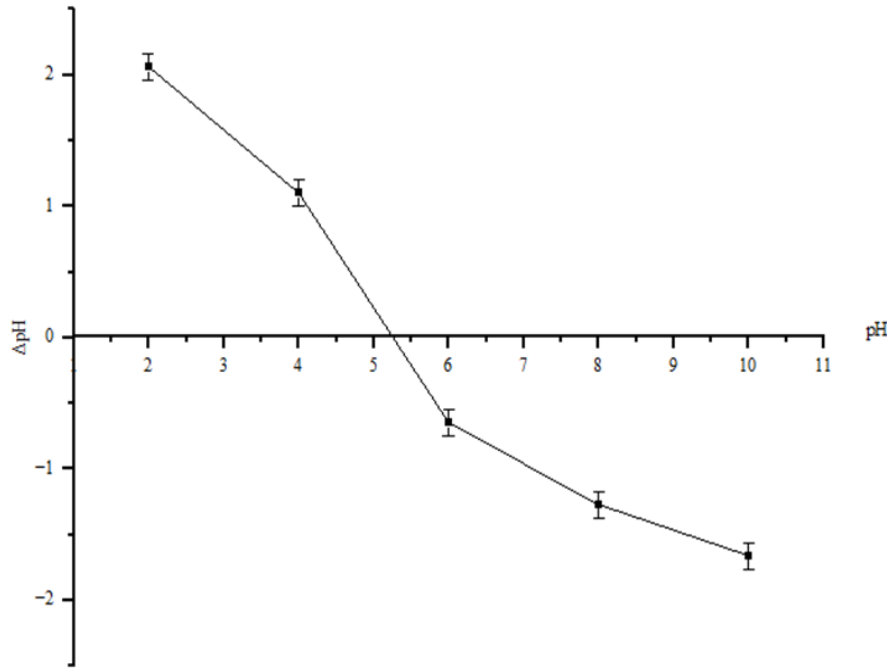


Şekil 4.4. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti için başlangıç pH'ının etkisi.

4.1.2.2. Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi (pHpzc)

Sıfır yük noktası, yüzeyin net yükünün sıfır olduğu pH değeri olarak tanımlanır. Deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin pHpzc'si, Şekil 4.5'de verilen eğrilerle belirlenmiştir. Sıfır yük noktası 5,3 olarak tespit edilmiştir.

Çözelti pH'ı, Deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin pHPzc'sinden büyük olduğunda ($pH > pHPzc$), deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin yüzey fonksiyonel grupları, çözelti içindeki OH^- iyonlarının varlığı ile protondan arındırılacaktır. Bu nedenle, deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin yüzeyi, adsorbatın pozitif iyonlarını adsorbe etmek için cazip hale gelen negatif yüklü bir durum sergiler. Çözelti pH'ı, pHPzc'den küçük olduğunda ($pH < pHPzc$), adsorbanın hidroksil grupları protonlanır, bu nedenle deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin yüzeyi pozitif yüklü gibi davranır. Çözelti pH'sı artarken, deniz kabuğu-Ag nanokompozitinin pozitif yüzey yükleri azalır, bunun sonucunda adsorban ile adsorbatın pozitif yükleri arasındaki itme azalır. Öte yandan, çözelti pH'ı azalırken, artan pozitif adsorban yükleri ile adsorbatın negatif yükleri arasında elektrostatik kuvvetler artar (Guimarães ve diğ., 2020).



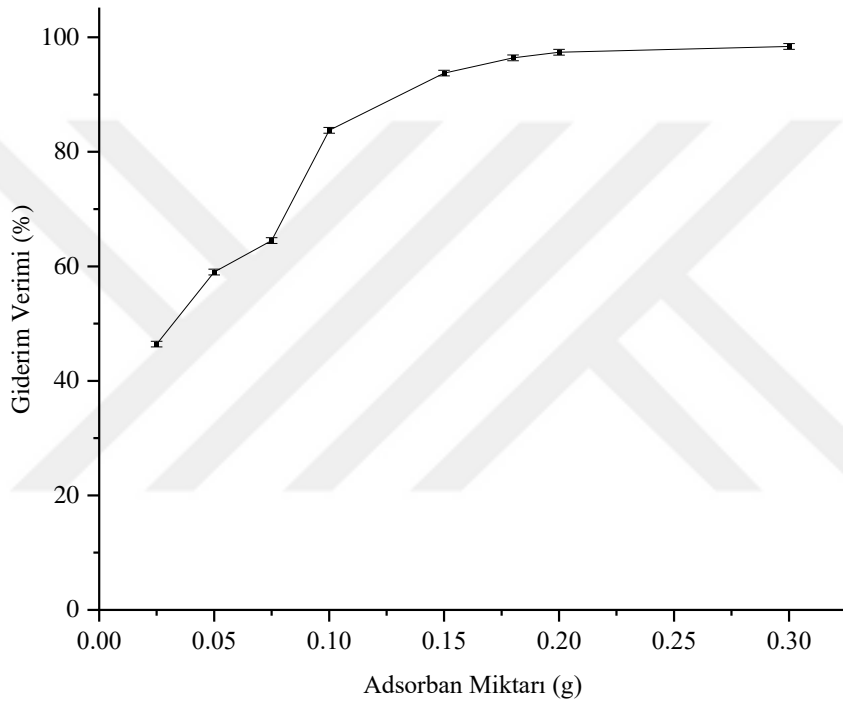
Şekil 4.5. Deniz kabuğu-Ag nanokompozitine ait pHPzc eğrisi

4.1.2.3. Adsorban Miktarının Etkisi

Cu(II) adsorpsiyonuna deniz kabuğu-Ag nanokompozit miktarının etkisi 0,025-0,300 g/20 mL aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.

Adsorban miktarının artırılması ile giderim verimi artmıştır. Adsorban miktarının artması, yüzey alanının artmasına ve buna bağlı olarak uygun aktif merkezlerin Cu(II)

iyonlarını adsorplama kapasitesinin artmasına neden olur. Bu nedenle, Cu(II) giderimi için en uygun adsorban miktarı 20 mL Cu(II) çözeltisi için 0,15 g adsorban olarak belirlenmiştir. Daha fazla miktarda adsorban kullanıldığında verim yüksek çıkabilir ancak adsorban kullanımında önemli olan adsorpsiyon kapasitesinin en optimum olduğu değerdir. Bu nedenle metal gideriminde kullanılan adsorbanın ne kadar kullanıldığı ekonomik açıdan önemlidir.



