



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**GÜMÜŞ KATKILI MANYETİK-KİL
NANOKOMPOZİTİNİN KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MUSA KAZIM ACAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Musa Kazım Acar tarafından hazırlanan “Gümüş Katkılı Manyetik-Kil Nanokompozitinin Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 16/06/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof.Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK

Danışman

Doç.Dr. Türkan ALTUN

Üye

Prof.Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK

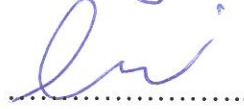
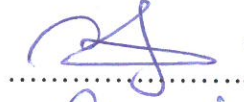
Üye

Doç.Dr. Serpil EDEBALI

Üye

Doç.Dr. Türkan ALTUN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 191016026 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

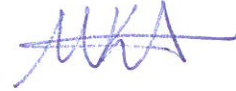
Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Musa Kazım ACAR

Tarih: 16/06/2020



ÖZET

YÜKSEK LİSANS

GÜMÜŞ KATKILI MANYETİK-KİL NANOKOMPOZİTİNİN KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Musa Kazım ACAR

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç.Dr. Türkan ALTUN

2020, 71 Sayfa

Jüri

**Doç.Dr. Türkan ALTUN
Doç.Dr. Serpil EDEBALI
Prof.Dr. İlkey Hilal GÜBBÜK**

Bu çalışmada ortak çöktürme metodu ile montmorillonit/demir oksit (MMT/Fe₃O₄) manyetik-nano kili sentezlenmiş ve bu parçacığa kimyasal indirgeme metodu ile gümüş (Ag) eklenerek MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti elde edilmiştir. Sentezlenen MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompozit yapıları X-Işını Difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrumu (FTIR), Branuer-Emmet-Teller Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Boyutu (BET), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) ve Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) ile karakterize edilmiştir.

MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti, Ag' ün katalitik aktivitesinin incelenmesi amacıyla sodyum borhidrür (NaBH₄) varlığında bu çalışma için seçilen Rhodamine B (RhB) ve Metil Sarısı (MY) sentetik boyalarının indirgenmesinde değerlendirilmiştir ve sonuçlar UV-Visible Spektrofotometresinde (UV-Vis) izlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, MMT/Fe₃O₄ kullanılarak RhB boyasının %46' sı 60 dakikada bozundurulurken, MY boyasının yalnızca %10'u 60 dakika içerisinde bozundurulmuştur. Ancak, MMT/Fe₃O₄ manyetik-nano kiline Ag eklendikten sonra RhB 8 dk'da ve MY ise 10 dk' da %100 oranında bozundurulmuştur. Ayrıca, boyaların bozundurulmasında pH, parçacık miktarı, boya konsantrasyonu ve NaBH₄ miktarı gibi çeşitli parametreler de incelenmiştir ve optimum koşullar bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bozundurma, Gümüş, Manyetik Nanoparçacık, Metil Sarısı, Montmorillonit, Rhodamine B, Sodyum Borhidrür,

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF SILVER DOPED MAGNETIC-CLAY NANOCOMPOSITE

Musa Kazım ACAR

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Türkan ALTUN

2020, 71 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Türkan ALTUN
Assoc. Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. İlçay Hilal GÜBBÜK**

In this study, montmorillonite/iron oxide (MMT/Fe₃O₄) magnetic-nanoclay was synthesized by the co-precipitation method and MMT/Fe₃O₄/Ag nanocomposite was obtained by adding silver (Ag) to this particle by chemical reduction method. Synthesized MMT/Fe₃O₄ and MMT/Fe₃O₄/Ag nanocomposite structures were characterized by X-Ray Diffractometer (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR), Branuer-Emmet-Teller Surface Area and Porosity Dimension (BET), Scanning Electron Microscope (SEM-EDX) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM).

MMT/Fe₃O₄/Ag nanocomposite was evaluated for the reduction of Rhodamine B (RhB) and Methyl Yellow (MY) synthetic dyes selected for this study in the presence of sodium borohydride (NaBH₄) in order to investigate the catalytic activity of Ag and results were monitored by UV-Visible Spectrophotometer (UV-Vis). According to the obtained results, a 46% of RhB was degraded in 60 minutes using MMT/Fe₃O₄, while only 10% of MY was degraded in 60 minutes. However, after adding Ag to MMT/Fe₃O₄ magnetic-nano clay, RhB and MY were degraded at the rate of 100% at 8 minutes and 10 minutes, respectively. In addition, various parameters such as pH, particle dosage, dye concentration and NaBH₄ amount were investigated in the degradation of dyes and the optimum conditions were found.

Keywords: Degradation, Magnetic Nanoparticle, Methyl Yellow, Montmorillonite, Rhodamine B, Silver, Sodium borohydride

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürem boyunca gösterdikleri büyük sabır ve özveri ile benden hiçbir şekilde desteklerini ve engin bilgilerini esirgemeyen, her türlü sağladıkları imkanlardan dolayı yardımları dokunan çok değerli danışman hocam Doç.Dr. Türkan ALTUN'a ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca lisansüstü eğitim sürem boyunca beni hiçbir zaman geri çevirmeyen, her daim yanımda olan sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e çok teşekkür ederim.

Saygı değer jüri üyelerim Doç.Dr. Serpil Edebalı ve Prof. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında maddi destek sağlayan Konya Teknik Üniversitesi-BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her aşamasında olduğu gibi lisansüstü eğitimim boyunca bana her türlü destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Musa Kazım ACAR
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Nanoteknoloji.....	2
1.2. Nanoparçacıklar	3
1.3. Nanoparçacıkların Sınıflandırılması	4
1.3.1. Karbon bazlı nanoparçacıklar	4
1.3.2. Metal nanoparçacıklar	5
1.3.3. Seramik nanoparçacıklar	5
1.3.4. Yarı iletken nanoparçacıklar.....	6
1.3.5. Polimerik nanoparçacıklar	6
1.3.6. Lipid bazlı nanoparçacıklar	6
1.3.7. Manyetik nanoparçacıklar	6
1.4. Nanoparçacıkların Sentezi	7
1.5. Bottom Up Metodu	7
1.5.1. Sol-jel.....	7
1.5.2. CVD	8
1.5.3. Piroliz.....	9
1.5.4. Biyosentez.....	9
1.5.5. Ortak Çöktürme	9
1.6. Top Down Metodu.....	9
1.6.1. Mekanik öğütme	10
1.6.2. Nanolitografi.....	10
1.6.3. Lazer ile uzaklaştırma.....	10
1.6.4. Püskürtme	10
1.6.5. Isıl (termal) ayrışma.....	11
1.7. Nanoparçacıkların Özellikleri.....	11
1.8. Kil ve Kil Mineralleri	12
1.8.1. MMT kili	13
1.9. Tekstil Boyaları.....	14
1.10. Tekstil Boyaların Sınıflandırılması.....	15
1.10.1. Azo boyaları.....	15
1.10.2. Reaktif boyalar.....	16
1.10.3. Vat boyaları	16
1.10.4. Kükürt boyaları.....	17
1.10.5. Asit boyaları.....	17

1.10.6. Dispers boyları	18
1.10.7. Direkt boylar	18
1.11. Boya Giderim Teknikleri	19
1.11.1. Biyolojik boya giderim yöntemi	19
1.11.2. Kimyasal boya giderim yöntemi	21
1.11.3. Fiziksel boya giderim yöntemi	22
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	30
3.2. Kullanılan Boyalar	31
3.2.1. RhB boyası.....	31
3.2.2. MY boyası	32
3.3. Nanoparçacık Sentezi	33
3.3.1. MMT/ Fe ₃ O ₄ manyetik nano kil sentezi	33
3.3.2. MMT/ Fe ₃ O ₄ /Ag nanokompozitinin sentezi.....	35
3.4. Boya Bozundurma Deneyleri.....	36
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Nanoparçacık Karakterizasyonu	38
4.1.1. XRD analizi	38
4.1.2. BET analizi	39
4.1.3. SEM analizi	40
4.1.4. FTIR analizi	43
4.1.5. VSM analizi	44
4.1.6. Nanoparçacığın pH _{pzc} değerinin belirlenmesi	45
4.2. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag Nanoparçacığının RhB ve MY Boyaları Üzerindeki Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi	46
4.2.1. RhB ve MY Boyalarının Katalitik İndirgenmesi	46
4.2.2. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine pH etkisi	50
4.2.3. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine parçacık miktarının etkisi	51
4.2.4. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine boya konsantrasyonunun etkisi.....	52
4.2.5. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine NaBH ₄ miktarının etkisi	53
4.2.6. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine pH etkisi	55
4.2.7. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine parçacık miktarının etkisi	57
4.2.8. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine boya konsantrasyonunun etkisi.....	58
4.2.9. MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine NaBH ₄ miktarının etkisi	59
4.2.10. Parçacığın yeniden kullanılabilirliği	60
4.3. Reaksiyon Hız Sabitinin Hesaplanması	61

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
5.1 Sonuçlar ve Öneriler	64
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	71



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
%	: Yüzde
γ	: Gama

Kısaltmalar

4-NP	: 4-Nitrofenol
Ag	: Gümüş
AgNO_3	: Gümüş Nitrat
Au	: Altın
BET	: Branuer-Emmet-Teller Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Boyutu
BrB	: Brilliant Mavisi
CNT	: Karbon Nanotüp
Co	: Kobalt
CoFe_2O_4	: Kobalt Demir Oksit
CR	: Kongo Kırmızısı
Cu	: Bakır
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DAB	: Dimetilaminoazobenzen
Fe	: Demir
Fe_3O_4	: Manyetit
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrumu
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
HNO_3	: Nitrik Asit
MB	: Metilen Mavisi
MG	: Malahit Yeşili
MMT	: Montmorillonit
MnFe_2O_4	: Mangan Demir Oksit
MO	: Metil Oranj
MR	: Metil Kırmızısı
MY	: Metil Sarısı
NaBH_4	: Sodyum Borhidrür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NH_3	: Amonyak
nm	: Nanometre
Pd	: Paladyum
pH_{pzc}	: Sıfır Yük Noktası
Pt	: Platin
RhB	: Rhodamine B
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	: UV-Vis Spektrofotometresi
VSM	: Titreşimli Numune Manyetometresi
XRD	: X-Işını Difraktometresi



1. GİRİŞ

Su, yaşam için hayati bir gereksinimdir ve endüstriyel faaliyetler kadar çeşitli meskenlerde de kullanılmaktadır. Su, maalesef en çok istismar edilen ve en temel ana kaynaklardan birisidir. Bu durumun başlıca sebebi insan nüfusundaki artış, hızlı sanayileşme, artan yaşam standardı ve kentleşmedir. Günümüzde tüm dünya, suyun sınırsız ve aşırı tüketimi nedeniyle su krizleriyle karşı karşıyadır. Doğal kaynakların hızlı kentleşmesi, özellikle tekstil sanayi gibi endüstrilerdeki artış başta boyalar olmak üzere çeşitli zararlı ve zehirli bileşenli akışkanlar su kütleleri için bir tehdit oluşturmaktadır. Bu durum suyun hem kalitesini hem de miktarını bozmakta ve daha sonraki kullanımlar için suyu güvensiz yapmaktadır (Gupta ve ark., 2015).

Endüstriyel faaliyetlerden dolayı oluşan çevresel kirlilik son 40 yıldır artmaktadır. Bu endüstrilerden birisi de tekstil boyalarıdır. Sentetik boyalar geniş çaplı kullanımları ve aerobik atık arıtımı sırasındaki düşük giderim hızından dolayı ciddi çevresel sorunlar oluşturmaktadır. Dünyada ortalama 10,000 farklı boya çeşidi hazırlanmış ve bu sentetik boyaların yaklaşık 8×10^5 tonu tüm dünyada tekstil sanayinde tüketilmektedir. Tekstil boya sanayi atıkları ağır metaller, asitler, bazlar, organik ve inorganik tuzlar ve boyaları içeren komplekslerdir. Tekstil sanayinden elde edilen suyun %93' ü, yüksek konsantrasyonlarda ağır metalleri ve organik bileşenleri içeren boyaların varlığı sebebiyle atık su olarak ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisindeki boyaların biyolojik olarak parçalanmayan doğası ciddi bir çevresel tehlike oluşturmaktadır. Atık suyun rengi su gövdesi için estetik olarak hoş görünmemekle birlikte suda yaşayan canlı ekosistemini ve besin zincirini de bozmaktadır. Tekstil atıkları farklı boyalardan oluşmaktadır ve bu nedenle tek bir boya çözeltilisinden ziyade boya karışımlarının renginin giderilmesi için yeni tekniklerin bulunmasıyla birlikte hali hazırda kullanılan geçerli teknikleri de iyileştirmek gereklidir (Gupta ve ark., 2015; Raman ve Kanmani, 2016).

Azo boyaları, sentetik boyaların önemli bir bölümünü oluşturur ve potansiyel genotoksik ve kanserojen madde olarak tanımlanmıştır. Atık sudan boyanın giderimi ve bozunması çevre üzerindeki etkinin azaltılması için geniş çaplı olarak çalışılmaktadır. Geniş bir yelpazede adsorpsiyon, ozonlama, Fenton, indirgeme yoluyla bozunma, fotokataliz, mikrobiyal süreç ve bunların iki veya daha fazla kombinasyonlu metotları gibi fizikokimyasal ve biyolojik metotlar çeşitli boyaların muamelesi için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu metotlar arasında indirgeme yoluyla bozunma endüstriyel

seviyedeki boya giderimi için uygulanması kolay olan düşük maliyetli ve hızlı bir yöntemdir. Bugüne kadar, azo boyaların giderimi için nanoparçacıklar değerlendirilmiştir (Sha ve ark., 2016). Yüksek yüzey-hacim oranına sahip olan nano malzemeler (organik ve inorganik) üstün özellikler göstermektedir. Bu nano malzemeler ile çeşitli disiplinler arası alanlarda gelişmiş cihazlar tasarlanır ve bu cihazlar geleceğin temel yapı taşları olarak kabul edilmektedir. Nanomalzemeler geniş yüzey alanı, küçük difüzyon direnci, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha hızlı adsorpsiyon dengesine sahip olmaları sayesinde mükemmel adsorbanlar gibi davranırlar (Shanker ve ark., 2017).

Yapılmış olan bu çalışmada montmorillonit/manyetit (MMT/Fe₃O₄) manyetik-kil nanokompoziti sentezlenmiş ve bu nanokompozite gümüş (Ag) eklenerek MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti elde edilmiştir. MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti, metil sarısı (MY) ve Rhodamine B (RhB) sentetik boyalarının bozunmasında değerlendirilmiştir. Nanokompozit malzeme Branauer-Emmet-Teller yüzey alanı ve gözenek boyutu (BET), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX), titreşimli numune manyetometresi (VSM) ve X-ışını difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Sentetik boyaların bozunma deneyleri indirgeyici olarak kullanılan sodyum borhidrür (NaBH₄) varlığında gerçekleştirilmiş olup, boyaların bozunma süreleri UV-Vis Spektrofotometresinde (UV-Vis) izlenmiştir. Ayrıca boya konsantrasyonu, pH, parçacık miktarı ve NaBH₄ miktarının boya bozunması üzerine etkileri de incelenmiştir.

1.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, atom ve moleküler ölçekteki çalışmaları kapsayan yeni bir bilimdir. Nanometre boyutundan bahsedildiğinde söylenmek istenilen ölçek 1 ve 100 nanometre (nm) arasındaki boyutlardır (Manojlović, 2018). Her saniye insan tırnağının 1 nm büyümesi ya da bir cetvel üzerindeki en küçük ölçümden milyon kez daha küçük ölçümler nm boyutuna örnek verilebilir. Bu ölçekteki maddelerin işlenmesi, düzenlenmesi ve ölçülmesinin olasılığı göz önünde bulundurulduğunda, teknoloji ve bilimde büyük değişimlerin olduğu görülmektedir. Sonuç olarak nano ölçekteki araştırmalar neticesinde, karbon nanotüp, moleküler motorlar, nano robotlar gibi maddeler ile ilgili birçok düzenlenmiş yeni yapılar ortaya çıkmaktadır. Nano seviyede var olan olayların incelenmesine ek olarak, nanoteknoloji, moleküler üretim olarak tanımlanan üretim teknolojilerini içermektedir. Araştırmacılar bu üretim teknolojilerini kullanarak atom-atom inşa edilen nano makinaları üretmek ve tasarlamak için

uğraşmaktadırlar. Geçen yüzyılın ortalarında bile bazı bilim adamları, o zamanlarda geliştirilmiş atomlardan yapılan makine ve çok küçük bilgisayarları hayal etmekteydiler. Nano, günümüzde ciddi anlamda gelişme kaydeden ve araştırmacıların dikkatini çeken çok popüler bir teknoloji ve bilim alanıdır. Bu alanın popüleritesi ve hızla gelişmesi sayısız önemli buluşa ön ayak olmuştur. Nano bilimi; bilgisayar, malzeme, mühendislik, fizik ve kimya gibi birçok alanı kapsayan disiplinler arası bir bilimdir.

Literatürde nano biliminin birçok tanımı vardır. Nano bilimi; 1 ila 100 nm ölçeğinde ortaya çıkan olay ve objelerin araştırılması ve bu ölçekteki maddelerin işletilmesi olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji; uygulamalar için nanobilimin bilgisi kullanılarak kabaca 1 ila 100 nm boyutlarındaki maddelerin kontrolü ve anlaşılması olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji ve nano bilim arasındaki farklılık, genel olarak bilim ve teknoloji arasındaki farklılıkla aynı tutumu sergilemektedir.