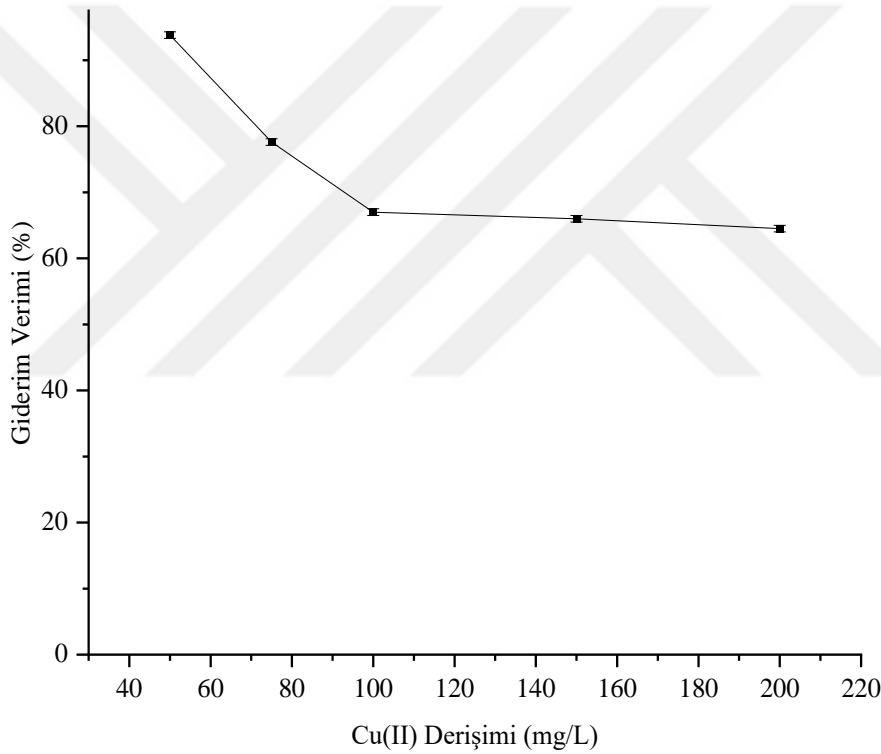
Şekil 4.6. Deniz kabuğu-Ag nanokompozit miktarının etkisi.

4.1.2.4. Cu(II) Derişiminin Etkisi

Cu(II) adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25 °C sıcaklıkta 5,5 pH'da, 0,15 g/20 mL adsorban kullanılarak 50, 75, 100, 150, 200 mg/L olarak alınan başlangıç çözelti derişimi değerlerinde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmektedir.

Şekil 4.7'deki grafik incelendiğinde 50 mg/L başlangıç Cu(II) derişiminde % 93,8'lik bir giderim verimi ile başlamıştır. Ancak bakır derişimi artarken verim % 60'lara düşmektedir. Bu bulgu, adsorpsiyon alanlarının doygunluğuyla ilişkili olarak, daha

yüksek derişimlerde daha düşük bir adsorpsiyon verimine işaret etmektedir. Kumar ve diğ., (2019) yaptığı çalışmada yer fıstığı kabuğu, Hindistan cevizi kabuğu gibi biyoadsorbanlar ile Cu(II) giderimini çalışmış ve çalışmanın sonucunda başlangıç metal iyonu konsantrasyonundaki artışın giderim veriminin düşmesine sebep olduğunu ifade etmiştir. Adsorban yüzeyinde başlangıçta tüm bağlanma alanları boştur ve yüksek bir metal adsorpsiyonu gerçekleşir. Ancak, daha sonra artan metal derişimi ile birlikte adsorban yüzeyinde aktif alan azaldığından, metalin adsorpsiyonu azalmıştır (Abdel ve diğ., 2013).

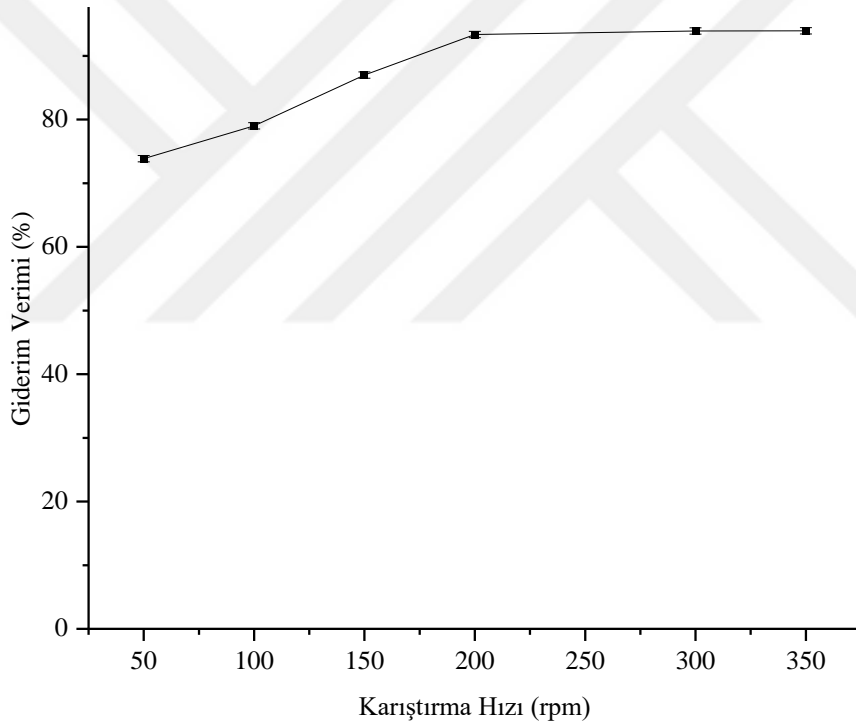


Şekil 4.7. Cu(II) derişiminin etkisi.

4.1.2.5. Karıştırma Hızının Etkisi

Cu(II) adsorpsiyonunda karıştırma hızının etkisi 25 °C sıcaklıkta çözeltinin kendi pH'ında, 50 mg/L Cu(II) çözeltisinde 0,15 g/20 mL adsorban kullanılarak 50, 100, 150, 200, 300, 350 rpm hızında araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8'de verilmektedir.

Şekil 4.8'de karıştırma hızı 300 rpm'den sonra Cu(II) adsorpsiyonu için giderim veriminin sabit kaldığı görülmüştür. Kocaoba ve diğ., (2007) yaptığı çalışmada zeolit ile farklı metal iyonlarının giderimini incelemiş ve karıştırma hızının giderim verimini çok fazla değiştirmediğini tespit etmiştir. Karıştırma hızının metal giderimine pek fazla etkisi olmamakla birlikte 250-300 rpm çalkalama hızında daha etkili olduğu söylenebilir. Optimum karıştırma hızı temel olarak çözelti içerisindeki adsorbanların adsorplama bölgeleri ile metal iyonları arasındaki etkileşimlerinin arttırılması amacıyla gereklidir. Ayrıca karıştırma işlemi için enerji harcanması ve adsorpsiyon verimini etkilemesi açısından önemlidir.

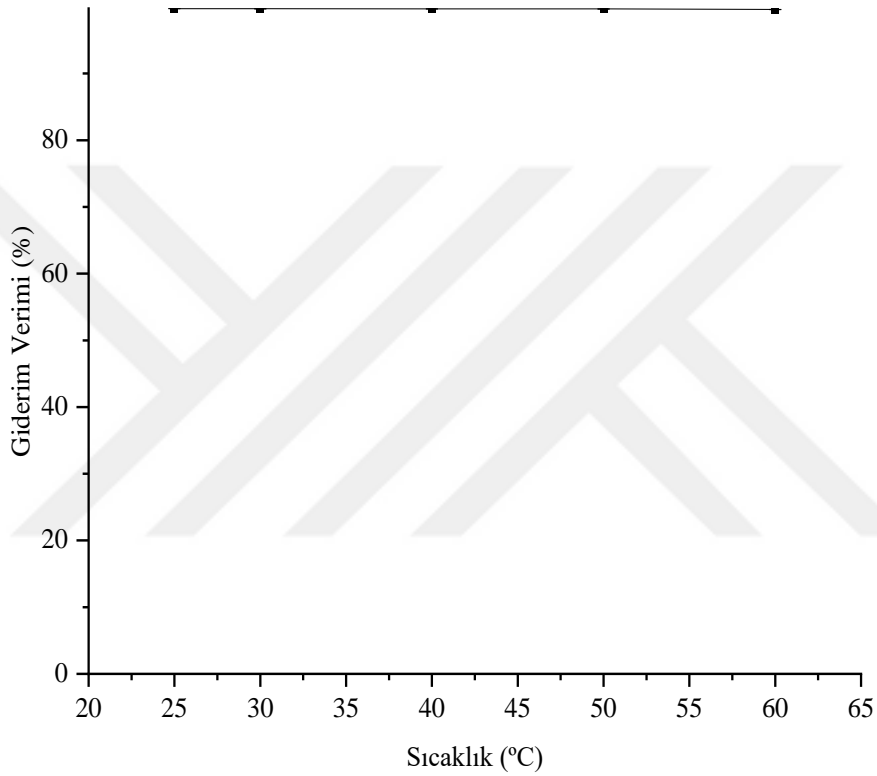


Şekil 4.8. Karıştırma hızının etkisi.

4.1.2.6. Sıcaklığın Etkisi

Cu(II) adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi çözeltinin kendi pH'ında, 0,15 g/20 mL adsorban kullanılarak 25, 30, 40, 50, 60 °C sıcaklıklarda ve 300 rpm karıştırma hızında araştırılmıştır. Deney sonuçları Şekil 4.9'da verilmektedir.

Şekil 4.9 incelendiğinde ise Cu(II) adsorpsiyon veriminin artan ortam sıcaklığından etkilenmediği görülmüştür. Bereket ve Aroğuz (1997)'de bentonit kullanarak Cu(II) giderimi yapmış ve çalışmada giderim veriminin ortam sıcaklığından çok etkilenmediğini bulmuştur. Bundan dolayı Cu(II) için denge süresi ve başlangıç metal derişimi parametreleri 25 °C ortam sıcaklığında çalışılmıştır.

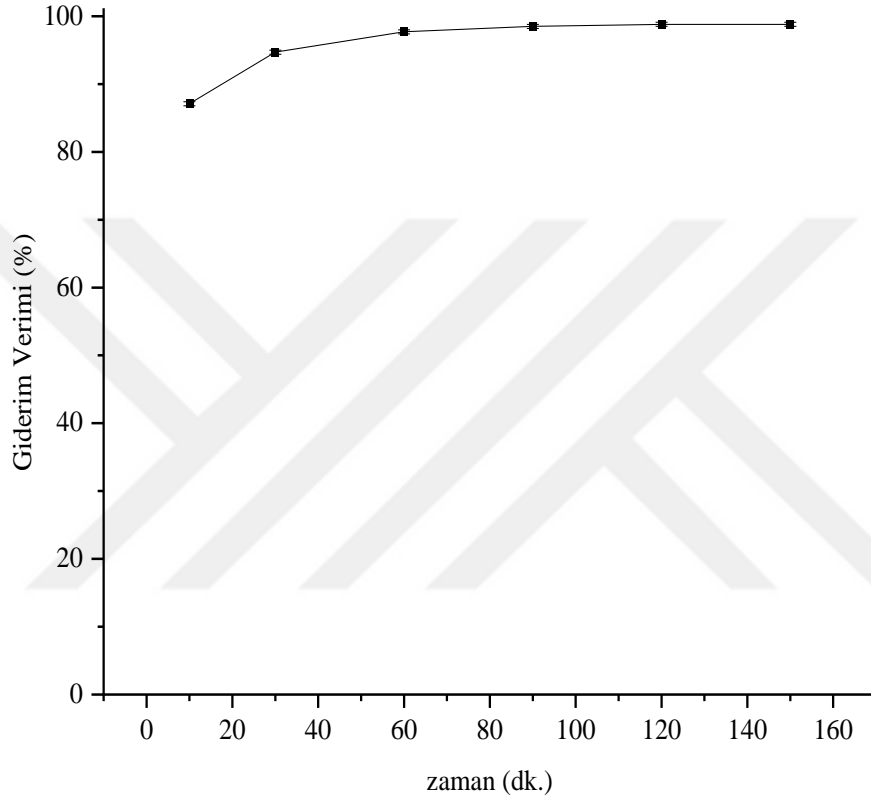


Şekil 4.9. Sıcaklığın etkisi

4.1.2.7. Temas Süresinin Etkisi

Cu(II) iyonlarının atık sulardan giderilmesinde, Cu(II) iyonlarının adsorban maddeyle temas süresi büyük önem taşır. Temas süresinin artması, adsorpsiyon miktarının artmasına yol açar. Ancak, temas süresinin daha da artmasıyla birlikte adsorpsiyon miktarı belirli bir süre sonra doygunluğa ulaşır ve giderim verimi sabit kalır. Ahmad ve diğ., (2012) yaptığı çalışmada Cu(II) iyonlarının giderilmesi için talaş kullanmış ve maksimum giderim yüzdesine 60 dakikada ulaşmıştır. 60 dakikalık sürenin sonunda adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. Deneysel çalışmalarda farklı temas sürelerinde 10, 30,

60, 90, 120, 150 dk. olarak adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve Cu(II) giderim verimi hesaplanmıştır. Çalışmalar 50 ppm Cu(II) derişiminde hazırlanan çözelti ile yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Şekil 4.10'da giderim veriminin temas süresi ile değişimi verilmiştir.