Nanoteknoloji ve nano bilimdeki hızlı ve kayda değer gelişmelerden dolayı, yeni nano malzemeler üretilmekte ve uygun alanlarda değerlendirilmektedir. Karbon nanotüpün görülmemiş farklı özellikleri onu kimyasal sensörler ya da elektronik cihazlarda uygulanabilir kılmaktadır. Kendi kendini temizleyebilen pencereler ya da belirli yüzeyler, nanoteknoloji araştırmalarının bir neticesidir. Ayrıca, nanoteknoloji bilgisi kullanılarak sayısız kozmetik ürün yapılmaktadır.

Nanoteknolojide hızla büyüyen alanlardan birisi de nano robotiklerdir ve çok küçük, atomik ve moleküler boyutta olmalarından dolayı moleküler robotikler olarak bilinmektedirler. Bu teknolojinin görevi, nm ölçeğinde çok küçük robotları üretmek, ortaya çıkarmak ve uygulamaktır. Nanorobot; işletimi için çok az miktarda enerjiye ihtiyaç duyan, sıklıkla 1-100 nm ile 0.5 ila 3 mikron boyutlarında özelleştirilmiş nano makinalardır. Nanorobotların üretimi günümüzde birçok teknoloji alanında büyük ilgi görmektedir. Nöroşirürjiden diş hekimliğine kadar nanorobotiklerin tıpta uygulanmasına özel önem verilmektedir (Manojlović, 2018).

1.2. Nanoparçacıklar

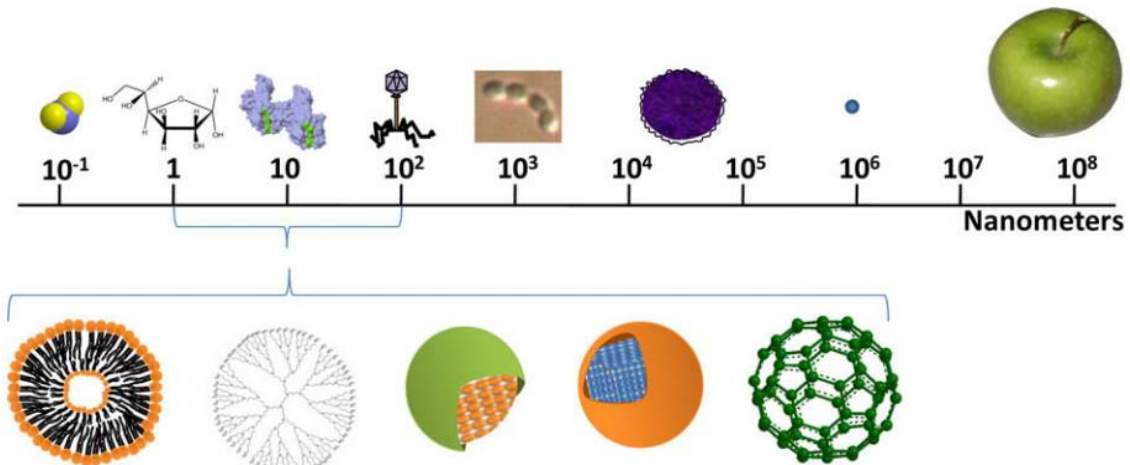
Nanoteknoloji, nano ölçekli düzeyde çeşitli tiplerde malzemeler üretir. Nanoparçacıklar, 100 nm' den daha küçük parçacık boyutuna sahip olan maddeleri içeren malzemelerin geniş bir sınıfıdır (Şekil 1.1). Genel şekline bağlı olarak bu malzemeler 0 boyutlu, 1 boyutlu, 2 boyutlu ve 3 boyutlu olabilir. Bu malzemelerin önemi, araştırmacıların bu büyüklüğün bir maddenin optik özellik gibi fizikokimyasal özelliklerini etkileyebileceklerini fark ettiklerinde kavranmıştır. 20 nm Altın (Au),

Platin (Pt), Ag ve Paladyum (Pd) nanoparçacıklarının her biri sırasıyla şarap kırmızısı, sarımsı gri, siyah ve koyu siyah karakteristik renklerine sahiptir. Bu nanoparçacıklar; biyo görüntüleme uygulamalarında değerlendirilebilmek üzere boyut ve şekil çeşitliliği ile karakteristik renkler ve özellikler göstermektedir.

Nanoparçacıklar basit moleküller değildir ve bu nedenle 3 katmandan meydana gelmektedirler;

- Çeşitli küçük moleküller, metal iyonları, yüzey aktif maddeler ve polimerler ile fonksiyonelleştirilebilir yüzey katmanı
- Tüm yönleriyle çekirdekten kimyasal olarak farklı bir madde olan kabuk katmanı
- Temelde nanoparçacığın merkezi kısmı olan ve genellikle nanoparçacığın kendinden bahsedilen çekirdek kısmı

Bu özellikleri sayesinde, bu malzemeler, çok disiplinli alanlardaki çalışan araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Khan ve ark., 2017).



Şekil 1.1. Makro boyuttaki parçacıklar ile nanoparçacıkların karşılaştırılması (Brar ve ark., 2010)

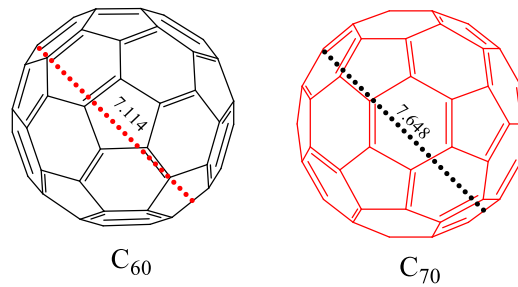
1.3. Nanoparçacıkların Sınıflandırılması

Nanoparçacıklar genel olarak morfolojisine, boyutuna ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli kategorilere ayrılırlar. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre bazı nanoparçacık çeşitleri aşağıda verilmiştir.

1.3.1. Karbon bazlı nanoparçacıklar

Fullerenler ve karbon nanotüpler (CNT), karbon bazlı nanoparçacıkların iki temel sınıflandırmasını temsil etmektedir. Fullerenler, karbonun allotropik formları gibi küresel oyuk kafesten yapılmış nanomalzemeler içerir. Elektrik iletkenliği, yüksek mukavemeti, yapısı, elektron ilgisi ve çok yönlülüğü nedeniyle kayda değer bir ticari

ilgi yaratmaktadır. Çapları sırasıyla 7.114 ve 7.648 nm olan C_{60} ve C_{70} den oluşan fullerenler yaygın olarak bilinmektedir (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Fullerenin C_{60} ve C_{70} formları

CNT' ler uzatılmıő, boru Şeklinde ve 1-2 nm çaplarına sahiptirler. CNT' ler, kendi üzerine yuvarlanmıő grafit levhalara benzemektedirler. Bu yuvarlanmıő levhalar tek duvarlı, çift duvarlı ya da çok duvarlı olabilir. Bunlar özellikle karbon öncüsü olarak atomik karbonların biriktirilmesiyle, metal parçacıklar üzerine grafitten lazerle ya da elektrik arkıyla buharlaőtırılarak sentezlenmektedirler. Son zamanlarda kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile sentezlenmektedirler. CNT' lerin eőtiz fiziksel, kimyasal ve mekanik karakterlerinden dolayı bu malzemeler sadece ham formunda kullanılmaz. Ayrıca, farklı inorganik ve organik katalizörler için takviye edici olarak ya da dolgu maddeleri gibi evre ıslahında etkili gaz adsorbanları gibi birçok ticari uygulamalar için nanokompozitlerde de kullanılmaktadır (Khan ve ark., 2017).

1.3.2. Metal nanoparçacıklar

Metal nanoparçacıklar tamamen metal öncülerden yapılmaktadır. Yüzey plazmon rezonans karakteri nedeniyle, bu nanoparçacıklar eőtiz optoelektrik özelliklere sahiptir. Bakır (Cu), Ag ve Au gibi soy metalleri ve alkali nanoparçacıkları elektromanyetik güneş spektrumunun görünür bölgesinde geniş soğurma bandına sahiptir. Metal nanoparçacıkların yüzey, boyut ve Şekil kontrollü sentezi günümüzdeki en geliőtmiő malzemeler için oldukça önemlidir. Geliőtmiő optik özellikleri nedeniyle metal nanoparçacıklar, birçok araştırma alanı için geniş çaplı uygulamalara sahiptir (Khan ve ark., 2017).

1.3.3. Seramik nanoparçacıklar

Seramik nanoparçacıklar, inorganik metalik olmayan katılardır. Isı ve ardıőtık soğutma aracılığı ile sentezlenir. Amorf, çok kristalli, yoğun, gözenekli veya oyuk formlarında bulunabilirler. Bu nedenle, bu nanoparçacıklar, kataliz, fotokataliz, boyaların bozunması ve görüntüleme uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaları nedeniyle araştırmacılar için ilgi odağı olmaktadır (Khan ve ark., 2017).

1.3.4. Yarı iletken nanoparçacıklar

Yarı iletken malzemeler metal ve metal olmayan malzemeler arasındaki özelliklere sahiptir ve bu özellikleri nedeniyle literatürde çeşitli uygulamaları bulunmaktadır. Yarı iletken nanoparçacıklar geniş bant aralıklarına sahiptir ve bu sebepten dolayı bant aralıklarının ayarlanması ile özelliklerinde ciddi bir değişim gözlenir. Bu durum da onları fotokataliz, foto optik ve elektronik cihazlarda çok önemli malzemeler yapar (Khan ve ark., 2017).

1.3.5. Polimerik nanoparçacıklar

Polimerik nanoparçacıklar normalde organik bazlı nanoparçacıklardır ve literatürde onlar için ortak kabul edilen polimerik nanoparçacık özel terimi kullanılmaktadır. Çoğunlukla nanoküreler ve nanokapsül formundadırlar. Polimerik nanoparçacıklar kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilirler (Khan ve ark., 2017).

1.3.6. Lipid bazlı nanoparçacıklar

Bu nanoparçacıklar lipid kısımları içerir ve birçok biyomedikal uygulamalarında etkili bir biçimde kullanılmaktadır. Genellikle lipid nanoparçacıklar, çapları 10 nm' den 1000 nm' ye kadar değişen ve karakteristik olarak küresel biçimde olan nanoparçacıklardır. Polimerik nanoparçacıklar gibi, lipid nanoparçacıklar da lipitten yapılmış katı bir çekirdeğe sahiptir ve bir matris, çözünür lipofilik molekülleri içerir. Lipid nanoteknolojisi, ilaç taşıyıcıları ve kanser tedavisinde RNA salınımı gibi çeşitli uygulamalar için lipid nanoparçacıkların tasarım ve sentezine odaklanan özel bir alandır (Khan ve ark., 2017).

1.3.7. Manyetik nanoparçacıklar

Manyetik nanoparçacıklar, manyetik sıvılar, kataliz, biyoteknoloji, biyotıp, manyetik rezonans görüntüleme, veri depolama ve çevresel iyileştirme dahil olmak üzere çok çeşitli disiplinlerden araştırmacılar için büyük ilgi görmektedir (Lu ve ark., 2007).

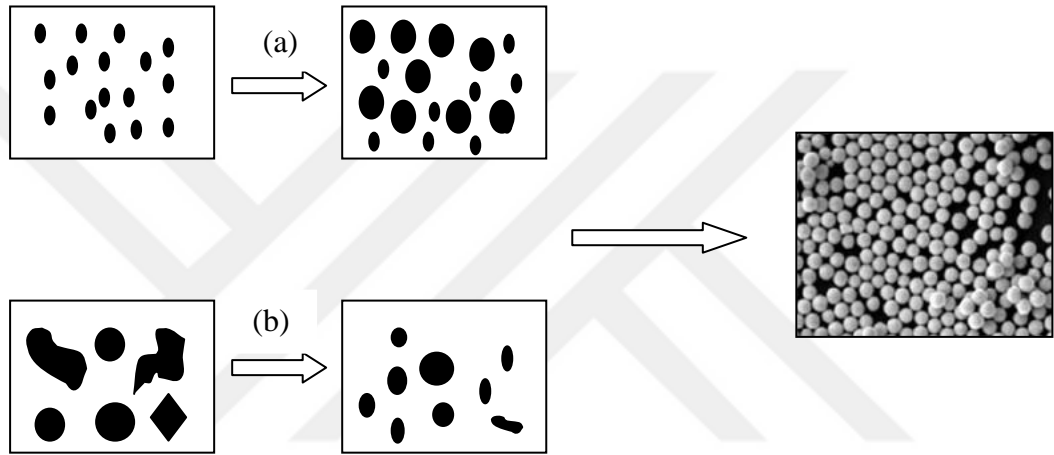
Manyetik nanoparçacıkların en belirgin özelliklerinden biri, boyutlarına bağlı manyetik özellikleridir. Boyuta ek olarak, manyetik nanoparçacıkların şekil, kompozisyon ve yapı üzerindeki ince kontrolü, manyetik özelliklerinin daha fazla ayarlanmasını sağlar (Wu ve ark., 2016).

Manyetik nanoparçacıklar, Fe_3O_4 ve $\gamma-Fe_2O_3$ gibi demir oksitler, demir (Fe) ve kobalt (Co) gibi saf metaller, magnezyum demir oksit ($MgFe_2O_4$), kobalt demir oksit ($CoFe_2O_4$) ve mangan demir oksit ($MnFe_2O_4$) gibi spinel tipi ferromanyetikler ve $CoPt_3$ ve $FePt$ gibi alaşımları içeren farklı bileşim ve fazlarda çeşitli metotlar ile

hazırlanabilmektedir. Birlikte çökeltme, termal ayrışma ve/veya indirgeme, misel sentezi, hidrotermal sentez ve lazer piroliz tekniklerini içeren çeşitli popüler yöntemlerin hepsi yüksek kaliteli manyetik nanoparçacıkların sentezi için uygun olabilmektedir (Lu ve ark., 2007).

1.4. Nanoparçacıkların Sentezi

Nanoparçacıklar bottom-up (aşağıdan yukarıya) ve top down (yukarıdan aşağıya) metotları ile sınıflandırılan çeşitli yöntemlerle sentezlenirler. Bottom-up ve top down metotlarının şematik gösterimi Şekil 1.3' de gösterilmektedir (Ealias ve Saravanakumar, 2017a).



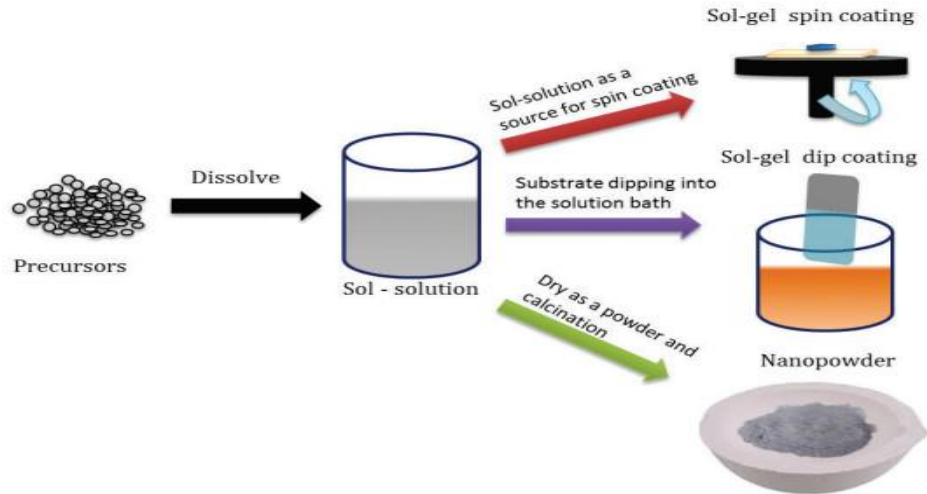
Şekil 1.3. Bottom-up yaklaşımı (a), top-down yaklaşımı (b) (Khan ve ark., 2017)

1.5. Bottom Up Metodu

Aşağıdan yukarıya doğru veya yapıcı yöntem, atomdan kümelere ve nanoparçacıklara maddenin biriktirilmesidir. Bu durumun örnekleri sedimentasyon ve indirgeme teknikleridir. Sol-jel, spinning, CVD, piroliz, biyosentez ve ortak çöktürme yöntemleri nanoparçacık sentezlemek için kullanılan en yaygın bottom-up metotlarıdır (Olhero ve ark., 2012; Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.5.1. Sol-jel

Sol, sıvı fazda süspansiyon (askıda kalmış) edilmiş katıların koloidal bir çözeltisi anlamına gelmektedir. Jel ise bir çözücüye daldırılmış iri moleküllü katı anlamına gelmektedir. Sol-jel, basit olmasından dolayı en çok tercih edilen bottom-up metodu olup birçok nanoparçacığın sentezinde bu yöntemden yararlanılmaktadır (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).



Şekil 1.4. Sol-gel sürecinin şematik gösterimi (Thiagarajan ve ark., 2017)

Şekil 1.4' de gösterilen sol-gel metodunun deneysel süreci oldukça basittir. Sol, öncü çözeltilerde uygun reaktifler ilave edilerek hidroliz veya polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilir. Sol, iki teknik kullanılarak, ince tabaka halinde tercih edilen alt tabakalara çöktülebilir; döndürmeli kaplama (spin coating) ve daldırmalı kaplama (dip coating). Solun yoğunlaştırılması veya polimerlerin eklenmesi yoluyla yapılan jelleşme işlemi bu solu jele dönüştürür. Bu jel, söz konusu diğer işlem adımlarına bağlı olarak nanopartiküller, kserojel, cam veya seramik gibi farklı tipte malzemeler oluşturmak için kullanılabilir. Nanopartiküller ve kserojeller, çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilebilir. Elde edilen kserojel ısı ile seramik olarak oluşturulabilir ve camsı doğası erime teknikleriyle uyarılabilir. Bu nedenle, sol-jel yöntemi, farklı materyal formları elde etmek için, kontrollü faz ile türetilen materyallerin farklı şekil ve büyüklükte elde edilebilmesi için kullanılabilir (Thiagarajan ve ark., 2017).

1.5.2. CVD

Kimyasal buhar biriktirme, bir substrat üzerine gaz halinde reaktanların ince bir film halinde biriktirilmesidir. Biriktirme işlemi, gaz moleküllerini birleştirerek çevre sıcaklığında bir reaksiyon odasında gerçekleştirilir. Isıtılmış bir yüzey gazla temas ettiğinde kimyasal bir reaksiyon oluşur. Bu reaksiyon, geri kazanılan ve kullanılan yüzey üzerinde ince bir film oluşturur. Yüzey sıcaklığı, CVD' de etkileyici bir faktördür. Oldukça saf, düzgün, sert ve güçlü nanoparçacıklar oluşturmak CVD' nin avantajlarından biridir. CVD' nin dezavantajları ise özel ekipman gereksinimidir ve gaz yan ürünlerinin çok zehirli olmasıdır (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.5.3. Piroliz

Piroliz, büyük ölçekli nanoparçacık üretimi için endüstrilerde en yaygın kullanılan işlemdir. Piroliz, alev ile yanan bir öncü madde içerir. Öncü, yandığı küçük bir delikten fırına yüksek basınçta beslenen sıvı ya da buhardır. Yanmanın gerçekleştiği bazı fırınlar, kolay buharlaşma için yüksek sıcaklık üretmek üzere alev yerine lazer ve plazma kullanır. Pirolizin avantajları basit, verimli, uygun maliyetli ve yüksek verimli sürekli bir işlem olmasıdır (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

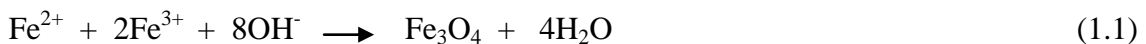
1.5.4. Biyosentez

Biyosentez, zehirli olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen nanoparçacıkların sentezi için yeşil ve çevre dostu bir yaklaşımdır. Biyosentez, bio-indirgeme gibi kimyasal metotlar yerine nanoparçacık üretmek için öncülerle birlikte bakteriler, bitki özütleri, mantarlar vb. kullanır. Biyolojik olarak sentezlenmiş nanoparçacıklar, biyomedikal uygulamalarda yer bulan eşsiz ve gelişmiş özelliklere sahiptir (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.5.5. Ortak Çöktürme

Ortak çöktürme yöntemi, 20 °C ila 90 °C arasında inert atmosfer altında bir baz ilavesi ile sulu Fe^{2+}/Fe^{3+} tuz çözeltilerinden demir oksitleri (Fe_3O_4 veya $\gamma-Fe_2O_3$) sentezlemenin kolay ve uygun bir yoludur. Manyetik nanoparçacıkların boyutu, şekli ve bileşimi büyük ölçüde kullanılan tuzların türüne (klorürler, sülfatlar, nitratlar), Fe^{2+}/Fe^{3+} oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH değerine ve ortamın iyonik gücüne bağlıdır (Lu ve ark., 2007).

Bu yöntemde, çözeltiden metal iyonlarının çöktürülmesi amacıyla çöktürücü olarak kullanılan alkali çözeltisi (amonyak (NH_3) veya sodyum hidroksit ($NaOH$) çözeltisi) metalik tuz çözeltisinin içerisine ilave edilir. Bu yöntemin daha kısa zamanda gerçekleşen bir işlem olması, basit reaksiyon koşulları ve daha yüksek ürün saflığı gibi avantajları vardır. Ortak çöktürme yöntemi, en yaygın kullanılan manyetik demir oksit mikro parçacıklarının hazırlanmasında kullanılan bir yöntemdir;



Denklem(1.1)' de gösterildiği gibi, Fe^{3+} ile Fe^{2+} belirli oranlarda karıştırılır ve ardından çöktürücü olarak NH_3 veya $NaOH$ çözeltisi eklenir. Sonuç olarak, Fe_3O_4 manyetik mikro parçacıkları elde edilir (Xiao ve ark., 2016).

1.6. Top Down Metodu

Yukarıdan aşağıya veya yıkıcı yöntem, bir yığın malzemenin nanometrik ölçekli parçacıklara indirgenmesidir. Mekanik öğütme, nanolitografi, lazer ile uzaklaştırma,

püskürtme ve ısı (termal) ayrışma en yaygın kullanılan nanoparçacık sentez yöntemlerinden bazılarıdır (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.6.1. Mekanik öğütme

Birçok top down yöntemleri arasında, mekanik öğütme, çeşitli nanoparçacıklar üretmek için en yaygın şekilde kullanılan yöntemlerden birisidir. Mekanik öğütme, farklı elementlerin inert bir atmosferde öğütüldüğü sentez sırasında nanoparçacıkların öğütülmesi ve tavlama için kullanılan bir metottur. Mekanik öğütmeyi etkileyen faktörler; parçacık şeklini etkileyen plastik deformasyon, parçacık boyutunda azalışa yol açan çatlaklar ve parçacık boyutunda artışa neden olan soğuk kaynaktır (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.6.2. Nanolitografi

Nanolitografi, 1 ila 100 nm boyutlarında minimum boyutta nanometrik ölçekli yapıların üretilmesi için kullanılan bir çalışmadır. Optik, elektron bombardımanı, çoklu foton, nano baskı ve tarama probu litografi gibi çeşitli nanolitografik işlemler vardır. Genel olarak litografi, istenilen şekli oluşturmak üzere malzemenin bir bölümünü seçici olarak çıkaran ışığa duyarlı bir malzeme üzerine gerekli bir şekil veya yapı basma işlemidir. Nanolitografinin temel avantajları, tek bir nanoparçacıktan istenilen şekil ve büyüklükte bir yığın üretmektir. Dezavantajları ise karmaşık ekipman ve maliyet gereksinimidir (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.6.3. Lazer ile uzaklaştırma

Çözücüde lazer ile uzaklaştırma sentezi (LASiS), çeşitli çözücülerden nanoparçacık üretimi için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bir lazer ışını ile sıvı bir çözeltiye batırılmış bir metalin ısınması, nanoparçacık üreten bir plazma tüyünü yoğunlaştırır. Metal bazlı nanoparçacıkları sentezlemek için metallerin geleneksel kimyasal indirgemelerine alternatif bir çözüm sunan güvenilir bir top down yöntemidir. LASiS, organik çözücülerde ve suda herhangi bir stabilize edici madde veya kimyasal madde gerektirmeyen stabil bir nanoparçacık sentezi sağladığından, bu bir “yeşil” süreçtir (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.6.4. Püskürtme

Püskürtme, parçacığın iyonlarla çarpıştırılması yoluyla parçacığın püskürtülmesi ile yüzey üzerinde nanoparçacığın biriktirilmesidir. Püskürtme işlemi genellikle tavlama işlemi takiben ince bir nanoparçacık tabakasının biriktirilmesidir. Tabaka kalınlığı, tavlama sıcaklığı ve süresi, yüzey tipi vb. özellikler nanoparçacıkların şeklini ve boyutunu belirler (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.6.5. Isıl (termal) ayrışma

Isıl ayrışma, bileşikteki kimyasal bağların ısı ile kırılmasıyla üretilen endotermik kimyasal bir ayrışmadır. Bir elementin kimyasal olarak bozunduğu özgül sıcaklık bozunma sıcaklığıdır. Nanoparçacıklar, ikincil ürünler üreten kimyasal bir reaksiyona maruz kalan belirli sıcaklıklarda metalin ayrıştırılmasıyla üretilir.

Tablo 1.1.' de yukarıda bahsedilen metotlarla sentezlenmiş nanoparçacıkların listesi verilmiştir (Ealias ve Saravanakumar, 2017a).

Tablo 1.1. Farklı yöntemlerle sentezlenmiş nanoparçacıkların sınıflandırılması

SENTEZ	YÖNTEM	NANOPARÇACIK
Bottom Up	Sol-Jel	Karbon, Metal ve Metal Oksit Bazlı
	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	Karbon ve Metal Bazlı
	Piroliz	Karbon ve Metal Oksit Bazlı
	Biyosentez	Organik Polimerler ve Metal Bazlı
Top Down	Mekanik Öğütme	Metal, Oksit ve Polimer Bazlı
	Nanolitografi	Metal Bazlı
	Lazer ile Uzaklaştırma	Karbon Bazlı ve Metal Oksit Bazlı
	Püskürtme	Metal Bazlı
	Isıl (Termal) Ayrışma	Karbon ve Metal Oksit Bazlı

1.7. Nanoparçacıkların Özellikleri

Nanoparçacıkların özellikleri genellikle fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta incelenir.

Optik, mekanik, manyetik ve elektriksel ve diğer özellikler fiziksel özellikler olarak örnek gösterilebilir. Nanopartikülün rengi, ışık penetrasyonu, absorpsiyon ve yansıtma yetenekleri optik özellikleri içerir. Esneklik, biçimlendirilebilme, gerilme direnci ve bükülebilme gibi özellikler uygulamalarda önemli bir rol oynayan mekanik özelliklerdir. İletkenlik, yarı iletkenlik ve direnç gibi manyetik ve elektriksel özellikler, yenilenebilir enerji uygulamalarında, modern elektronikte termal iletkenlikte kullanılan nanoparçacıkların geniş çaplı uygulamalarına öncülük etmektedir. Hidrofiliklik, hidrofobiklik, süspansiyon, difüzyon ve yerleşme özellikleri gibi diğer özellikler günlük hayatta yerini almaktadır.

Nanoparçacığın nem, ısı, ışık ve çevreye karşı hassasiyeti ve kararlılığıyla birlikte reaktivitesi onun uygulama alanlarını belirlemektedir. Nanoparçacığın anti bakteriyel, mantar önleyici, dezenfeksiyon ve zehirlilik özellikleri onu biyomedikal ve çevresel uygulamalar için üstün kılmaktadır. Nanoparçacığın aşındırıcı, paslanmaya karşı koruyucu, oksidasyon, indirgeyici ve tutuşabilir karakteri kullanım şeklini belirler (Ealias ve Saravanakumar, 2017b).

1.8. Kil ve Kil Mineralleri

Killer ve kil mineralleri Yunanca yaprak anlamına gelen "*phylon*" ve Latince çakmaktaşı anlamına gelen "*silic*" kelimelerinden oluşan filossilikat grubunun üyesidirler. Ayırt edici bir özellik olarak, bu malzemeler çok küçüktür (maksimum birkaç mikrometre) ve öncelikli oluşumları yüzeyde (alteritler, topraklar ve çökeltiler) veya yüzey altı (diyajenez ve hidrotermal değişiklikler) koşulları altında meydana gelir. Belirli bir kil mineralinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yapısına ve bileşimine bağlıdır. Temel endüstriyel killerin, yani kaolinlerin (1:1 filossilikatlar), smektitlerin (2:1 filossilikatlar) ve sepiolitlerin (2:1 ters çevrilmiş şeritler) her birinin temel yapı taşlarının oktahedral ve tetrahedral levhalardan oluşmasına rağmen, yapı ve bileşimleri farklıdır. Bununla birlikte, oktahedral ve tetrahedral tabakaların düzeni ve bileşimi, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıkların çoğunu izah etmektedir.

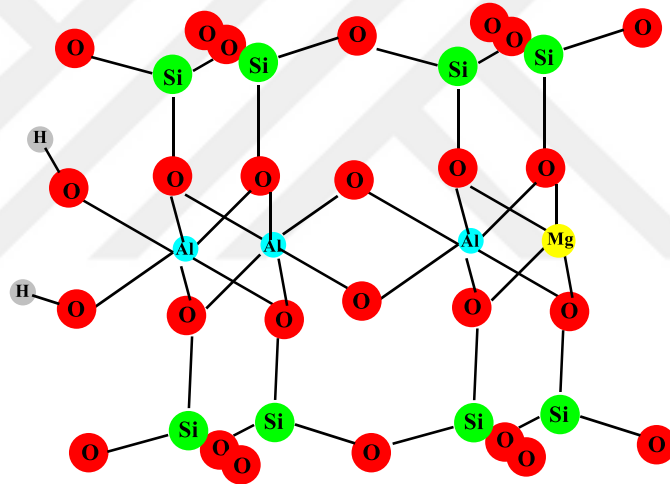
Killer ve kil mineralleri bol, ucuz ve çevre dostu olmalarından dolayı 21. yüzyılın malzemesi olarak kabul edilmektedirler. Filossilikatlar çok önemli endüstriyel minerallerdir. Kil materyallerinin 100' den fazla belgelenmiş endüstriyel uygulaması mevcuttur. Killer, proses endüstrilerinde, tarımsal uygulamalarda, mühendislik ve inşaat uygulamalarında, çevresel iyileştirmede, jeolojide ve diğer birçok çeşitli uygulamada kullanılmaktadır (Maisanaba ve ark., 2015).

Kil mineralleri, geniş yüzey alanlarından ve iyon değişim özelliklerinden dolayı birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Kil malzemeleri seramik uygulamaları, petrol sondajı, atık izolasyonu, kâğıt endüstrisi ve adsorbanlar, renk giderici maddeler ve nano kompozit malzemeler olarak kullanılan önemli malzemelerdir. Büyüyen uygulama alanlarından birisi de killerin polimerlere takviye edici olarak kullanılmasıdır. Bilindiği üzere, polimerik malzemeler bariyer özelliklerini geliştirmek için sentetik veya doğal inorganik bileşiklerle doldurulmuştur. Örneğin; kalsiyum karbonat, lif veya plaka şeklindeki parçacıklar, katı parçacıklardan oluşan geleneksel dolgu maddeleridir. Bu dolgu maddelerinin eklenmesinin, ağırlık artışı, kırılma ve opaklık gibi bazı sakıncalarının olduğu daha önce bildirilmiştir. Nanokompozitler, dağılmış parçacıkların

en az bir boyutunun nm aralığında olduğu nispeten yeni bir kompozit sınıfıdır. Potansiyel nanokompozit öncüleri arasında, kil ve katmanlı silikat bazlı olanlar en yaygın şekilde ele alınmıştır. Bunlar geniş yüzey alanları, geniş en boy oranları ve gelişmiş mekanik, termal ve optik özellikler gibi benzersiz özelliklere sahiptirler (Sharma ve ark., 2010).

1.8.1. MMT kili

Yaygın olarak kullanılan kil minerallerinden biri, smektit ailesinin bir üyesi olan MMT kilidir. MMT, volkanik kül ayrıştırma ürünü olan bentonitin ana bileşenidir (Sharma ve ark., 2010). MMT kili; yüzey alanı 700 ila 800 m².g⁻¹ arasında değişen, yüzeylerde, topraklarda ve çökeltilerde yaygın olarak dağılmış 2:1 katmanlı alüminosilikat kildir (Zhang ve ark., 2015). MMT kilinin birim katman yapısı, iki Si⁴⁺ tetrahedral tabaka arasına yerleştirilmiş bir Al³⁺ oktahedral tabakadan oluşmaktadır (Şekil 1.5.) (Chen ve ark., 2011a).



Şekil 1.5. MMT kilinin şematik gösterimi

MMT' nin, özellikle ortak düzlemsel konfigürasyona sahip bazı aromatik bileşikler için, birçok organik kirletici madde ile yüksek benzerliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Eş düzlemsel yapı, aromatik bileşiklerin kil siloksan yüzeyleri ile etkileşime girmesini sağlar. Kil ara katmanındaki değiştirilebilir katyonlar, sudan organik bileşiklerin tutunmasında baskın bir rol oynamaktadır. Ayrıca MMT, geniş yüzey alanına, yüksek katyon değişim kapasitesine ve şişme kabiliyetine sahiptir. Daha da önemlisi, çeşitli sanayi dallarında yaygın olarak adsorban, katalizör, kaplama maddesi olarak kullanılan, bol miktarda kaynağa ve düşük maliyete sahiptir (Zhang ve ark., 2015; He ve ark., 2018).

Tablo 1.2. MMT kilinin kimyasal bileşimi (Uddin, 2017)

Elementel Bileşim	Ağırlıkça (%)
SiO ₂	65.34
Fe ₂ O ₃	2.38
Al ₂ O ₃	12.89
TiO ₂	0.52
CaO	0.24
NaO	0.53
K ₂ O	1.54
MgO	0.95

Tablo 1.2. de MMT kilinin kimyasal bileşimi verilmiş ve MMT' nin önemli miktarlarda alüminyum oksit ve silisyum oksit içerdiği, az miktarlarda da demir oksit, potasyum oksit ve diğer elementleri içerdiği görülmektedir. Tablodan çıkarılan sonuca göre, MMT kili zengin silika, alümina, demir, kalsiyum ve magnezyum içeriği sayesinde su ve atık su arıtımında ağır metallerin konsantrasyonlarını azaltmada etkili bir adsorban olarak kullanılma potansiyeli olduğunu doğrulamaktadır.