Şekil 4.10. Temas süresinin etkisi.

4.1.3. Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesi için, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve Elovich modelleri araştırılmıştır.

Kinetik modellerin hangisinin uygun olduğunun belirlenmesinde regresyon katsayısı (R^2) ilk kriter olarak ele alınmaktadır ve bu değerin 1'e yakın olması, yani lineerliği modelin uygulanabilirliğini göstermektedir (İmamoğlu ve diğ., 2018). Tablo 4.2'de verilen R^2 değerleri bu bilgi dikkate alınarak incelendiğinde, yalancı birinci dereceden

ve elovich kinetik modellerinin deneysel verileri açıklamak için uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Model tarafından hesaplanan q_e değerinin, deneysel değerlerle uyumlu olduğu bulunmuştur. Ancak, yalancı birinci derece modelinden hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi değerleri, deneysel olarak elde edilen değerlerden önemli ölçüde farklılık göstermektedir.

Tablo 4.2. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile Cu(II) giderimi için kinetik modellere ait parametreler

Sözde 1. dereceden kinetik model			Sözde 2. dereceden kinetik model			Elovich modeli		
R^2	k_1 (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2	α (mg/dk)	β (g/mg)
0.886	0.013	2.590	0.997	0.018	10.438	0.846	0.683	0.001

4.1.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Belirlenmesi

Adsorpsiyonun sıcaklıkla ilişkisinin ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için yapılan termodinamik çalışmalar ile serbest enerji değişimleri (ΔG°), standart entalpi değişimleri (ΔH°) ve standart entropi değişimleri (ΔS°) elde edilen veriler yardımıyla belirlenmiştir.

Sıcaklığın metal iyonunun adsorpsiyonuna etkisi Van't Hoff denklemi kullanılarak incelenmiştir. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile Cu(II) giderimi için hesaplanan termodinamik parametreler ise Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile Cu(II) giderimi için termodinamik parametreler

Sıcaklık	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)
25	3.9	1.1	-9.31
30	3.83		
40	3.71		
50	3.58		
60	3.51		

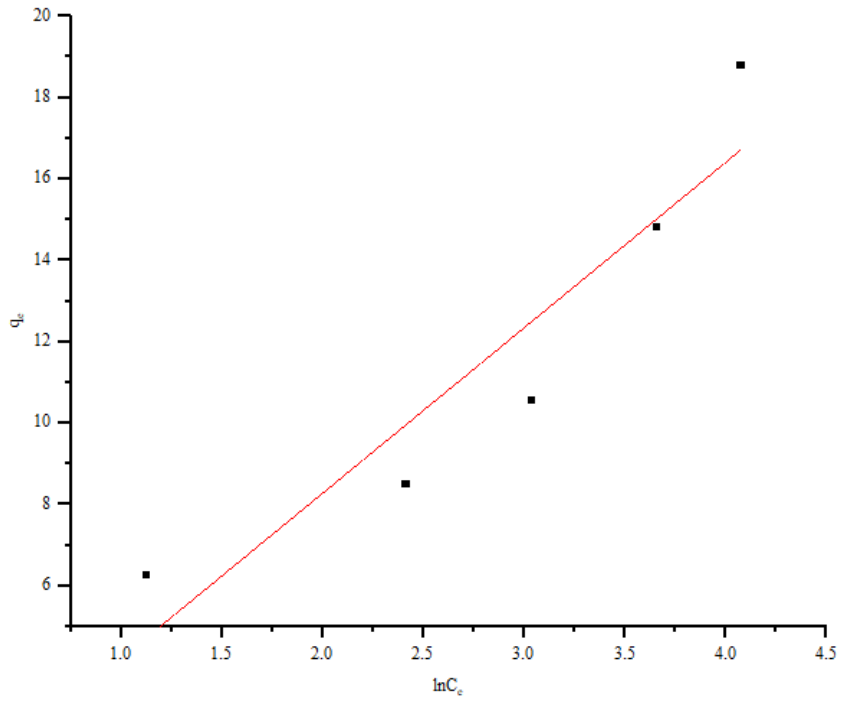
ΔH° 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun ekzotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane yani kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

ΔG° değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için negatif çıkması Cu(II) adsorpsiyonunun uygulanabilirliğini ve dışarıdan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Artan sıcaklıkla ΔG° değerinin artması adsorpsiyon işleminin daha düşük sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu gösterir (Bouزيد vd., 2008). Serbest enerji değerleri fiziksel adsorpsiyon için 0 kcal/mol ile -4,7 kcal/mol, kimyasal adsorpsiyon için -19 kcal/mol ile -95 kcal/mol aralığındadır. Tablo 4.9'da görülen ΔG° , serbest enerji değerlerinden deniz kabuğu-Ag nanokompoziti ile Cu(II) adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir (Bouزيد ve diğ., 2008). ΔH° değeri -9,31 kJ/mol bulunmuştur. Negatif sonuç adsorpsiyon olayının ekzotermik doğasını gösterir. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorbe edilmiş iyonların serbestlik derecelerinin artışı şeklinde ifade edilebilir.