1.9. Tekstil Boyaları

Yapılan birçok araştırma sonuçları göstermektedir ki, yıllık 7×10^5 tonun üzerinde boyar madde üretimi olan 100,000' den fazla ticari olarak elde edilebilen boya olduğu bilinmektedir. Tekstil, kozmetik, kâğıt, deri, tarımsal araştırma, fotoelektrokimyasal hücreler, farmakoloji ve gıda gibi endüstriler, yüksek miktarda boya ve diğer bileşenlerle kirlenmiş büyük miktarlarda atık su üretir. Bu atık sulardaki kirleticiler, apreleme maddeleri, yüzey aktif maddeleri, önleyici (inhibitör) bileşikleri, klor bileşikleri, tuzları, boyama maddeleri, toplam fosfatı, çözünmüş katı maddeler ve toplam askıda katı maddeler gibi organik ve inorganik ürünleri içerir. Fakat en büyük problem boyar maddelerdir. Çünkü boyar maddeler hem estetik sorunlar yaratır hem de atık suyun akışını zorlaştırır. Estetiklik, gaz çözünürlüğü ve su şeffaflığı, az miktarda veya konsantrasyonlarda bile boyaların varlığından etkilenir.

Sentetik boyalar, tekstil endüstrisinin çeşitli dallarında yaygın olmak üzere deri tabaklama endüstrisi, kâğıt üretimi, gıda sektörü, tarımsal araştırmalar, fotoelektro kimyasal hücreler ve saç boyaları gibi günümüz teknolojisinin birçok alanında kullanılmaktadır. Sentetik boyalar önemli yapısal farklılıklar sergilemektedirler. Endüstriyel ölçekte sıklıkla kullanılan boyalar kimyasal olarak azo, antrakinon, kükürt, indigoid, trifenilmetil (tritol), ksantan ve ftalosiyenin türevlerini içeren Asit, Baz, Direkt, Vat, Kükürt, Reaktif, Dispers, Metal kompleksleri olarak sınıflandırılabilir. Ancak, şu

anda sanayide kullanılan sentetik boyaların ezici çoğunluğunun azo türevleri olduğu vurgulanmalıdır. Bu sınıflandırma, boyanın genel karakteristik özelliklerini ifade etmektedir. Örneğin, Asit, negatif olarak yüklendiği anlamına gelirken Baz ise pozitif yüklendiği anlamını taşır. Tekstil endüstrisinde kullanılan anyonik bir boya ise Reaktif, metalik iyon içeriyorsa Mordant, doğal indigo türevi olduğunda Vat, sulu dispersiyonda kullanılan iyonik olmayan bir boya olduğunda Dispers gibi isimler alır (Forgacs ve ark., 2004; Brillas ve Martínez-Huitle, 2015).

1.10. Tekstil Boyaların Sınıflandırılması

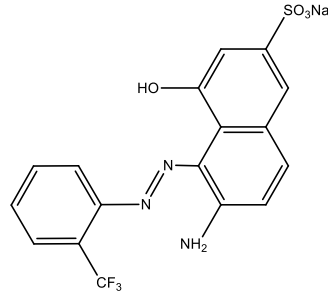
Tekstil boyaları kimyasal yapılarına (Asit, Baz, Reaktif, Mordant, Vat, Dispers gibi) ya da endüstriyel uygulamalarına göre sınıflandırılmıştır (Benkhaya ve ark., 2017).

1.10.1. Azo boyaları

Azo bileşikleri kimyasal olarak $R-N=N-R'$ olarak temsil edilir, burada $-N=N-$ azo grubudur ve R veya R' aril veya alkil bileşikleri olabilir. Azo kelimesi nitrojenin Fransızca ismi olan “*azote*” kelimesinden gelmektedir. Azo boyaları, bir amine veya bir fenole bağlı bir diazo aminden oluşan ve bir veya daha fazla azo bağı içeren bileşiklerdir. Azo boyalarının temel öncüleri aromatik aminlerdir (Chung, 2016).

Yıllık azo boya üretiminin 1 milyon ton oluşu bilinmekte ve günümüzde 2000' den fazla farklı azo boyası kullanılmaktadır. Azo bağları ($-N=N-$); monoazo boyalarında tek azo bağına sahipken, diazo boyalarında iki azo bağına ve triazo boyalarında üç azo bağına sahiptir. Azo boyaları, sentetik boyaların en geniş çaplı sınıfını oluşturmaktadır. Endüstride kullanılan boyaların yaklaşık %70' i azo boyalarıdır. Bu boyalar büyük ölçüde tekstil, kozmetik, deri, eczacılık, kâğıt, boya ve gıda endüstrilerinde kullanılmaktadır.

Azo boyaları, günümüzde boyar madde kimyasının en büyük üretim hacmini sunmaktadır ve sentezlenen tüm boyaların neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Azo boyalarının yapı bakımından çeşitliliği vardır, ancak en önemli yapısal özelliği $N=N$ azo bağlantısının varlığıdır. Bu bağlantı birden fazla bulunabilir ve dolayısıyla monoazo boyalar bir azo bağlantısına sahipken diazo içinde iki ve triazo içinde üç tanedir. Şekil 1.6' da bir monoazo boyası olan Acid Red 337 boyasının kimyasal yapısı gösterilmektedir. Bu azo grupları her iki tarafa da benzen ve kısmı gibi aromatiklerle bağlanır. Bazen aromatik heterosiklik birimler de azo gruplarına bağlı olarak mevcuttur. Aynı boyanın farklı renk yoğunluklarına sahip olan farklı tonları bu aromatik yan gruplardan kaynaklanmaktadır (Benkhaya ve ark., 2017).

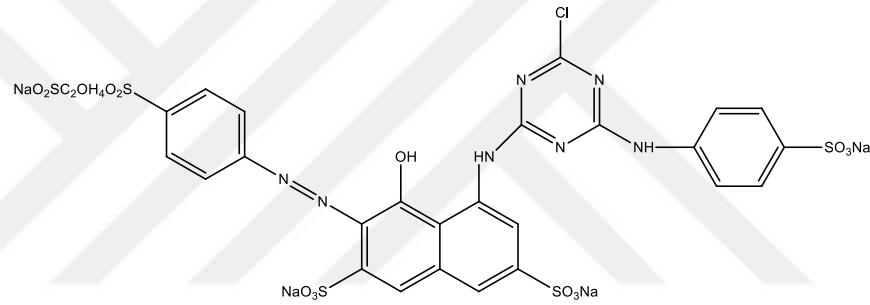


Acid Red 337

Şekil 1.6. Bir monoazo boya örneği

1.10.2. Reaktif boyalar

Reaktif boyalar, yüksek yaş mukavemet elde etmeyi mümkün kılar ancak iyi bir uyum elde edilmelerinde zorlandıkları için kullanımları her zaman mümkün değildir. Reaktif boyalar, uygulama işlemi sırasında alt tabaka ile kovalent bağ oluşturmak için tasarlanan tek tekstil renklendiricileridir. Reaktif boyalar, iyi ışık haslığına sahip geniş bir renk yelpazesi ve pamukta mükemmel ışık ve yıkama dayanımı sunar (Şekil 1.7).

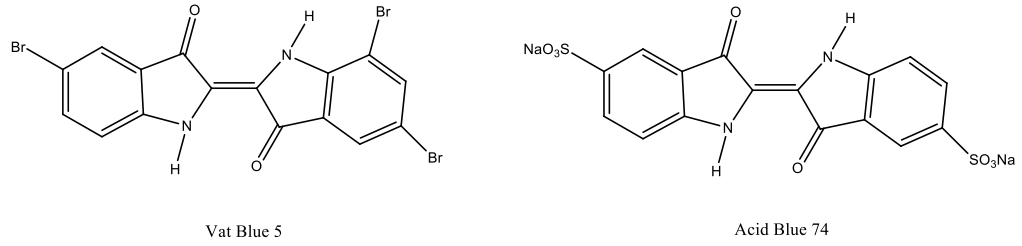


C.I. Reaktif Red 198

Şekil 1.7. Bir reaktif boya örneği

1.10.3. Vat boyaları

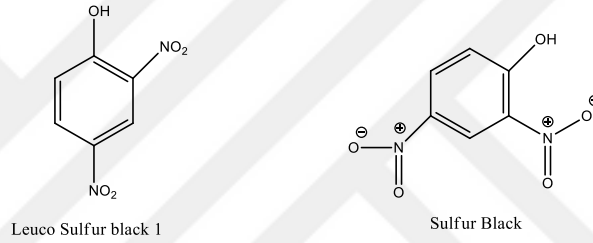
Vat boyaları yıkama, ağartma, ışık gibi çeşitli faaliyetlere karşı karakteristik olarak benzersiz şekilde sergiledikleri dayanıklılıkları sayesinde özellikle pamuk olan selülozik elyaflar için uygulama amaçlı tasarlanmıştır. Bu durum çoğu zaman, suda çözünürlüğüne dayandırılabilir. En önemli doğal vat boyası, indigo ya da indigo ağacının çeşitli türlerinde, glikozidi olan, çivit ilacı olarak bulunan çivit mavisi veya çivittir. Vat boyaları, çok yüksek ışık ve ıslaklık haslığı özelliklerinin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Şekil 1.8' de bazı vat boyalarının kimyasal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Bazı Vat boyalarının kimyasal yapısı

1.10.4. Kükürt boyaları

1966’ da, kükürt boyaları Amerika’ daki toplam boya üretiminin %9.1’ ini oluşturmaktaydı. Selülozik elyaflarda kullanılmak üzere sentezlenen boyaların %15.8’ ini temsil etmekteydi ve dünya üretiminin yılda 110,000-120,000 ton olduğu tahmin edilmekteydi. Bu, herhangi bir boya grubunun en yüksek üretim yüzdesidir. 2007 yılında, 8500 ton ile Çin’ de üretilen en yüksek üçüncü boya kükürt boyaları oldu. Aşağıdaki şekilde yaygın kullanılan iki kükürt boya örneği verilmiştir (Şekil 1.9).



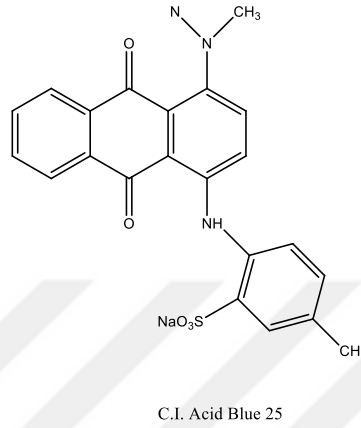
Şekil 1.9. Çok kullanılan iki kükürt boyası

Kükürt boyaların sentezi sülfürizasyon, yer değiştirme, halka oluşumu, indirgeme ve oksidasyon da dahil olmak üzere çeşitli reaksiyonları içerir. Başlangıç malzemeleri genellikle en az bir nitro, nitrozo, amino veya hidroksi grubu taşıyan benzen, naftalen, difenil, difenilamin, azobenzen vb. aromatik bileşenleri içerir. Kükürt boyaları esas olarak selülozik maddelerin veya selülozik elyafların sentetik elyaflarla karışımlarının boyanmasında kullanılır. Aynı zamanda ipek ve kâğıtların boyanmasında da sınırlı miktarlarda özel kullanım alanları bulur ve belirli derilerde kullanılır. Sentetik boyalar arasında, kükürt boyaları, ucuz ve mükemmel yıkama ve iyi ışık haslığı sergileyen tüm boyar madde sınıflarının en mat renk yelpazesine sahiptir. Bu özellikler, uygulama kolaylığı ile birlikte, kükürt boya tüketiminin yüksek kalmasını sağlamıştır.

1.10.5. Asit boyaları

Bu boyalar, naylon, yün veya ipeğe 3 ila 7 pH aralığında uygulanabilir. Asit boyaları genellikle asidik koşullar altında (formik veya asetik asit kullanarak) ayrı ayrı boya özelliklerine bağlı olarak uygulanır. Yapısal olarak boya molekülleri büyük ölçüde çeşitlilik gösterir ve bazı metal kompleksleri içerir. Grubun tanımlayıcı özelliği, sülfonatlı grupların varlığıdır ve bunlar da suda çözünürlük sağlar. Yüne bağlanma

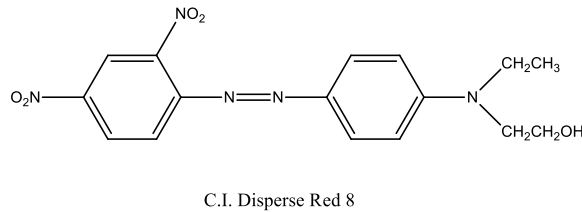
kısmen bu sülfonat grupları ile yün lifi üzerindeki amonyum grupları arasındaki etkileşime bağlı olarak meydana gelir. Van der Waals kuvvetleri tarafından ilave bağlanma etkileşimi sağlanır. Etkileşim derecesi ve dolayısıyla renk haslığı derecesi doğrudan boya molekülü boyutuna göre değişir. Asit boyları, bir ila dört sülfonat grubunun girişiyle suda çözünen antrakinon, trifenilmetan veya bakır ftalosiyanın azo kromoforik sistemleridir (Şekil 1.10.).



Şekil 1.10. Asit boya örneği

1.10.6. Dispers boyları

Dispers boylar hidrofobik substratlar için sentetik renklendiricilerdir ve yaygın olarak tekstil renklendirmesinde ticari karışımlar olarak uygulanırlar. Genellikle büyük miktarlarda kullanılırlar ve ilgili boyama sürecini kapsayan fazla miktarda su ve su banyosunda kalan boyanın yüksek oranda olması nedeniyle çok miktarlarda atık su üretebilir. Bu boylar sıklıkla çözünmezler veya az miktarda suda çözünür. Çoğunlukla polyester üzerinde kullanılırlar, ancak bu katmanlar üzerindeki boyların ıslaklık haslığı özelliklerinden bazıları zayıf olmasına rağmen, naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflara uygulama bulmuşlardır. Tipik bir dispers boyasının yapısı Şekil 1.11' da verilmiştir.

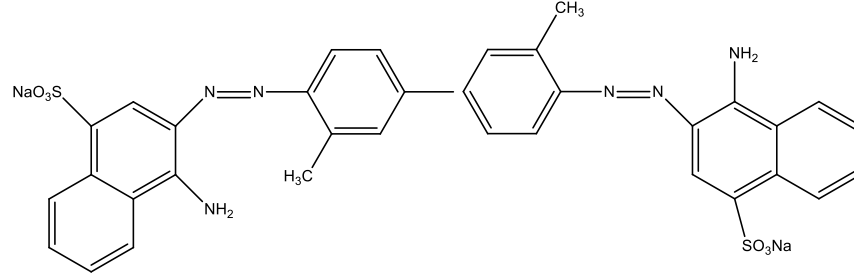


Şekil 1.11. Disperse Red 8 boyasının kimyasal yapısı

1.10.7. Direkt boylar

Direkt boylar kromofor, haslık özellikleri veya uygulama özellikleri gibi birçok parametreye göre sınıflandırılır. Ana kromoforik tipleri şunlardır: azo, stilben, ftalosiyanın, dioksazin ve formazan, antrakinon, kinolon ve tiyazol gibi diğer daha küçük kimyasal sınıflar. Bu boyların uygulanması kolay ve geniş bir renk gamı

olmasına rağmen, yıkama haslığı performansları makul seviyededir. Bu durum, selülozik katmanlar üzerinde çok daha yüksek ıslak ve yıkama haslığı özelliklerine sahip olan reaktif boyalarla değiştirilmelerine neden olmuştur (Benkhaya ve ark., 2017). Şekil 1.12’ de bir direkt boya olan Direct Red 2 boyasının kimyasal yapısı gösterilmektedir.



C.I. Direct Red 2

Şekil 1.12. Direct Red 2 boyasının kimyasal yapısı

1.11. Boya Giderim Teknikleri

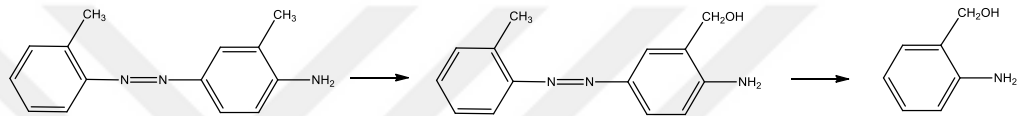
1990’ lı yılların sonlarında, boya giderim yöntemleri, boya atık deşarj limitinin olmaması nedeniyle yalnızca eşitleme ve çöktürme gibi ön su arıtma işlemlerini içermektedir. İzin verilen boya atık salınım standartları oluşturulduktan sonra, boya bozunum filtre yatakları ve aktif çamur teknikleri gibi daha etkili boya giderme yöntemleri getirilerek iyileştirmeler yapılmıştır. Günümüzde, boya atık suyunun geri kazanılması ve tekrar kullanılması için ideal boya giderim yöntemini bulmak için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Mevcut boya giderim yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemlerden oluşan üç kategoriye ayrılabilir (Katheresan ve ark., 2018).

1.11.1. Biyolojik boya giderim yöntemi

Birçok ülkede, çoğunlukla biyolojik yöntem uygulanmakta ve yaygın olarak boya içeren atık suların işlenmesinde boya giderim yöntemi olarak biyolojik yöntem değerlendirilmektedir. Genel olarak, boya atıklarının çevreye salınmasından önce geleneksel yöntem olarak bilinen aerobik ve anaerobik işlemlerin bir kombinasyonu gerçekleştirilir. Yöntemin ucuz olması ve kolaylıkla yapılabilmesinden dolayı başlıca boya giderim yöntemi olarak seçilmiştir. Aslına bakılırsa, bu işlem tek başına, tehlikeli parçacıkları tekstil boya atık suyundan tamamen uzaklaştırmakta yetersiz kalmaktadır ki bu yüzden de çevremizde hala renkli su görülebilmektedir. Bilinen bu yöntem atık su içerisindeki kimyasal oksijen talebine karşılık verse bile, suyu boyasız veya zehirsiz yapmaz. Aerobik ve anaerobik işlemlerin yanı sıra, diğer biyolojik boya giderim yöntemleri, mikrobiyal biyokütle, yosun ile boya bozunumu, enzim ile boya bozunumu,

mantar kültürleri, mikrobiyal kültürler ve ayrıca saf kültür ile adsorpsiyondur (Katheresan ve ark., 2018).

Fizikokimyasal arıtma yöntemleri ile ilgili problemler göz önüne alındığında, biyolojik arıtma yöntemleri, maliyet etkinlikleri, daha az çamur üretme yeteneği ve çevre dostu olması nedeniyle ilgi çekmiştir. Boyalar genellikle kararlı organik moleküllerdir ve bu nedenle biyolojik olarak parçalanması daha zordur. Boyar maddelerin biyo bozunmasını etkileyen faktörler arasında biyolojik hücre zarındaki geçirgenliği önleyen yüksek suda çözünürlük ve yüksek moleküler ağırlık yer almaktadır. Farklı tip endüstrilerden kaynaklanan endüstriyel atık su içerisindeki boya maddelerinin biyolojik olarak uzaklaştırılması genel olarak üç kategoriye ayrılabilir: aerobik arıtma, anaerobik arıtma ve kombine anaerobik-aerobik arıtma.



Şekil 1.13. Aktif çamur kullanılarak 2-metil-4-*o*-tolilazofenilamin azo boyasının aerobik bozunması ve 2-aminofenil metanol oluşumu

Aerobik yöntemler tekstil atık suyunun oksijen varlığında arıtılması için mikroorganizmalar kullanırken, anaerobik yöntemler oksijen yokluğunda organik bileşenleri metan ve karbondioksit dönüştürmek için mikroorganizmalar kullanır (Şekil 1.13). Biyolojik arıtmanın tek başına boya atık suyunun veya renkli tekstil atıklarının renginin giderilmesi için yetersiz olması durumunda aerobik veya anaerobik bozunma yöntemlerinin kombinasyonu kullanılabilir.

Biyolojik yöntemlerin bozunma etkinliği, seçilen mikroorganizmaların uyumuna ve enzimlerin aktivitesine bağlıdır. Bu nedenle çok sayıda mikroorganizma ve enzim, tek tek ve çeşitli boya maddelerinin bozunması için denenmiştir. Bakteriler, mantarlar ve algler gibi çok çeşitli mikroorganizmalar tekstil atık sularında bulunan çeşitli boya maddelerini bozabilir. Hidroksil veya amino grupları olan iyonik azo boya maddelerinin metil, metoksi, sülfü veya nitro grupları içeren boya maddelerine kıyasla hızlı bir şekilde bozunduğu görülmüştür. İyonik olmayan boya maddeleri (dispers, solvent ve vat boya maddeleri) için amino, asetat veya nitro grupları içeren boya maddelerinde gözlenir.

Tekstil atık sularının tamamen bozunması için biyolojik yöntemlerin şu avantajları vardır: çevre dostudur, maliyet açısından rekabetçidir, daha az çamur üretimi sağlar, tehlikeli olmayan ara ürünler verir, fiziksel/oksidasyon yöntemleriyle

karşılaştırıldığında daha az su tüketimine (daha yüksek konsantrasyon veya daha az seyreltme gereksinimi) sahiptir (Singh ve Arora, 2011; Holkar ve ark., 2016).

1.11.2. Kimyasal boya giderim yöntemi

Kimyasal boya giderme yöntemleri, kimya veya boya giderim işleminin gerçekleştirilmesindeki teorileri kullanan yöntemlerdir. Geleneksel kimyasal boya giderme yöntemleri, gelişmiş oksidasyon prosesi, elektrokimyasal süreç, Fenton reaksiyonu ile boya giderimi, oksidasyon, ozonlama, fotokimyasal ve ultraviyole ışınlamadır. Kimyasal boya giderim yöntemlerinin çoğu, elektrokimyasal süreç hariç, biyolojik ve fiziksel boya giderim yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha maliyetlidir. Kimyasal boya giderme yöntemleri ticari olarak çekici değildir, özel ekipman ve yüksek elektrik enerjisi gerektirir. Kimyasal boya giderim işleminin gerçekleştirildiği ekipman veya reaktörlere güç sağlamak için yüksek elektrik enerjisi gerekir. Bu yöntemin istenmeyen bir başka özelliği, ek bir bertaraf problemi sunan kimyasal boya giderim işlemlerinin sonunda ortaya çıkan zehirli ikincil kirlenmenin oluşmasıdır (Katheresan ve ark., 2018).

En yaygın olarak incelenen kimyasal renk giderme yöntemi, işlemin basitliği nedeniyle oksidasyondur. Bu işlemde boya molekülleri oksitlendiğinden, boya yapısına ve kullanılan oksidanın gücüne bağlı olarak karbondioksit, su, azot, aldehitler, asitler ve sülfatlar gibi küçük renksiz moleküllere ayrılırlar. Temel olarak endüstriyel ve atık su atıklarının arıtılması için klor, hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton reaktifi, ozon (O_3) veya potasyum permanganat kullanılarak kimyasal oksidasyon ve UV destekli oksidasyon gibi iki oksidasyon şekli bildirilmiştir. Oksidasyon sürecinde, pH ve katalizörler önemli bir rol oynar (Singh ve Arora, 2011; Ahmad ve ark., 2015).

Oksidasyon teknolojileri gelişmiş oksidasyon süreci ve kimyasal oksidasyon olarak sınıflandırılabilir.

Gelişmiş oksidasyon süreci, hidroksil radikallerinin yeterli miktarda üretildiği işlemlerdir. Bu hidroksil radikalleri güçlü oksitleyici ajanlardır. Bu oksitleyici ajanlar 2.33 Voltluk bir oksidasyon potansiyeline sahiptir ve H_2O_2 veya potasyum permanganat gibi geleneksel oksidanlarla karşılaştırıldığında daha hızlı oksidasyon reaksiyonları gösterir. Hidroksil radikalleri çoğu boya ile yüksek hızda reaksiyon sabitleri ile reaksiyona girer. Bu gelişmiş oksidasyon süreci ayrıca fotokatalitik oksidasyon (yarı iletken katalizörün aktivasyonu için güneş ışığı kullanımı) ve Fenton kimyasını (Fe^{3+} iyonları ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon) içerir. Fenton reaktifi, biyolojik bozulmaya dirençli, karmaşık organik kirlenmelerin oksidasyonunu teşvik eden uygun bir

kimyasaldır. Aynı zamanda hem çözünür hem de çözünmeyen boyaların parçalanmasında etkili olduğu gösterilmiştir.

Kimyasal oksidasyon yöntemi, O_3 ve H_2O_2 gibi oksitleyiciler kullanır. O_3 ve H_2O_2 , yüksek pH değerlerinde güçlü, seçici olmayan hidroksil radikalleri oluşturur. Yüksek oksidasyon potansiyeline bağlı olarak bu radikaller, boya kromoforlarının konjuge çift bağlarının yanı sıra, boyaların kompleks aromatik halkaları gibi diğer fonksiyonel grupları da etkili bir şekilde parçalayabilir (Holkar ve ark., 2016).

1.11.3. Fiziksel boya giderim yöntemi

Fiziksel boya giderme yöntemleri genellikle basit yöntemlerdir ve çoğunlukla kütle transfer mekanizması ile gerçekleştirilir. Geleneksel fiziksel boya giderme yöntemleri, adsorpsiyon, koagülasyon veya flokülasyon, iyon değişimi, ışınlama, membran filtrasyonudur. Biyolojik, kimyasal ve fiziksel boya giderim yöntemleri karşılaştırıldığında fiziksel boya giderimi en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler genellikle basit oluşu ve etkinliği için seçilir. Bu yöntem biyolojik veya kimyasal boya giderme yöntemleriyle karşılaştırıldığında en az miktarda kimyasal gerektirir. Ayrıca bu yöntem canlı organizmalarla ilgilenmez, bu nedenle diğer iki boya giderme yönteminden daha öngörülebilir olduğu kabul edilir (Katheresan ve ark., 2018).

Fiziksel arıtmanın asıl amacı, çözünmeyen kimyasalları ve atık su içerisinde bulunan parçacık halindeki maddeleri uzaklaştırmaktır (Singh ve Arora, 2011). Koagülasyon-flokülasyon temelli fiziksel yöntem, dağılmış katı parçacıkların yüzey yüklerinin azaltılması ve daha büyük parçacıklar oluşturmak için onların toplanması ile suda kararsız hale getirilmesi ilkesine dayanır. Bu yöntem, dispers boya içeren atık suyun renginin giderilmesi için kullanışlıdır. Ayrıca reaktif ve vat boylarına sahip atık sular için düşük renk giderim verimine sahiptirler. Bu teknik ayrıca düşük renk giderim verimi ve büyük miktarda ortaya çıkan tortu nedeniyle sınırlandırmaktadır (Ahmad ve ark., 2015; Holkar ve ark., 2016).

Adsorpsiyon, tekstil boyalarının giderimindeki en etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir tekniklerden biridir. Adsorpsiyon yöntemiyle işlenen boya atıkları, diğer boya giderim yöntemlerine kıyasla daha yüksek arıtılmış su kalitesinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu yöntemin sahip olduğu dezavantaj, adsorbanların maliyetinin yüksek olmasıdır. Ancak ucuz ve eşit derecede verimli adsorbanların bulunmasıyla, bu yöntem dünya çapında ekonomik bir boya giderim yöntemi haline gelmiştir. Adsorpsiyon sürecinde, boya molekülleri bir adsorban yüzeyinde hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler vb.

kuvvetler vasıtasıyla adsorbe edilir. Genel olarak, adsorpsiyon yüksek bir işlem verimliliğine sahiptir ve adsorbanlar çoklu kullanımlar için yeniden üretilebilirler. Başlangıç boya konsantrasyonu, çözelti pH' ı, sıcaklık, temas süresi ve adsorban dozu, genellikle adsorpsiyon prosesinin çoğunun performansını etkileyen ana faktörlerdir. Boyaların sudan ve atık sudan uzaklaştırılması genellikle aktif karbon, nanoparçacık adsorbanlar, düşük maliyetli adsorbanlar ve diğer adsorban tipleri kullanılarak adsorpsiyon yoluyla gerçekleştirilir (Singh ve Arora, 2011; Ahmad ve ark., 2015; Katheresan ve ark., 2018).

Membran filtrasyonu, atık suyun renginin, kimyasal oksijen ihtiyacının ve tuzluluğun giderilmesi için gelişmiş bir işleme teknolojisidir. Prosedür, atık suyun küçük gözenekli membranlardan geçirilmesini içerir. Gözenek boyutundan daha büyük olan herhangi bir çözelti tutulur ve membranlardan geçtikten sonra çözelti bu çözücülerden arındırılır. Yakalanan çözücüler bir filtre keki tabakası oluşturur ve filtrasyon işleminin düzgün çalışmasını sağlamak için sürekli olarak giderilir (Ahmad ve ark., 2015).

Işıma yönteminde, atık sudaki boya giderimi için gamma radyasyonu kullanılmıştır. Bu önemli bir tekniktir çünkü kimyasal oksidasyon veya indirgeme işlemlerine karşı dirençli boyaların çoğu bu işlemle bozulabilir. Bozunma hızı radyasyon dozu ve oksijen kaynağının mevcudiyeti tarafından kontrol edilir (Singh ve Arora, 2011).

İyon değiştirme işlemi, yüklü boyalar ve iyon değiştirme reçineleri üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki güçlü etkileşimler yoluyla boyaları sulu çözeltilerden etkili bir şekilde çıkarabilen en yaygın tekniklerden biridir. Bu işlem, çözünen maddeler ve reçineler arasında güçlü bağlar oluşturmak için iyonların değişimini içerir, böylece etkili ayrılma sağlanır. Reçineler, farklı yüzey yükleriyle çözünen maddelerin ayrılması için anyon değiştiriciler veya katyon değiştiriciler olarak temin edilebilir (Ahmad ve ark., 2015).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Wang ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada rektorit bazlı manyetik çinko oksit (ZnO) fotokatalizörünü (REC/Fe₃O₄/ZnO) sentezlemişlerdir. Elde edilen REC/Fe₃O₄/ZnO kompozitinin metilen mavisi (MB) boyasına karşı yüksek adsorpsiyon ve fotokataliz kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. ZnO içeriğinin artması ile MB boyasının bozunmasında ciddi katkı sağlandığını ispatlamışlardır. REC/Fe₃O₄/ZnO kompoziti MB boyasının gideriminde en yüksek fotoaktivite özelliğini pH 6' da göstermiştir. Kompozit üzerinde boyanın adsorpsiyon izotermi, maksimum 35.1 mg/g adsorpsiyonu ile Langmuir modeline tam olarak uymaktadır (Wang ve ark., 2018).

Shameli ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada Ag nanoparçacıklarını, MMT' nin dış yüzeyinde ve ara katman boşluğunda kimyasal indirgenme metodu ile sentezlemişlerdir. Gümüş öncüsü olarak gümüş nitrat (AgNO₃) ve indirgeyici olarak NaBH₄ kullanmışlardır. Ag/MMT nanokompozitini UV-Vis, XRD, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), SEM-EDX ve FTIR gibi yöntemler ile karakterize etmişlerdir. MMT' deki Ag nanoparçacıklarının farklı boyutlarının antibakteriyel aktivitesi Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı incelenmiştir. Daha küçük Ag nanoparçacıklarının, daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Shameli ve ark., 2011).

Kurtan ve ark. (2015), süper paramanyetik demir oksit (SPION)-Tween20 nanokompozit üzerinde desteklenen Ag nanopartikülleri, birleştirilmiş polioliol ve kimyasal indirgeme yöntemleri ile hazırlamışlardır. Fe₃O₄/Tween20/Ag nanokatalizörünü çeşitli organik azo boyalarının bozunmasında kullanılacağını ve reaksiyon ortamından mıknatısla kolayca geri kazanılabileceğini bulmuşlardır. Çalışmada MB, Metil Oranj (MO) ve RhB boyalarının bozunması incelenmiştir (Kurtan ve ark., 2015).

Amir ve ark. (2015), bağlayıcı olarak histidin kullanılan Fe₃O₄/His/Ag yeniden kullanılabilir manyetik nanokatalizörünü MB ve MO organik boyalarının bozunmasında kullanmışlardır. Fe₃O₄/His/Ag kristalit boyutu 19 nm olarak ölçülmüştür. Fe₃O₄/His/Ag nanokatalizörü ile MB boyasının giderim hızı 4 dakika iken, MO boyasının giderim hızı 8 dk olarak UV-Vis' de ölçülmüştür (Amir ve ark., 2015).

Naseem ve ark. (2019), özgün polistiren-poli(N-izopropilmetakrilamit-akrilik asit) [PSTY-PNIPMA-ACC] çekirde-kabuk mikro parçacıklarını indüklenmiş emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Ardından nano Ag-PSTY-PNIPMA-ACC kompozit parçacıklarını, su varlığında indirgeyici olarak NaBH_4 ile AgNO_3 tuzunun indirgenmesi ile hazırlamışlardır. Mikro ve nano parçacıklarını TEM, FTIR ve UV-Vis' de karakterize etmişlerdir. Hazırlanan nano Ag-PSTY-PNIPMA-ACC parçacığı RhB, Brilliant mavisi (BrB) ve MB boyasının NaBH_4 varlığında indirgenmesini incelemişlerdir (Naseem ve ark., 2019).

Mekewi ve ark. (2016), sulu setil trimetil amonyum bromid (CTAB) çözeltisinde hidrazin ile bakır klorürün ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) indirgenmesi yoluyla bakır nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Ardından, Cu nanoparçacıklarını MMT kili üzerine desteklemişlerdir. Bakır/kil nanokompoziti, geniş bir pH aralığında MB boyasını içeren sulu çözeltisinin bozunmasında katalizör olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, bakır/kil nanokompozitinin, MB boyasını, özellikle en iyi bozunma verimini ifade eden pH 8' de verimli bir şekilde parçalamak için kullanılabileceğini doğrulamıştır (Mekewi ve ark., 2016).

Joseph ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada MB boyasının katalitik bozunmasını Cu-katkılı Ti sütunlu bir MMT üzerinde Pd' nin desteklenmesiyle hazırlanan MMT destekli bir trimetalik katalizör kullanılarak incelemişlerdir. Katalizör, NaBH_4 varlığında MB boyasının indirgenmesinde iyi bir performans sergilemiştir ve tamamen bozunma süresi 20 dakika olarak bulunmuştur. Ayrıca, reaksiyon ilerledikçe pH değerinin azaldığı gözlemlenmiştir (Joseph ve ark., 2019).

Atarod ve ark. (2015), indirgeyici ve dengeleyici bir ajan olarak *Euphorbia Wallichii* yaprağı özünü kullanarak grafen oksit ve Cu^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının biyolojik olarak indirgenmesi yoluyla Cu/indirgenmiş grafen oksit (RGO)/ Fe_3O_4 nanokompozitini hazırlamak için yeşil ve çevre dostu bir sentez metodu tanımlamışlardır. Hazırlanan nanokompoziti oda sıcaklığında su içerisinde RhB ve 4-nitrofenolün (4-NP) indirgenmesi için manyetik olarak ayrılabilen ve yeniden kullanılabilen bir katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanmışlardır. RhB boyasının indirgenme süresi 5 dakika olarak kaydedilirken, 4-NP boyasının indirgenme süresi 3 dakika 15 saniye olarak kaydedilmiştir (Atarod ve ark., 2015).