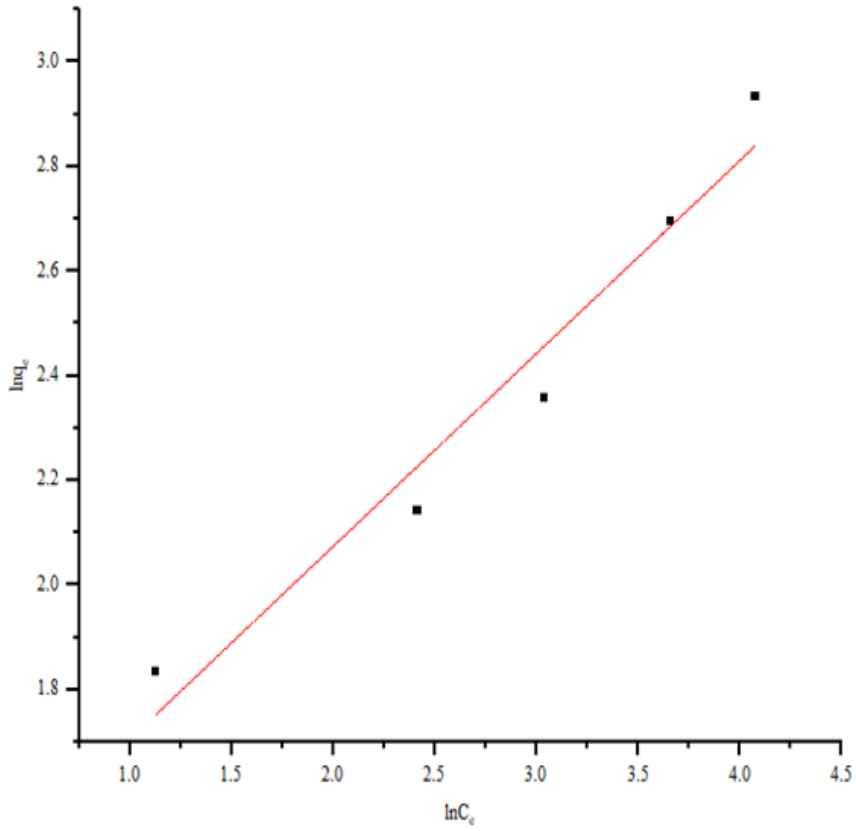
4.1.5. Adsorpsiyon İzoterm Modellemesi

Cu(II) gideriminde, deneysel sonuçların sabit sıcaklıkta adsorbe edilen maddenin miktarı ile adsorban miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren izoterm modellerine uygulanması ile elde edilen grafikler, Temkin, Freundlich, Langmuir izotermi için sırasıyla Şekil 4.11, 4.12, 4.13'de verilmiştir. Hesaplanan model sabitleri ve değerleri ise Tablo 4.4'de belirtilmiştir.

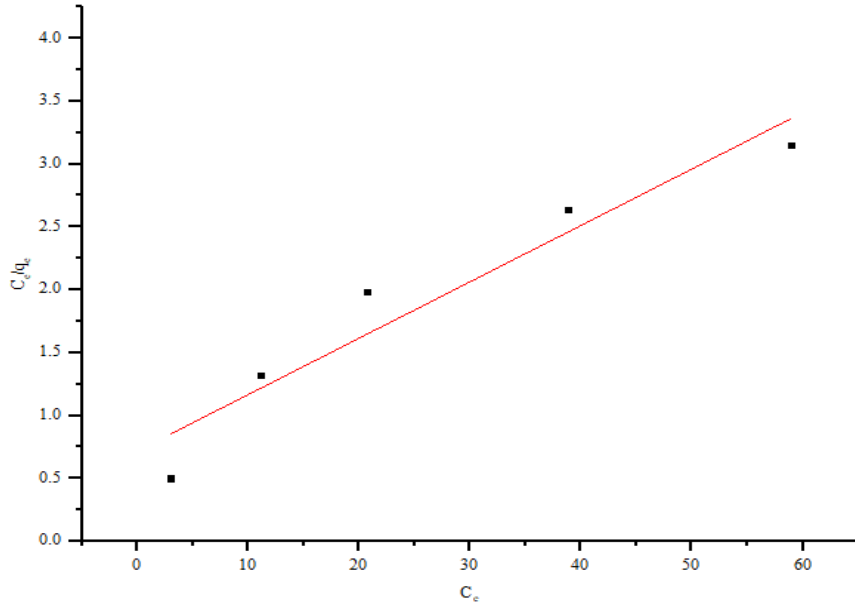
Öncelikle adsorpsiyonu karakterize etmek için deneysel verilerin izoterm model denklemlerine uygulanması ile elde edilen katsayılar incelenmiştir. R^2 değerinin 1'e en yakın olduğu izoterm modeli adsorpsiyonu en iyi tanımlayan model olarak ifade edilmektedir. Deneysel verilerin lineer denklemlere dönüştürülmesi ile elde ettiğimiz R^2 değerlerinden Freundlich izoterm modelinin değerinin 1'e en yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Langmuir izoterm modeli içinde korelasyon katsayısı Freundlich izoterm modeline oldukça yakındır. Ayrıca R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması da adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline uygunluğunu desteklemektedir.



Şekil 4.11. Temkin izoterm model grafiği



Şekil 4.12. Freundlich izoterm model grafiği



Şekil 4.13. Langmuir izoterm model grafiği

Freundlich izoterm modeli kapsamında adsorban ve adsorplanan madde arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak, adsorpsiyon kapasitesini temsil eden K_f sabiti 3,805 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyona elverişliliği ifade eden n_f değeri ise 2,713 olarak bulunmuştur (Tablo 4.4). $1/n_f$ değeri 0,368 olarak hesaplanmıştır ve bu değer adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsüdür ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine konsantrasyonun etkisini ifade eder. 1'e yakın n_f değeri adsorpsiyonun fiziksel olduğunun bir göstergesidir. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti üzerine Cu(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uygun olması, yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir (Erdem ve diğ., 2005). Adsorban ile adsorplanan madde arasında zayıf bağlar bulunduğu ve bu etkileşimlerin de Van der Waals etkileşimleri olduğu öngörüldü.

Tablo 4.4. Cu(II) giderimi için denge izotermelerinin önemli katsayıları

Langmuir				Freundlich			Temkin		
R^2	R_L	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n_f	R^2	A_T (L/g)	β
0.926	0.717	22.321	0.062	0.956	3.805	2.713	0.875	1.037	4.062

Klasik kesikli yöntem ile belirlenen optimum adsorpsiyon parametre değerleri pH 5,5, 25 °C sıcaklık, 0,15 g adsorban, 50 mg/L Cu(II) derişimi, 300 rpm karıştırma hızı, 60 dk karıştırma süresi olarak bulunmuştur. Bu koşullar sağlandığında maksimum giderim

verimi %R=97.7 ve bu koşullardaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,51 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu, yalancı 2. Derece kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. $\Delta H^\circ = -9,31$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = 1,1$ kJ/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada oluşturduğumuz deniz kabuğu-Ag nanokompozit malzemenin giderim verimi literatürdeki bazı adsorban sonuçları ile karşılaştırıldığında yüksek potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı nanokompozitlerin karşılaştırılması Tablo 4.5 'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Önerilen nanokompozit adsorbanın sulu çözeltilerden Cu(II) giderim veriminin bazı nanokompozit adsorbanlar ile karşılaştırılması

Nanokompozit	Elde Etme Yöntemi	% Giderim Verimi	Kaynak
Fe ₃ O ₄ - Fe ₂ O ₃ Nanokompoziti	Kimyasal Çöktürme	90	Tamez ve Hernandez, (2015)
Okaliptüs - Fe	Yeşil Sentez	33	Weng ve diğ., (2016)
Kalsiyum Alginat - Fe	Kimyasal	84	Kuang ve diğ., (2015)
Kına Ağacı - Fe ₃ O ₄	Kimyasal	97	Davemejad ve Panahi, (2016)
Kitosan - Fe	Kimyasal Çöktürme	90	Yuwei ve Jianlong, (2011)
Kitosan - Sitrik Asit	Sonokimyasal	90	Eldeeb ve diğ., (2021)
Deniz Kabuğu – Ag Nanokompoziti	Bilyeli Öğütme	97,7	Bizim çalışmamız