Thomas ve ark. (2016), dimetilaminoazobenzen (DAB, Metil Sarısı) boyasının karaciğer kanserinin başlatılmasında ve ilerlemesinde önemli bir rol oynadığını yaptıkları çalışma ile göstermişlerdir. Bu çalışma; DAB ile başlatılmış kanser gelişimi

üzerinde tür, yaş ve cinsiyet etkisini, farklı besin kompozisyonlarını, DAB kaynaklı kanser gelişiminin iyileştirilmesindeki destekleyicileri, DAB biyotransformasyonunu, histopatolojik değişimleri ve biyokimyasal dönüşümleri, DAB ile başlatılmış hepatokanserojenik modellerine karşı çeşitli kimyasalların zararlı etkilerini önleyici mekanizmaları içeren deneysel protokollerin çeşitliliğini özetlemektedir. Thomas ve ark. yaptıkları bu çalışma ile DAB tarafından karaciğer tümör sıklığının % 100' ünün 4-5 aylık, yaklaşık 200 g vücut ağırlığına sahip sıçanlarda ve 25-30 g ağırlığındaki farelerde gözlemlendiğine dikkat çekmişlerdir (Thomas ve ark., 2016).

Javaid ve Qazi (2019), Fenton sürecini, demir içermeyen metal katalizörlerini, ince metal katalizör kaplı boru tipi reaktörlerin uygulamalarını içeren hidroksil radikal bazlı oksidasyon işlemlerinin ve boyar maddelerin sorunlarını ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Bunun yanında sülfat radikal bazlı katalitik oksidasyon tekniğini de tanımlamışlardır. Bu çalışma ayrıca, boyaların katalitik bozunması üzerindeki reaksiyon süresinin, boyaların başlangıç konsantrasyonunun, oksidans konsantrasyonu, sıcaklık ve pH gibi çeşitli parametrelerin etkilerini de kapsamaktadır. Boya gideriminde katalitik oksidasyon sürecinin çok aktif ve çevre dostu bir metot olduğu sonucuna varmışlardır (Javaid ve Qazi, 2019).

Tang ve ark. (2018), küçük Fe_3O_4 nanoparçacıkları (Fe_3O_4NP) yerinde yüksek sıcaklık ayrıştırma metodu ile gözenekli silika nanolif (PSNF)/ Fe_3O_4NP nanoparçacığının yeni bir hibrid Fenton benzeri katalizörünü oluşturmak üzere PSNF yüzeyinde başarıyla immobilize etmişlerdir. PSNF/ Fe_3O_4NP nanoparçacığının ve Fe_3O_4NP ' nin tek başına Fenton benzeri katalitik performansını RhB boyasının bozunması üzerindeki bir dizi kinetik testleri aracılığıyla değerlendirmişlerdir. Fe_3O_4NP tek başına bozunma deneyleri için kullanıldığında 60 dakikada %57.41 RhB giderimi sergilerken, PSNF/ Fe_3O_4NP nanoparçacığını ise 60 dakikada %94.89 RhB giderimi sergilemiştir. Elde edilen sonuçlar PSNF/ Fe_3O_4NP nanoparçacığının Fenton benzeri katalitik veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin Fe_3O_4NP tek başına test edildiği durumdan daha fazla olduğunu göstermiştir (Tang ve ark., 2018).

Khan ve Al-Thabaiti (2018), Fe nanoparçacığını *Hibiscus sabdariffa* bitki özütünü kullanarak sentezlemişler ve RhB boyasının bozunmasında değerlendirmek amacıyla $NaBH_4$ varlığında katalizör olarak kullanmışlardır. Sentezlenen parçacığın katalitik verimi 5 dakika içerisinde %100 boya bozunmasını gerçekleştirdiği görülmüştür (Khan ve Al-Thabaiti, 2018).

Wang ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, su çözeltisinde glikozun oluşturduğu sınırlı alanlarda, ortalama çapı 60 nm olan α -demir oksalat nanoparçacıklarını hazırlamışlar ve RhB boyasının bozunması üzerindeki katalitik özelliklerini incelemişlerdir. RhB boyasının oda sıcaklığında ve pH 3' de 10 dakika içerisinde %99.68 oranında bozunduğunu göstermişlerdir (Wang ve ark., 2019).

Shi ve ark. (2018), Fe_2GeS_4 nanoparçacığını vakum sinterleme ve yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemleri ile hazırlamışlar ve ilk kez onun potansiyelini Fenton reaktifi olarak incelemişlerdir. Demir kaynağı, hidrojen peroksit, pH etkenlerini içeren heterojen Fenton sistemini ve bozunma mekanizmasını incelemişlerdir. Bozunma mekanizması için en iyi koşulları 0.3 g/L katalizör dozajı, 50 mmol/L başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu ve pH=7 olarak seçmişlerdir. Hemen hemen tamamen bozunma süresi MO boyası için 10 dk ölçülürken, MB ve RhB boya için 5 dk olarak ölçmüştür (Shi ve ark., 2018).

Saikia ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada katalizör olarak Au/CeO_2-TiO_2 nano hibrit üzerinde $NaBH_4$ varlığında, farklı organik boya için yüksek oranda geliştirilmiş katalitik indirgeyici bozunumunu bildirmişlerdir. $NaBH_4$ ile birlikte Au/CeO_2-TiO_2 nano hibriti, kısa bir sürede %100 bozunma verimi gösteren MB, Kongo Kırmızısı (CR), RhB, MO ve Malahit Yeşili (MG) boya için karşı dikkate değer bir katalitik aktivite göstermiştir. MB için tamamen indirgenme süresi 10.5 dk iken, CR için 10 dk, RhB için 14 dk, MO için 7.5 dk ve MG için 15 dk olarak ölçülmüştür. Ayrıca Au/CeO_2-TiO_2 nano hibriti iyi bir kararlılık ve tekrar kullanılabilirlik sergilemiştir (Saikia ve ark., 2017).

Ismail ve ark. (2018), taro (*Colocasia esculenta*) bitkisi köksapı tozu (TP) üzerinde dağılmış Ag nanoparçacıklarının kolay ve tek aşamalı yeşil sentezini yaptıkları çalışmada bildirmişlerdir. Yaptıkları mevcut çalışmada ilk defa, stabilize edici/destekleyici ajan olarak taro köksapının kullanıldığı gümüş/taro (Ag/TP) nano kompozitlerinin başarılı adsorpsiyon bazlı oluşumunu tanımlamışlardır. Ag/TP nano kompoziti 2-nitrofenol (2-NP), 4-NP, 4-nitroanilin (4-NA), pikrik asit/trinitrofenol (TNP) gibi nitroarenlerin katalitik indirgenmesinde oldukça yüksek bir verimlilik sergilemiştir. Ayrıca hazırladıkları bu katalizör $NaBH_4$ ile birlikte kullanılarak RhB, Metil Kırmızısı (MR), CR, MO gibi organik azo boya için katalitik indirgenmesinde de yüksek aktivite göstermiştir. CR boyası için indirgenme süresi 12 dk, MR boyası için 14 dk, RhB için 6 dk ve MO ve MR boya çözeltilerinin karışımı için ise 9 dk olarak kaydedilmiştir (Ismail ve ark., 2018).

Safavi ve Momeni (2012), paladyum/hidroksiapatit/ Fe_3O_4 (Pd/HAP/ Fe_3O_4) nano katalizörünü sentezlemişler ve MR, MO ve MY azo boyalarının bozunmalarına yönelik katalitik aktivitesini değerlendirmişlerdir. Pd/HAP/ Fe_3O_4 nano katalizörü adı geçen boyaları asidik şartlar altında bozundurmıştır. Ayrıca, katalizörün mıknaıtıs kullanılarak çözelti ortamından kolaylıkla ayrılabilmiş bildirilmiştir. Katalizörün 5 kez aralıksız bozunma deneyleri için kullanılmasından sonra bile halen azo boyalarının bozunmasında yüksek katalitik aktivite gösterdiği de bildirilmiştir (Safavi ve Momeni, 2012).

Bhowmik ve ark. (2015), karbon nitrit levhalarının üzerine desteklenmiş ultra küçük Au nanoparçacıklarını ($Au-CN_x$) sentezlemişlerdir. $Au-CN_x$ kompoziti, $NaBH_4$ varlığında sulu ortamda 4-NP indirgenmesine karşı mükemmel bir katalitik aktivite sergilemiştir. Ayrıca $Au-CN_x$ kompoziti su içerisinde RhB, MR ve MB organik boyalarının giderilmesinde absorbent olarak kullanılmıştır. $Au-CN_x$ kompoziti, RhB boyasının %91' ini 380 dakika içerisinde giderirken, MB boyasının %90' ını 420 dakika içerisinde gidermiştir (Bhowmik ve ark., 2015).

Veisi ve ark. (2019), $Fe_3O_4/SiO_2-Pr-S-Ag$ nanoparçacığını sentezlemişler ve $NaBH_4$ varlığında 4-NP, RhB ve MB boyalarının indirgenmesinde değerlendirmek üzere kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, 4-NP boyası 100 saniyede, RhB boyası 40 saniyede ve MB boyasının ise 30 saniyede tamamen renginin giderildiğini gözlemişlerdir. Buna ek olarak, sentezlemiş oldukları nanokatalizörü yeniden kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi açısından değerlendirmişlerdir ve art arda 8 kez kullanımdan sonra nanokatalizörün katalitik aktivitesinde önemsenmeyecek derecede bir azalış olduğunu saptamışlardır (Veisi ve ark., 2019b).

Veisi ve ark. (2019), $Fe_3O_4@TA/Ag$ nanoparçacığını sentezlemişler ve oda sıcaklığında ve sulu ortamda $NaBH_4$ varlığında 4-NP, RhB ve MB boyalarını içeren farklı boyaların indirgenmesinde ve nanoparçacığın yeniden kullanımında değerlendirmişlerdir. Katalitik boya indirgenmesinin kinetiği incelendiğinde, UV-Vis' den elde edilen sonuçlara göre, 4-NP 80 saniye, RhB 1 dakika ve MB ise 40 saniyede indirgenmiştir. Ayrıca, $Fe_3O_4@TA/Ag$ nanoparçacığını 7 kez tekrarlı kullanımından ardından katalitik aktivitesinde kayda değer bir azalış göstermeden yeniden kullanmışlardır (Veisi ve ark., 2019a).

Sharif ve ark. (2019), atık sulardaki çeşitli boyaların katalitik indirgenmesi için ıslak-kimyasal metot aracılığıyla zengin katalitik alanlara sahip kararlı ve kolayca yeniden kullanılabilir $Fe_3O_4@EDTA-Ag$ hibritini sentezlemişlerdir. Burada amorf

etilendiamintetraasetik asit (EDTA) katmanı, Fe_3O_4 çekirdeğinin yüzeyi üzerindeki katalitik alanlarda Ag nanoparçacıklarının tutulmasında önemli bir rol oynamıştır. $Fe_3O_4@EDTA-Ag$ hibriti, azo, heterosiklik ve katyonik boyaların çok hızlı katalitik indirgenliğini göstermiştir. Çalışmada seçilen boyalar; RhB, MB, Alizarin Sarısı (AY), Nötral Kırmızısı (NR), Asit Oranj-7 (Orng II) ve Azophloxine (Azp) olarak belirlenmiştir. Ve bu boyalar sırasıyla 150 saniye, 150 saniye, 120 saniye, 120 saniye, 150 saniye ve 150 saniyede indirgenmiştir (Sharif ve ark., 2019).

Liu ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada MO ve RhB boyaalarının indirgenmesi için yüksek verimli, düşük maliyetli ve manyetik olarak geri kazanılabilen nanokatalizör olan FePt-Ag nanokompozitini sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanokompoziti XRD, SEM ve TEM ile karakterize etmişlerdir ve nanokompozitin yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir. MO ve RhB boyaalarının hız sabitlerinin ölçümü için yalancı birinci mertbe kinetiğini kullanmışlardır (Liu ve ark., 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyler Sırasında Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bozunma deneyleri ve parçacık sentezi sırasında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’ de ve bozunma deneyleri, parçacık karakterizasyonu ve parçacık sentezi için yardım alınan cihazların listesi Tablo 3.2’ de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edildiği Firma
NaBH ₄	Sigma-Aldrich
MMT K10, toz	Sigma-Aldrich
AgNO ₃	Sigma-Aldrich
FeCl ₃ .6H ₂ O	Merck
FeCl ₂ .4H ₂ O	Merck
Metanol	Merck
NaOH	Sigma-Aldrich
HNO ₃	Honeywell
NaCl	Merck
Rhodamine B	Sigma-Aldrich
Methyl Yellow	Sigma-Aldrich
Amonyak	Merck

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar

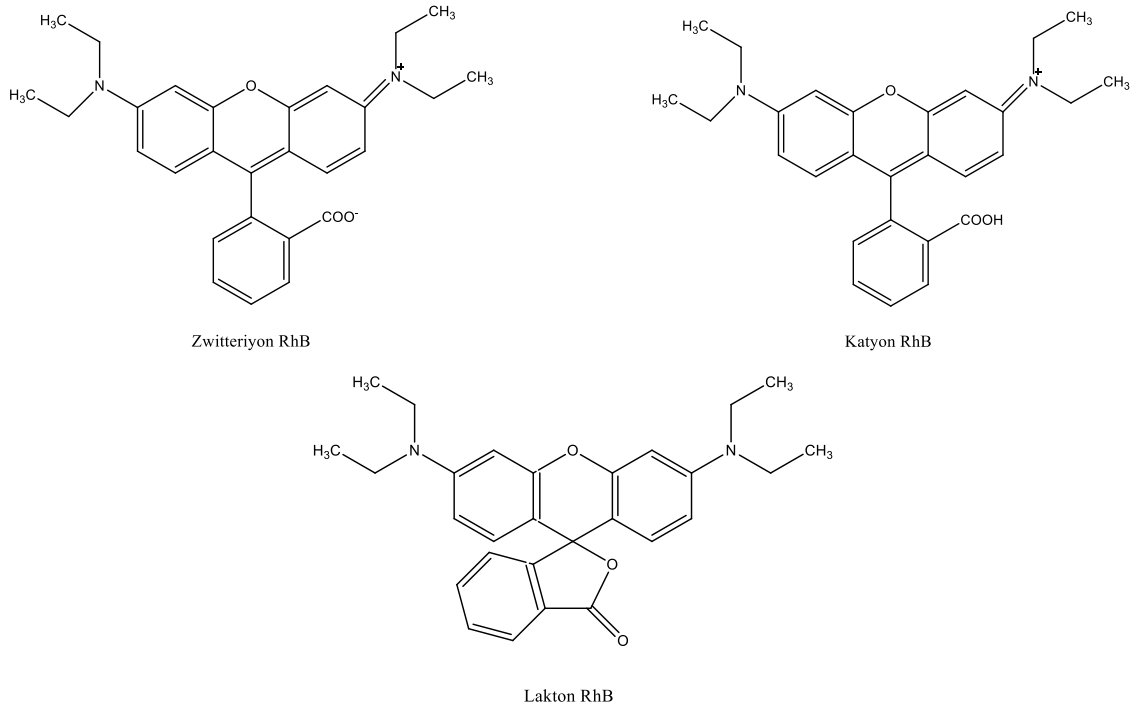
Kullanılan Cihaz	Marka/Model	Kullanım Gerekçesi
Ultrasonic Cleaner	Kudos SK2210HP	Nanoparçacık sentezi
Vakum kurutma fırını	JSR JSVO-30T	Nanoparçacık sentezi
UV-Vis	Shimadzu UV-1700 UV-Vis	Bozunma deneyleri
BET	Quantachrome– Quadrasorb Evo 4	Nanoparçacık Karakterizasyonu
SEM	Hitachi – SU 1510	Nanoparçacık Karakterizasyonu
XRD	GNR – APD 2000 Pro	Nanoparçacık Karakterizasyonu
FTIR	Thermo Scientific – Nicolet iS5	Nanoparçacık Karakterizasyonu
VSM	Cryogenic Limited PPMS	Nanoparçacık Karakterizasyonu

Stok çözeltilerin hazırlanması ve derişim ayarlanması işlemleri saf su ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kullanılan Boyalar

3.2.1. RhB boyası

RhB (N-[9-(orto-karboksifenil)-6-(diethylamino)-3H-ksantan-3-lidin] dietil amonyum klorit), ksantan bazlı katyonik bir boyadır. İlk olarak 1887’ de Maurice Ceresole tarafından sentezlenmiştir ve sulu çözelti içinde ilk önce absorpsiyon spektrumlarının iki RhB formu arasındaki bir denge ile açıklanabileceğini belirleyen Holmes tarafından incelenmiştir. Şekil 3.1’ de gösterilen optik olarak aktif protonlanmış ve zwitteriyonik formlara ek olarak, renksiz bir lakton formunun da var olduğu bildirilmiştir (Sagoo ve Jockusch, 2011). Kimyasal formülü $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ dür. Yüksek oranda suda çözünebilmektedir. Kırmızımsı mor toz halinde bulunmaktadır. Çoğunlukla tekstil, deri, jüt ve gıda sektöründe renklendirici olarak kullanılırlar. Fakat canlı organizmalar üzerinde zehirli, kanserojen veya mutajenik etkileri bulunmaktadır. İnsanlar ve hayvanlar tarafından yutulması durumunda ciltte, gözlerde ve solunum yollarında tahrişe neden olmaktadır. Pul biber, toz paprika, köri baharatı, zerdeçal tozu, sumak, baharat karışımları, biber salçası, turşu, pirinç patlağı ve rezene tohumunu içeren gıda ürünlerinin RhB içerdiği 2005-2010 yılları arasında bildirilmiştir. Ülkemizin de aralarında bulunduğu Pakistan, Bolivya, Lübnan, Suriye, Vietnam ve Çin’ den alınan bu ürünlerin içeriğindeki RhB seviyesi 0.021 ila 50 mg g⁻¹ aralığında tespit edilmiştir (Jain ve ark., 2007; Chen ve ark., 2011b; Oplatowska ve Elliott, 2011; Glossman-Mitnik, 2013).



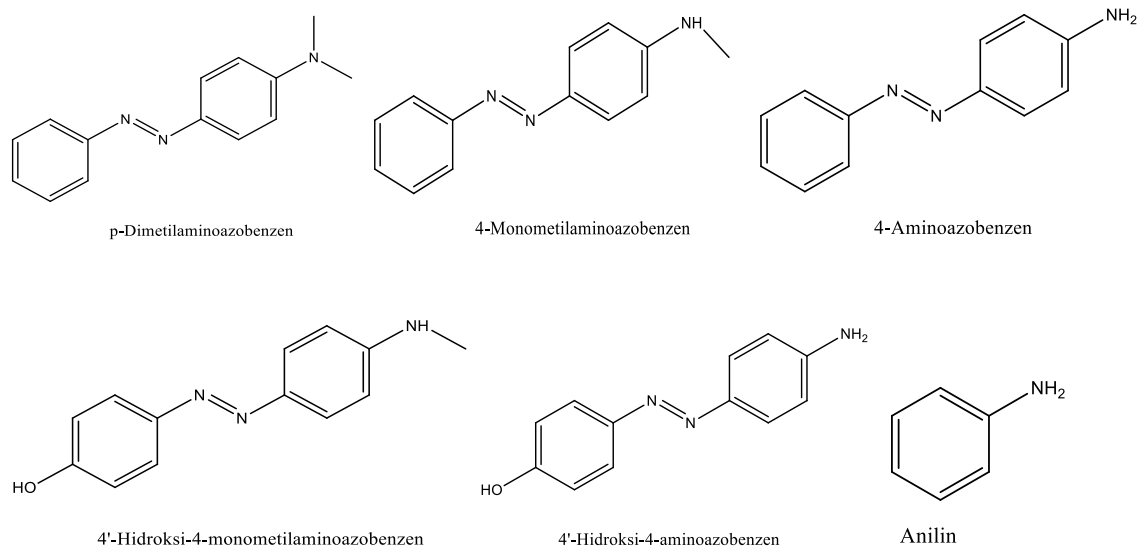
Şekil 3.1. RhB boyasının yapıları

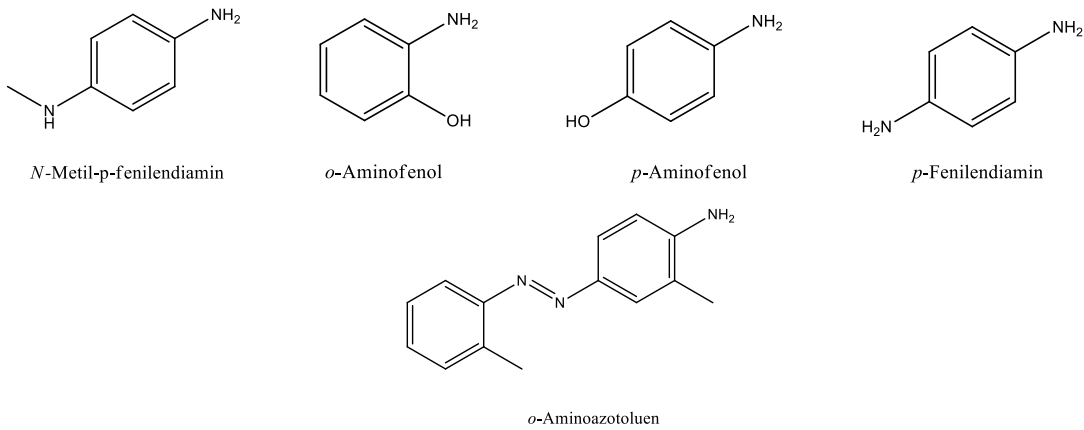
3.2.2. MY boyası

MY boyası; DAB ($C_{14}H_{15}N_3$), tereyağı sarısı (butter yellow), benzenazodimetilanilin, N,N-dimetil-p-fenilazoanilin, N,N-di-metil-4-(fenilazo)-benzenamin, N,N-di-metil-4-aminoazobenzen, para-dimetilamino-azobenzen, 4-dimetilaminoazobenzen olarak bilinmektedir. Kimyasal formülü $C_{14}H_{15}N_3$ dür. Oda sıcaklığında sarı yaprak şeklinde kristaller halinde bulunan bir azoamin boyasıdır. Suda çözünmez, ancak alkol, benzen, kloroform, eter, petrol eteri, mineral asitler, yağlar ve piridinde çözünmektedir (Thomas ve ark., 2016).

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) verilerine göre, MY boyası 1918' de gıda katkı maddesi olarak kullanılmak üzere kabul edilmiş fakat çok güçlü bir kanser ajanı olarak keşfedildiği için 6 ay sonra gıda katkı maddeleri listesinden çıkartılmıştır. Ayrıca MY boyasının türevleri de fareler için kansere sebebiyet vermekte idi (Chung, 2016; Li ve ark., 2018). 1988' den beri MY, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı tarafından kanserojen olduğu için yasaklanmış ve kaydedilmiştir. 2009 yılında, Belçika ve Fransa' nın da bulunduğu Avrupa ülkeleri, Delhaize ve Intermarche ürünlerinde yasaklı gıda boyasını tespit etmişlerdir. Çarpıcı bir şekilde, 17 Aralık 2014 tarihinde, Tayvan Gıda ve İlaç İdaresi (FDAT), soya fasulyesi emülsiyonlaştırıcısı ile hazırlanmış 36 gıda ürününün bir listesini açığa çıkarmıştır. Bu ürünlerdeki MY seviyeleri 0.0021 ile 0.0636 mg/L aralığında değişmekteydi (Lin ve ark., 2017).

James A. Miller (1917–2000) ve Elizabeth C. Miller (1920–1987), MY boyası ve onun ara ürünlerinin kanser üretkenliği çalışmasına öncülük etmişlerdir. Onlar yalnızca 4-monometil-aminoazobenzen ve onun metabolitlerinin kansere yol açabileceğini keşfetmişlerdir.





Şekil 3.2. MY boyasının ve metabolitlerinin kimyasal yapısı (Chung, 2016)

4-aminoazobenzen, 4'-hidroksi-4-monometil-aminoazobenzen, 4-hidroksi-4-aminoazobenzen metabolitlerini içeren diğer bütün metabolitler ve N-metil-p-fenilendiamin, p-fenilendiamin (p-PDA), anilin, p-aminofenol ve o-aminofenol indirgeyici parçalanmış ürünlerin kansere yol açtığı bildirilmemiştir (Şekil 3.2) (Chung, 2016).

Köri tozu, kırmızı biber tozu, barbekü kebabı tozu ve Hindistan, Gana ve Çin'den ithal edilen baharat karışımı gibi baharatlara MY yasadışı olarak 0,65 ila 174 mg/g düzeyinde eklendiği bilinmekte ve kurutulmuş soya peyniri ve baharatlı soya peyniri üzerine MY eklendiği de bildirilmiştir (Li ve ark., 2018).

3.3. Nanoparçacık Sentezi

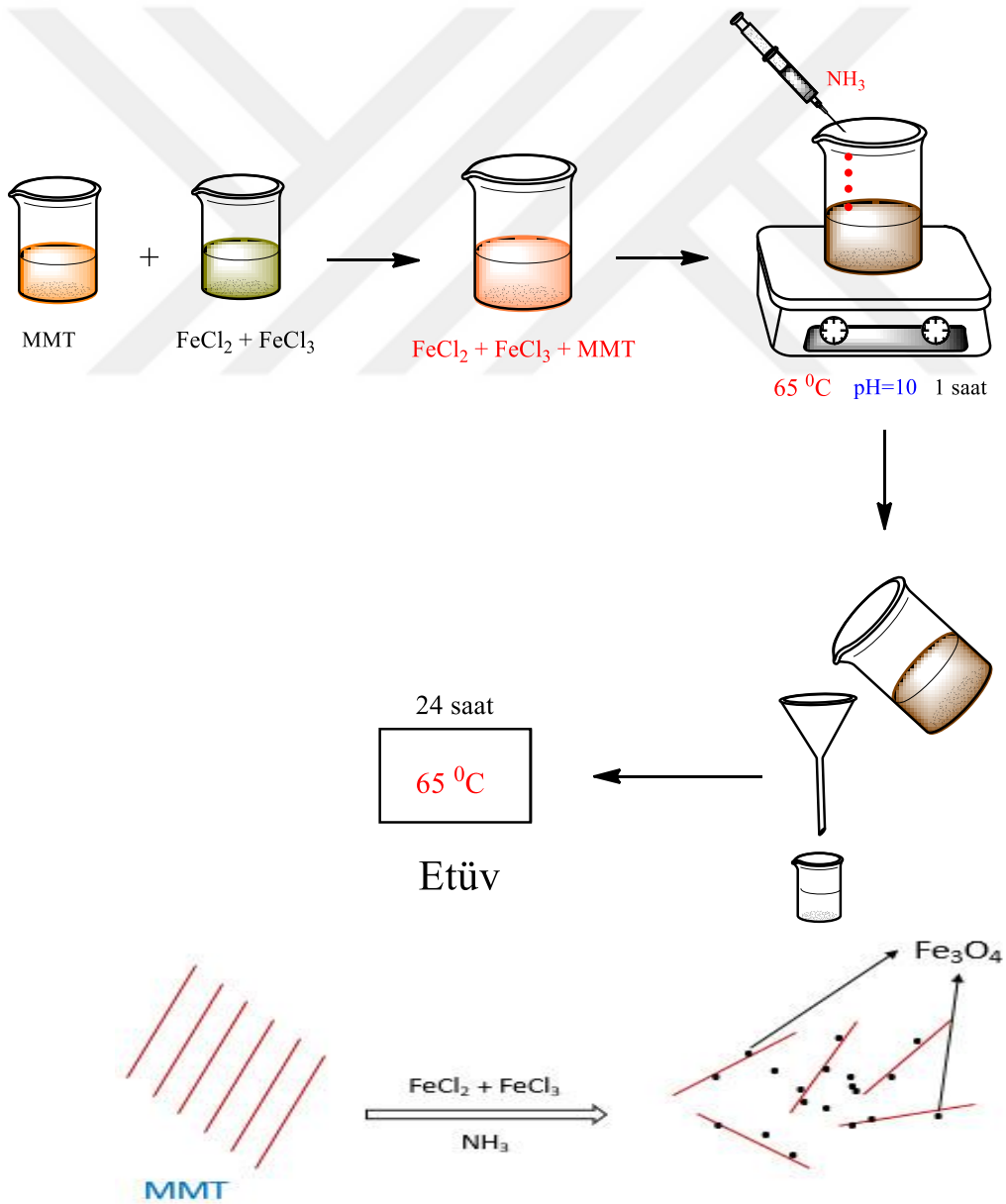
Bu çalışmada MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompozitinin sentezi iki basamakta gerçekleştirildi. İlk olarak MMT/Fe₃O₄ manyetik nano kili ortak-çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Ardından nanoparçacığın sudaki karışımı AgNO₃ çözeltisi ile muamele edilerek MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti elde edildi. Shahriary ve ark. (2018) ve Chen ve ark. (2017), yaptıkları çalışmadaki sentez prosedürü bu çalışma için seçildi ve sentezler belirtilen çalışmadan alındı (Chen ve ark., 2017; Shahriary ve ark., 2018; Wang ve ark., 2018).

3.3.1. MMT/ Fe₃O₄ manyetik nano kil sentezi

- 2.0 gr MMT 200 ml saf suya ilave edildi, 30 dk ultrasonik banyoda bekletildi.
- 1.67 gr FeCl₃.6H₂O ve 0.43 gr FeCl₂.4H₂O 100 ml saf su içerisinde çözüldü.
- Hazırlanan 200 ml MMT çözeltisine 100 ml FeCl₃.6H₂O+ FeCl₂.4H₂O çözeltisi eklendi.

- Manyetik karıştırıcı 65 °C' ye getirildi.
- Demir iyonlarını metalik tuz çözeltisinden çöktürebilmek için yukarıdaki karışım içerisine derişik amonyak (çöktürücü olarak) damla damla eklendi ve pH=10' a ayarlandı.
- pH=10, 400 rpm dönme hızı ve 65 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı.
- 1 saat sonunda elde edilen siyah çözelti, filtre kâğıdı ile süzüldü, saf su ile birkaç defa yıkandı ve 65 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat bekletildi.
- MMT/Fe₃O₄ manyetik nano kili elde edildi.

Şekil 3.3' de yukarıda anlatılan deney prosedürünün şematik gösterimi verilmiştir.

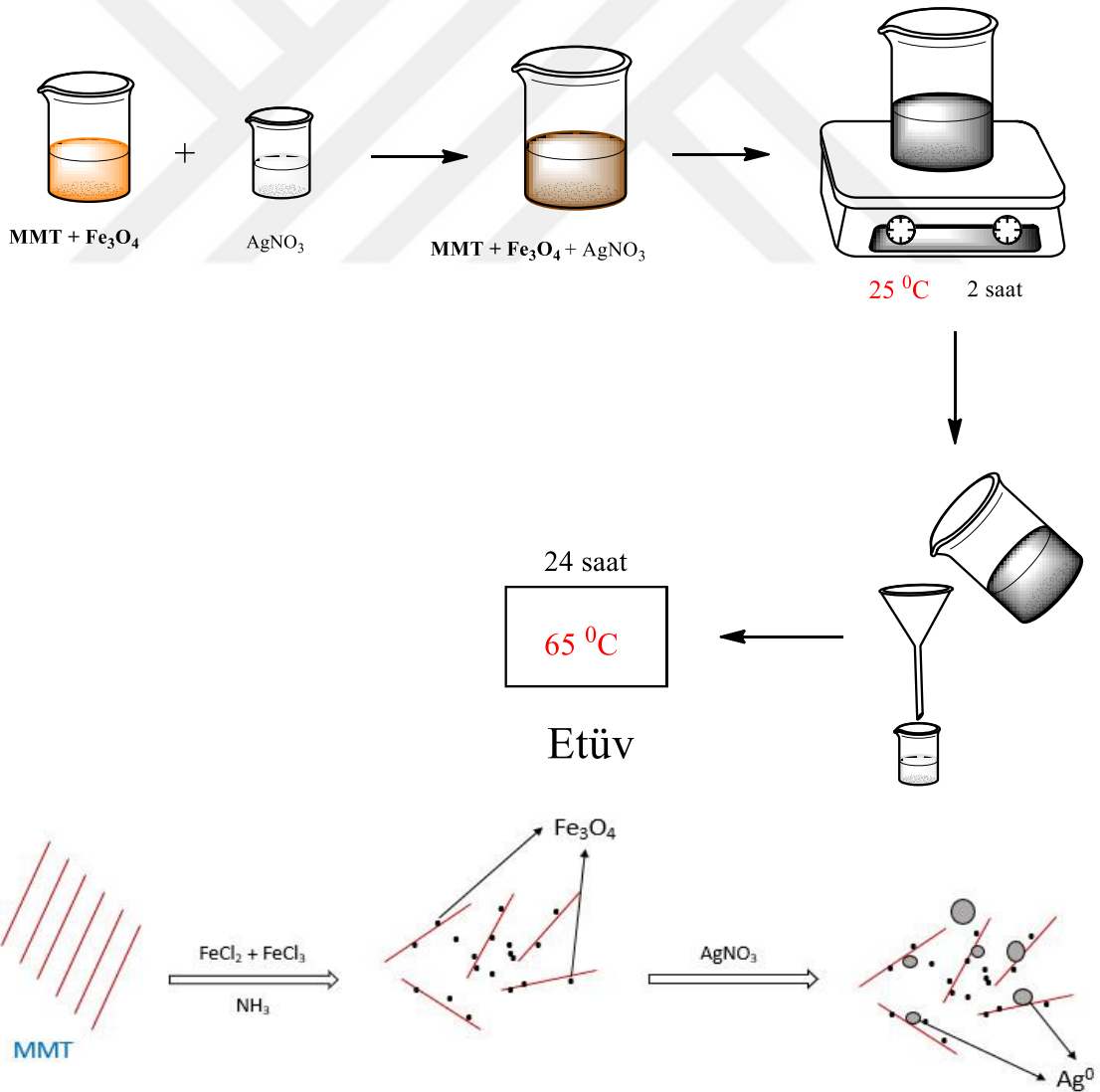


Şekil 3.3. MMT/ Fe₃O₄ manyetik nano kil sentezinin şematik gösterimi

3.3.2. MMT/ Fe₃O₄/Ag nanokompozitinin sentezi

Şekil 3.4' de deney prosedürü görsel olarak anlatılmaktadır.

- MMT/ Fe₃O₄ manyetik nano kilinden 0.25 gr alındı ve 100 ml saf su içerisinde çözüldü.
- 30 dk ultrasonik banyoda bekletildi.
- Ag öncüsü olarak kullanılan AgNO₃' tan 0.015 gr alındı ve 10 ml saf su içerisinde çözüldü.
- 100 ml MMT/Fe₃O₄ çözeltisinin içerisine 10 ml AgNO₃ çözeltisi eklendi.
- Elde edilen son karışıma 0.1 gr katı NaBH₄ hızla ilave edildi.
- Karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı.
- Filtre kâğıdı ile süzüldü ve birkaç defa saf su ile yıkandı.
- Etüvde 65 °C' de 24 saat bekletildi.
- Sonuç olarak MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti elde edildi.