Tez kapsamında klasik optimizasyon çalışmalarının yanı sıra deneysel tasarım modellerinden full faktöriyel tasarım modeli de çalışılmış ve bu çalışma da elde edilen veriler tam metin olarak 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences konferansında sunulmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Kandıra bölgesinden toplanan deniz kabukları ile gümüş karışımının nanokompozit haline getirilmesi ve sulu çözeltilerden Cu(II) gideriminde adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla deniz kabukları önce kahve öğütücüsü ile öğütülmüş sonra bilyeli değirmende parçalanmıştır. Elde edilen deniz kabuğu partikülleri AgNO₃ ile karıştırılarak yeniden bilyeli öğütme yapılmış ve deniz kabuğu-Ag nanokompoziti elde edilmiştir. Özel bir çözücü içermeyen bir ortamda çevre dostu ve kolay öğütme yöntemi olan Zirkonyum bilyeler ve MSE-TEC marka öğütücü ile bilyeli öğütme yöntemi kullanılarak başarıyla kompozit malzeme hazırlanmıştır.

Cu(II) giderimi için en uygun koşullar klasik tek değişkenli yöntem ile araştırılmıştır. Cu(II) giderimine pH, adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi, Cu(II) derişimi, karıştırma hızı faktörlerinin etkisi incelenmiştir.

Cu(II) giderimi için pH 2-6 aralığında çalışılmış ve en uygun pH değerinin karışımın orijinal pH değeri olan 5,5 olduğu tespit edilmiştir.

Cu(II) giderimi için adsorban miktarının etkisi araştırılmış 0,025-0,300 g aralığında adsorban kullanılarak deney yapılmıştır. En yüksek verim 0,15 g adsorban kullanıldığında elde edilmiştir.

Cu(II) giderimi için Cu(II) derişimin etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda 50 ile 200 mg/L derişimleri arasında Cu(II) çözeltileri kullanılmıştır. En yüksek verim 50 mg/L Cu(II) derişiminde elde edilmiştir.

Cu(II) giderimi için karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. 50 ile 350 rpm arasında çalışılmıştır. Sonuçta en yüksek verim 300 rpm'de elde edilmiştir.

Cu(II) giderimine sıcaklığın etkisi incelenmiş 25 ile 60 °C arasında değişen sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sonuçta en yüksek verim 25 °C sıcaklıkta yani oda sıcaklığında elde edilmiştir.

Cu(II) giderimi için temas süresinin etkisi incelenmiş ve 10 ile 150 dakika arasında çalışılmıştır. En yüksek verim 60 dakika sürede elde edilmiştir.

Sonuç olarak deniz kabuğu-Ag nanokompozit malzemesi kullanılarak Cu(II) giderimi yapıldığında optimum koşullar 5.5 pH, 25 °C sıcaklık, 50 ppm Cu(II) derişimi, 300 rpm karıştırma hızı, 60 dakika karıştırma süresi, 0,15 gram adsorban miktarı olarak belirlenmiştir.

İzoelektrik nokta pH'ı (pHpzc), adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için önemlidir. Katyonların adsorpsiyonu, $pH > pH_{pzc}$ olması durumunda etkili olabilmektedir. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti için pHpzc değeri 5,3 olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan nanokompozitin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FT-IR, SEM, XRD ve XRF analizleri yapılmıştır. Deniz kabuklarının kalsit-aragonit yapısında olduğu tespit edilmiştir. Deniz kabuğu-Ag nanokompoziti oluşumuna ait veriler elde edilmiştir. Nanokompozitte gümüşün matrise gömüldüğü ve koloidal materyalin oluştuğu sonucuna varılmıştır. Yapılan analizlerde nanokompozitte kümeleşmelerin olduğu ve daha fazla yüzey alanı elde edildiği görülmüştür.

Yapılan kinetik modellemede, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için yalancı ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu belirlenmiştir.

Termodinamik çalışma sonuçları, Cu(II) adsorpsiyonun ekzotermik ve istemli bir süreç olduğunu ortaya koymuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklarda dışarıdan enerji gereksinimi olmadan adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmiştir.

İzoterm denge çalışmaları ile adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uyduğu ve adsorbanın yüzeyinin heterojen olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleşmiştir ve zayıf etkileşimler meydana gelmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdel, A. M., Ammar, N. S., Abdel, G., Ali, R. K. (2013). Biosorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Fresh Water Alga *Anabaena Sphaerica* Biomass, *Journal of Advanced Research*, 4(4), 367–374.
- Ahmad, K., Bhatti, A. (2012). Removal of Heavy Metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in Aqueous Media by Calcium Carbonate as an Adsorbant, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 2, 48-53.
- Al-Ghouti, M., Da'ana, D. (2020). Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383.
- Apalangyaa, V., Rangaria, V., Tiimob, B. (2014). Development of Antimicrobial Water Filtration Hybrid Material From Bio Source Calcium Carbonate and Silver Nanoparticles, *Applied Surface Science*, 295, 108– 114.
- Ateş, A. (2006). Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi. Sakarya Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 181822
- Ateş, H., Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(2), 483-499.
- Ayawei, N., Ebelegi, A.N., Wankasi, D. (2017). Modelling ve Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, 33(3), 790–799.
- Bang, J.H., Suslick, K.H., (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, *Adv. Mater*, 22 (10), 1039–1059.
- Barakat, M. (2010). New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361–377.
- Bayrak, Y., Uzgör, R. (2008). Portakal Kabuğu Külü Üzerine Remazol Blue Boyasının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 177350.
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G., Zerrouq, M., Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103031.
- Bereket, G., Aroğuz, A. (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 338–343.
- Beyene, H. D., Wekneh, A. A., Bezaph, H.K. (2017). Synthesis Paradigm and Applications of Silver Nanoparticles, a Review, *Sustainable Materials and Technologies*, 13, 18-23.

- Bhosale, R.B., Kulkarni, A.S., Gilda, S.S., Aloorkar, N.H., Osmani, R.A., Harkare, B.R. (2014). Innovative Eco-friendly Approaches for Green Synthesis of Silver Nanoparticles, *Int. J. Pharm. Sci. Nanotech*, 7, 2328–2337.
- Bouزيد, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A. (2008). A Study on Removal Characteristics of Copper from Aqueous Solution by Sewage Sludge and Pomace Ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 838–845.
- Bozbaş, S., Boz, Y. (2016). Low-cost Biosorbent: Anadara Inaequalis Shells for Removal of Pb(II) and Cu(II) from Aqueous Solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 144-152.
- Chowdhury, S., Saha, P. (2010). Sea Shell Powder as a New Adsorbent to Remove Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 164, 168-177.
- Cushing, B.L., Kolesni V.L., O'Connor C.J. (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.*, 104 (9), 3893–3946.
- Dal, M. C., Onursal, N., Arıca, E., Yavuz, E., (2021). Diyarbakır Karacadağ Kırmızı Tepe Skoryası ile Cu(II) Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 12:2 pp., 337-346
- Davarnejad, R., Panahi, P. (2016). Cu (II) Removal from Aqueous Wastewaters by Adsorption on the Modified Henna with Fe₃O₄ Nanoparticles Using Response Surface Methodology, *Separation and Purification Technology*, 158, 286–292.
- Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.
- Deng, J., Feng, X. (2009). Extraction of Heavy Metal from Sewage Sludge Using Ultrasound-Assisted Nitric Acid, *Chemical Engineering Journal*, 152, 177–182.
- Dikumar, A.I., Globa, P.G., Belevskii, S.S., Sidelnikova, S.S. (2009). On Limiting Rate of Dimensional Electrodeposition at Meso- and Nanomaterial Manufacturing by Template Synthesis, *Surf. Eng. Appl. Electrochem*, 45(3), 171–179.
- Długosz, M., Bulwan, M., Kania, G. (2012). Hybrid Calcium Carbonate/Polymer Microparticles Containing Silver Nanoparticles as Antibacterial Agents, *Nanopart Res*, 14, 13-14
- Ealías, A., Saravanakumar B. (2017). A Review on the Classification, Characterisation, Synthesis of Nanoparticles and Their Application, *Materials Science and Engineering*, 26, 30-32.
- Eldeeb, T., Nemr, A., Khedr, M. (2021). Efficient Removal of Cu(II) from Water Solution Using Magnetic Chitosan Nanocomposite, *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 34.

- Fombuena, V., Bernardi, L., Fenollar, O., Boronat, T., Balart, R. (2014). Characterization of Green Composites from Biobased Epoxy Matrices and Bio-fillers Derived from Seashell Wastes, *Materials and Design*, 57, 168–174
- Garg, R., Kumari, M. (2021). Green Synthesis of Calcium Carbonate Nanoparticles Using Waste Fruit Peel Extract, *Materials Today*, 46(15), 6665-6668.
- Gao, J., Zhao, G., Liu, M., Li, D. (2009). Mechanism of Enhanced Electrochemical Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid with in situ Microwave Activated Boron-doped Diamond and Platinum Anodes, *Journal of Physical Chemistry*, 113, 10466-10473.
- Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I. (2014). Recent Progress and Future Challenges on the Use of High Performance Magnetic Nano-Adsorbents in Environmental Applications, *Chemical Engineering Journal*, 256, 187–204.
- Guimarães, T., Paquini, L.D., Ferraz, B.R., Profeti L., Profeti D. (2020). Efficient Removal of Cu(II) and Cr(III) Contaminants from Aqueous Solutions Using Marble Waste Powder, *J. Environ, Chem. Eng.*, 8(4), 103972.
- Gupta, V., Gupta, A.R., Kant, V. (2013). Synthesis, Characterization and Biomedical Application of Nanoparticles. *Science International*, 1(5), 167-174.
- Guzman, M.G., Dille J., Godet S., (2009). Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method and Their Antibacterial Activity, *Int. J. Chem. Biomol. Eng*, 2(3), 104–111.
- Hassan, T. (2013). Sonochemical Effect on Size Reduction of CaCO₃ Nanoparticles Derived from Waste Eggshells. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1308–1315.
- Huimun, H., Xuwei, L. (2017). Efficient Removal of Copper from Wastewater by Using Mechanically Activated Calcium Carbonate, *Journal of Environmental Management*, 203, 1-7
- Imamoglu, M., Ozturk, A., Aydın, Ş., Manzak, M., Gündoğdu, A., Duran, C. (2018). Adsorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Hazelnut Husk Activated Carbon Prepared with Potassium Acetate, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(8), 1144-1148.
- Jahan, I., (2019). Green Synthesis of Metal Nanoparticles, Their Chemical and Biochemical Characterizations. Graduate School of Natural and Applied Sciences, 196 s.
- Jamkhande, P., Ghule, N. W., Barner, A. (2019). Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174.
- Johnson, G. E., Moser, T., Engelhard, M., Browning, N.D., Laskin, J., (2016). Fabrication of Electrocatalytic Ta Nanoparticles by Reactive Sputtering and Ion Soft Landing, *J. Chem. Phys*, 145 (17), 174701.

- Kantürer, D., (2012). Dispersif Sıvı-sıvı Mikroekstraksiyon Tekniği ile Cu(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 328171.
- Kocaoba, S., Orhan, Y., Akyüz; T. (2007). Kinetics and Equilibrium Studies of Heavy Metal Ions Removal by Use of Natural Zeolit, *Desalination*, 214, 1-10.
- Kumar, P., Malla, A., Yerra, B. (2019). Removal of Cu(II) Using Three Low-cost Adsorbans and Prediction of Adsorption Using Artificial Neural Networks, *Applied Water Science*, 9, 44.
- Kumari, Y., Kaur, G., Kumar, R., Kumar, S., Gulati, M., Hhurseed, R., Clarisse, A., Gowtharmarajan, K., Mahalingam, R., Ghosh, D., Avasthi, A., Kumar, R., Kumar, Y., Kapoor, B., Porwall O. (2019). Gold Nanoparticles: New Routes Across Old Boundaries, *Advances in Colloid and Interface Science*, 274.
- Kuang, Y., Dub, J., Zhou, R., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2015). Calcium Alginate Encapsulated Ni/Fe Nanoparticles Beads for Simultaneous Removal of Cu (II) and Monochlorobenzene, *Journal of Colloid and Interface Science*, 447, 85–91.
- Loureiro, J.M., Kartel, M.T. (2006). Combined and Hybrid Adsorbans: Fundamentals and Applications. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, J.M. Springer, Netherlands, 370 p.
- Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. (2013). Green Production of Zero-valent Iron Nanoparticles Using Tree Leaf Extracts. *The Science of the Total Environment*, 445-446, 1-8.
- Majeric, P., Friedrich, B., Rudolf, R. (2015). Au-nanoparticle Synthesis Via Ultrasonic Spray Pyrolysis With a Separate Evaporation Zone, *Materiali in Tehnologije*, 49 (5), 791–796.
- Matei, C., Berger, D. (2019). Calcium Carbonate as Silver Carrier in Composite Materials Obtained in Green Seaweed Extract with Topical Applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93, 315-323.
- Miller, F.A., Wilkins, C.H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions; Their Use Inqualitative Analysis, *Anal. Chem.*, 24(8), 1253–1294.
- Okuyama, K., Lenggoro, I.W. (2003). Preparation of Nanoparticles Via Spray Route, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (3), 537–547.
- Ören, A., Kaya, A. (2006). Factors Affecting Adsorption Characteristics of Zn²⁺ on Two Natural Zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, 131, 59–65.
- Pandey, P. A., Bell, G.R., Rourke, J.P., Sanchez, A., Elkin, M., Hickey, B., Wilson, N. R. (2011). Physical Vapor Deposition of Metal Nanoparticles on Chemically Modified Graphene: Observations on Metal–graphene Interactions. *Small*, 7(22), 3202–3210.

- Pantidos, N., Horsfall, L.E., (2014). Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria, Fungi and Plants, *J. Nanomed. Nanotechnol*, 5(5), 1.
- Pedersen, H., Elliott, S.D. (2014). Studying Chemical Vapor Deposition Processes with Theoretical Chemistry, *Theor Chem. Acc.*, 133 (5), 1476.
- Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinc, S., Parlayıcı, Ş. (2009). Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ion on Dolomite Powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1044-1049.
- Rashid, M., Haseen, U., Rahman, N. (2014). An Advanced Cr(III) selective nano-composite cation exchanger: Synthesis, characterization and sorption characteristics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), 809-817.
- Rajoriya, P. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles, their characterization and antimicrobial potential, PhD Thesis, Sam Higginbottom University of Agriculture, Technology & Sciences, Allahabad, India.
- Samiey, B., Cheng, C., Wu, J. (2014). Organic-inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. *Materials*, 7, 673–726.
- Saydeh, S., Naasa, M., Zaidip, S. (2017). Copper Removal from Industrial Wastewater: A Comprehensive Review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 35-44.
- Seidi, F., Jenjob, R., Phakkeeree, T., Crespy, D. (2018). Oligosaccharides, Saccharides, and Polysaccharides Nanoparticles for Biomedical Applications, *Journal of Controlled Release*, 284, 188–212.
- Sharma, V., Yngard, R. (2008). Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 83–96.
- Simakin, A.V., Voronov, V.V., Kirichenko, N.A., Shafeev G.A. (2004). Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Solids in Liquid Environment, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process*, 79 (4), 1127–1132.
- Suzuki, T., McCormick, P. G., (2004). Mechanochemical Synthesis of Nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, 39 (16), 5143–5146.
- Swamy, M.K., Akhtar, M.S., Mohanty, S.K., Sinniah, U.R. (2015). Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Fruit Extract of Momordica Cymbalaria and Assessment of Their in Vitro Antimicrobial, Antioxidant and Cytotoxicity Activities. *Spectrochim Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 151, 939–944.
- Swihart, M.T. (2003). Vapor-phase Synthesis of Nanoparticles. *Curr. Opin, Colloid Interface Sci.*, 8 (1), 127–133.

- Tamez, C., Hernandez, C., Parsons, J. (2015). Removal of Cu (II) and Pb (II) From Aqueous Solution Using Engineered Iron Oxide Nanoparticles, *Microchemical Journal*, 125, 95-104.
- Tavakoli, A., Sohrabi, M., Kargari, A. (2007). A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals With Emphasis on Iron Compounds. *Chem. Pap.*, 61 (3), 151–170.
- Tizo, M., Blanco, L., Cagas A., Cruz, B., Encoy, J., Gunting, J., Arazo, R., Mabayo, V. (2018). Efficiency of Calcium Carbonate from Eggshells as an Adsorbent for Cadmium Removal in Aqueous Solution. *Sustainable Environment Research*, 28, 326-332.
- Tseng, R. (2007). Physical and Chemical Properties and Adsorption Type of Activated Carbon Prepared From Plum Kernels by NaOH Activation. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 1020–1027.
- Umpleby, R., Baxter, S., Bodea, M., Berch, J., Shaha, R., Shimizua, K. (2001). Application of the Freundlich Adsorption Isotherm in the Characterization of Molecularly Imprinted Polymers, *Analytica Chimica Acta*, 435, 35–42.
- Wallace, R., Brown, A., Brydson, R., Wegner, K., Milne, S. (2013). Synthesis of ZnO Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis and Characterization Protocol, *J. Mater. Sci.*, 48 (18), 6393–6403.
- Wang, J., Guo, X., (2020). Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning. Application and Solving Method, *Chemosphere*, 258, 127279.
- Weng, X., Jina, X., Lina, J., Naidua, R., Chena, Z. (2016). Removal of Mixed Contaminants Cr(VI) and Cu(II) by Green Synthesized Iron Based Nanoparticles. *Ecological Engineering*, 97, 32–39.
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., Singh, M. D. (2012). Mechanical Milling: A Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *Nanosci. Nanotechnol*, 2(3), 22–48.
- Yakut, M., Kum, M., Şendoğdular, S., Şendoğdular, L. (2012). Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri, 34-47.
- Yang, Y., Matsubara, S., Xiong, L., Hayakawa, T., Nogami, M. (2007). Solvothermal Synthesis of Multiple Shapes of Silver Nanoparticles and their SERS Properties. *J. Phys. Chem., C111* (26), 9095–9104.
- Yasin, S., Liu, L., Yao, J. (2013). Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Bamboo Leaves Extract and Their Antimicrobial Activity. *J. Fiber Bioeng. Informatics*, 1, 77–84.
- Ye, X., Wai C.M., (2003). Making Nanomaterials in Supercritical Fluids: A Review. *J. Chem. Educ.*, 80 (2), 198.

- Yuwei, C., Jianlong, W. (2011). Preparation and Characterization of Magnetic Chitosan Nanoparticles and its Application for Cu(II) Removal. *Chemical Engineering Journal*, 168, 286–292.
- Zhang, X., Liu, Z. (2016). Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 1534.
- Zheng, W., Li, X. M., Yang, Q., Zeng, G.M., Shen, X.X., Zhang, Y., Liu, J. J. (2007), Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from Aqueous Solution by Carbonate Hydroxyapatite Derived from Eggshell Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 534-539.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Koyuer İ., Bozbaş S., 2³ Full Factorial Design Approach to the Optimization of Copper Removal from Aqueous Solutions with Bio-nano Material, *5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara, 23-25 Kasım 2022.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Nevşehir’de tamamladı. 1997 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. 2001-2003 yılları arasında, Uludağ Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2003 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığında, Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