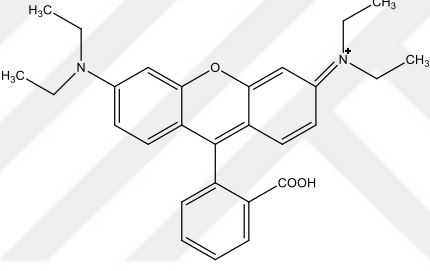
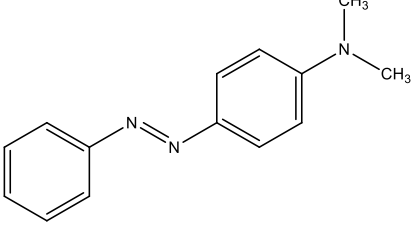
Şekil 3.4. MMT/ Fe₃O₄/Ag nanokompoziti sentezinin şematik gösterimi

3.4. Boya Bozundurma Deneyleri

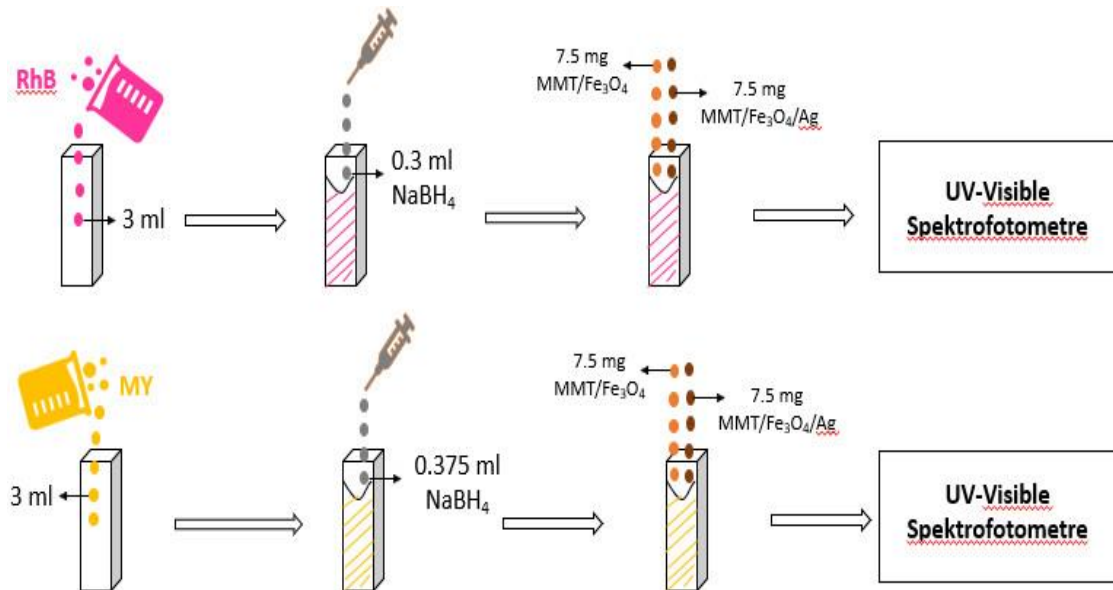
Bu çalışmada kapsamında, sentezlenen MMT/Fe₃O₄ manyetik nano kilinin MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti ile karşılaştırılması ve Ag katkısından sonra nanokompozitin katalitik aktivitesinin RhB ve MY sentetik boyalarının bozunmasında incelenmesi konu alınmaktadır. Söz konusu sentetik boyaların bozunma deneyleri indirgeyici olarak kullanılan NaBH₄ varlığında gerçekleştirildi ve bozunma süreleri UV-Vis' de izlendi. Buna ek olarak boya pH' sı, boya konsantrasyonu, parçacık dozajı ve NaBH₄ miktarı faktörleri de ayrıca değerlendirildi.

Tablo 3.3. de deneyler sırasında kullanılan boyaların özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3. Bozunma deneylerinde kullanılan boyalar ve özellikleri

Boya	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Kimyasal Yapısı	Max. Adsorpsiyon Yaptığı Dalga Boyu (λ_{max}) (nm)	Boya Türü
Rhodamine B	479.01		554	Katyonik
Metil Sarısı	225.295		444	Azo

Bozunma deneyleri için 7.5 mg MMT/Fe₃O₄ manyetik nano kili ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti, 1×10^{-2} M NaBH₄ çözeltisi, 12 mg/L RhB ve 13,5 mg/L MY boyası kullanıldı. 3.5 ml hacimli UV-Vis küveti içerisine 3 ml RhB boyası + 0.3 ml NaBH₄ + 7.5 mg parçacık ve 3 ml MY boyası + 0.375 ml NaBH₄ + 7.5 mg parçacık koyuldu ve boyaların bozunma süreleri UV-Vis' de izlendi.



Şekil 3.5. Boya bozunma deney aşamalarının görsel anlatımı

Şekil 3.5’ de daha iyi anlaşılabilmesi için yukarıda anlatılan deneyler görsel olarak sunulmuştur.

Bozunma deneyleri haricinde boya pH’ sı, farklı boya konsantrasyonları, parçacık dozajı, NaBH₄ miktarı incelenmiştir. Bu faktörlere ek olarak sentezlenen manyetik nanokompozitin çözelti ortamından mıknatıs ile ayrılabilirdiği ispatlanmış ve yeniden kullanımı da incelenmiştir. İncelenen faktörlerin değerleri Tablo 3.4’ de sunulmuştur.

Tablo 3.4. İncelenen farklı parametrelerin değerleri

Boya	pH	Konsantrasyon (mg/L)	Parçacık Dozajı (g/L)	NaBH ₄ Miktarı (ml)	Parçacığın yeniden kullanılabilirliği (tekrar sayısı)
RhB	3	4.8	0.45	0.0375	1
	5	8	0.90	0.075	2
	7	12	1.51	0.15	3
	10	16	2.12	0.30	4
			20		0.45
MY	3	9	0.44	0.125	1
	5	13.5	1.33	0.250	2
	7	18	2.22	0.375	3
	10	24	3.11	0.425	
			36		

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Sentezlenen MMT/Fe₃O₄ manyetik nano kili ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanokompoziti SEM-EDX, XRD, FTIR, VSM ve BET teknikleri ile karakterize edildi ve böylelikle parçacık içerisindeki iyonların varlığı belirlendi ve parçacık boyutu hesaplandı. Bu yöntemlere ek olarak parçacığın sıfır yük noktasının (pH_{pzc}) değerinin hesaplanması için kesikli dengeleme yöntemi kullanıldı.

Çalışmada kullanılan RhB ve MY boyalarının bozunma deneyleri için yürütülen MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag parçacıklarının katalitik aktivitesinin araştırılması işlemleri UV-Vis' de izlendi.

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki başlıklar altında ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

4.1. Nanoparçacık Karakterizasyonu

4.1.1. XRD analizi

MMT, MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacıklarının yapısal karakterizasyonu XRD analizi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.1 (a) da MMT ve Şekil 4.1 (b) de MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacıklarına ait XRD spektrumları görülmektedir. 2θ= 20°, 35° ve 62° MMT kiline ait karakteristik piklerdir (Şekil 4.1 (a)). 2θ= 30°, 35.06°, 39.5°, 56.4° ve 68° ait pikler Fe₃O₄ ait karakteristik pikler olarak gözlemlenmiştir ve MMT/Fe₃O₄/Ag parçacığına ait XRD spektrumu incelendiğinde yüzey merkezli kübik yapıda kristal gümüşün karakteristik pikleri olan 2θ= 38.1° (111), 44.3° (200), 64.7° (220) ve 77° (311)' de bulunan pikler (Şekil 4.2 (b)), MMT/Fe₃O₄ parçacığının XRD kırınım deseninde rastlanmamıştır (Shameli ve ark., 2011; Hosseini Nasab ve Safari, 2019).

Sentezlenen MMT/Fe₃O₄/Ag manyetik-nano kilinin (111) düzlemindeki parçacık boyutu Denklem 4.1' de verilen Scherrer eşitliği kullanılarak XRD sonuçlarından hesaplandı ve 15 nm olarak bulundu.

$$D = k\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (4.1)$$

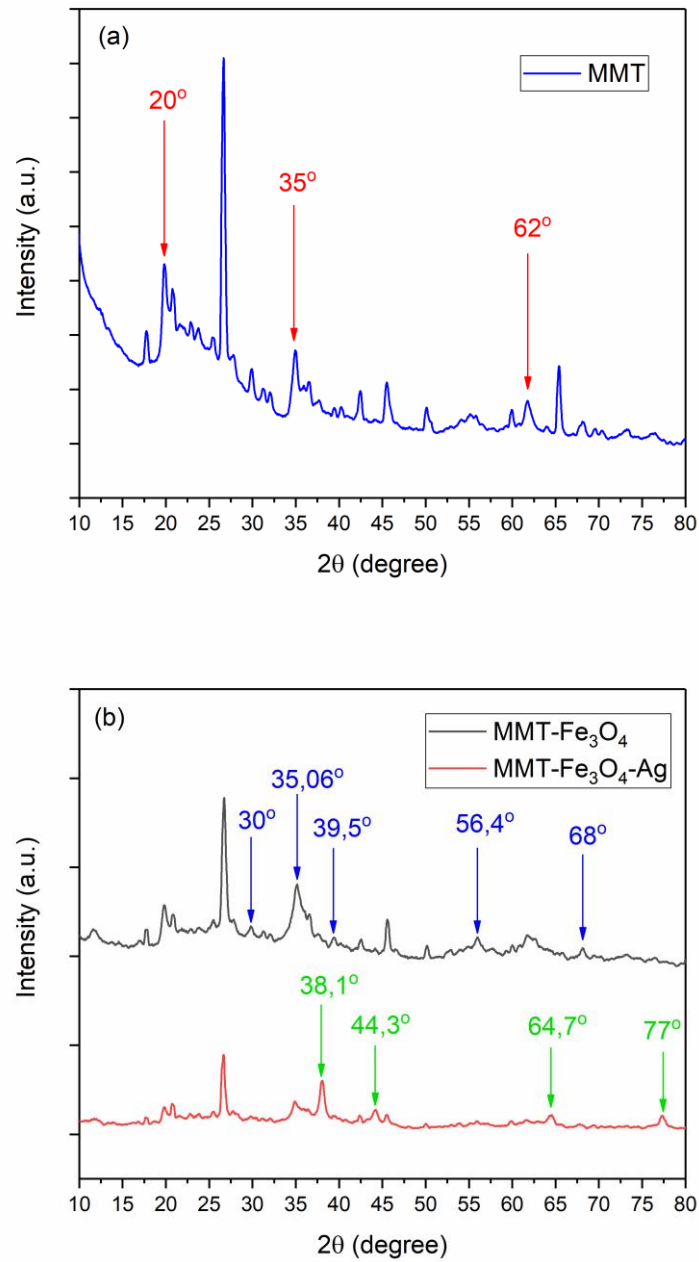
Eşitlikte D nm cinsinden parçacık boyutu, β XRD spektrumunda bulunan maksimum yoğunluktaki (111) düzlemindeki karakteristik pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin ölçüsü, k kristal şekli ile ilgili sabit (0.94), λ radyasyon dalga boyu ve θ Bragg açısı olarak ifade edilmektedir (Das ve ark., 2018).

4.1.2. BET analizi

Tablo 4.1. MMT, MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacıklarının yüzey alanları ve gözeneklilik karakteristiği

Numune	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikrogözenek Hacmi (cc/g)	Mikrogözenek Alanı (m ² /g)
MMT	210.037	0.374	0.122	125.64
MMT/Fe ₃ O ₄	179.412	0.340	0.097	106.86
MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag	164.997	0.334	0.088	91.49

Tablo 4.1' de, sentezlenen nanoparçacıkların yüzey alanları ve gözeneklilik karakteristikleri verilmiştir. MMT' nin spesifik yüzey alanının 210.037 m²/g' dan 179.412 m²/g' a düştüğü ve gözenek hacminin de azalması neticesinde MMT yüzeyinin Fe₃O₄ ile yüklendiğini göstermektedir. Aynı şekilde MMT/Fe₃O₄ parçacığının spesifik yüzey alanının Ag iyonu ile yüklendikten sonra 164.997 m²/g' a düştüğü ve gözenek hacminin azaldığı görülmektedir. MMT yapısına Fe₃O₄ ve Ag iyonunun yüklenmesi ile bazı gözenek ağzlarının bloke edildiğini mikrogözenek alanları ve hacimlerindeki azalış göstermektedir. Benzer sonuçları Dashtian ve Zare-Dorabei (2017) ve Zeynizadeh ve ark. (2020) yaptıkları çalışmalarda elde etmişlerdir (Dashtian ve Zare-Dorabei, 2017; Zeynizadeh ve ark., 2020).

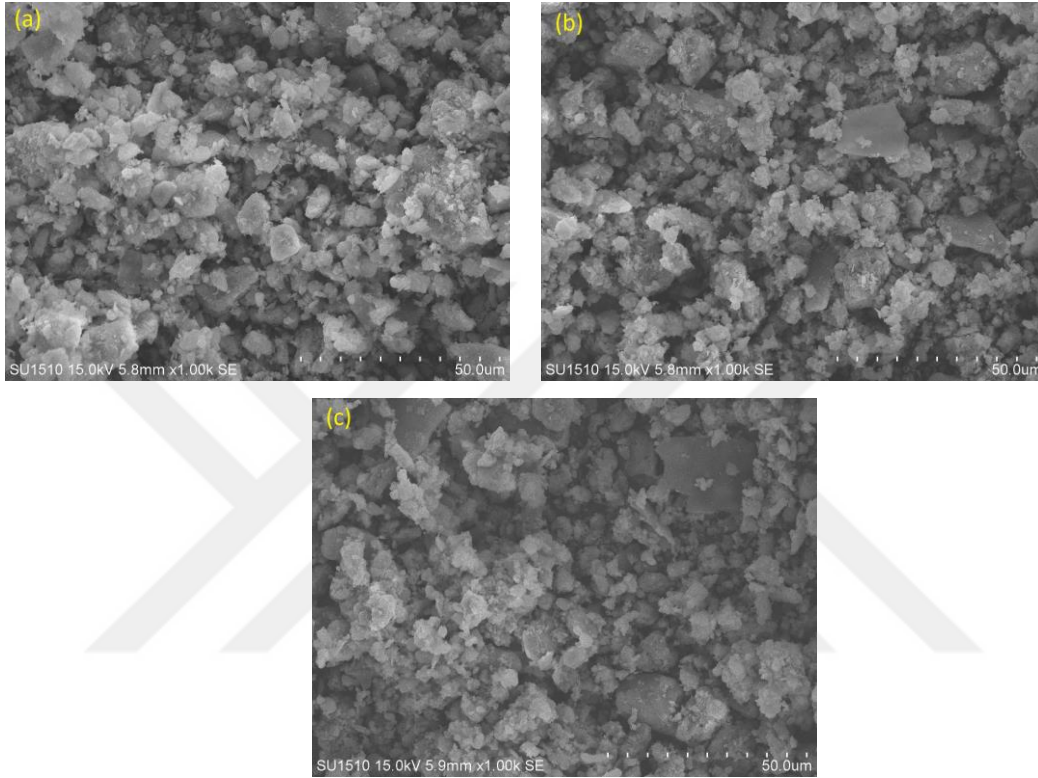


Şekil 4.1. (a) MMT kili ve (b) MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığına ait XRD desenleri

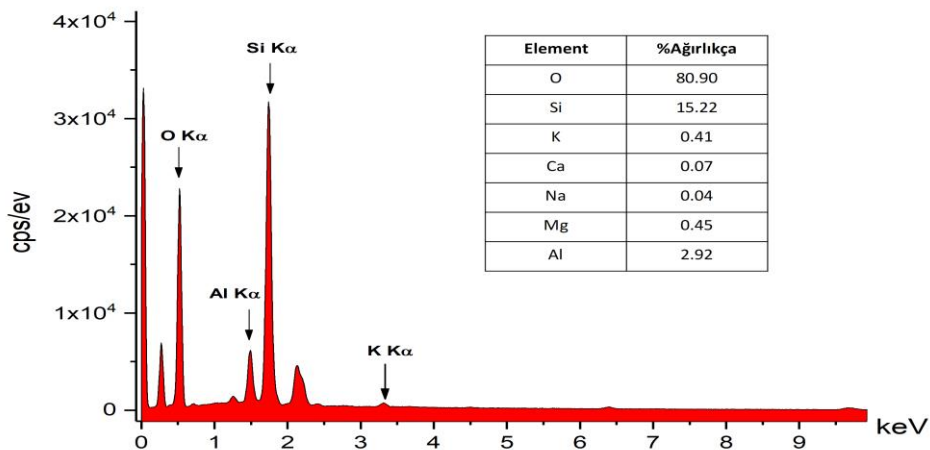
4.1.3. SEM analizi

MMT, MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacıkları SEM-EDX karakterizasyon yöntemi ile analiz edildi. Nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri Şekil 4.2, EDX spektrumu ve elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 ve element haritalaması Şekil 4.6' da verilmiştir. Şekil 4.2' de verilen SEM görüntüleri Fe₃O₄ ve Ag iyonlarının MMT yüzeyinde düzgün dağıldığını göstermektedir ki elde edilen bu sonuçlar ise Fe₃O₄, Ag ve MMT tabakalarının belirlenen bir bileşim oluşturduğunu göstermektedir. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının yüzey

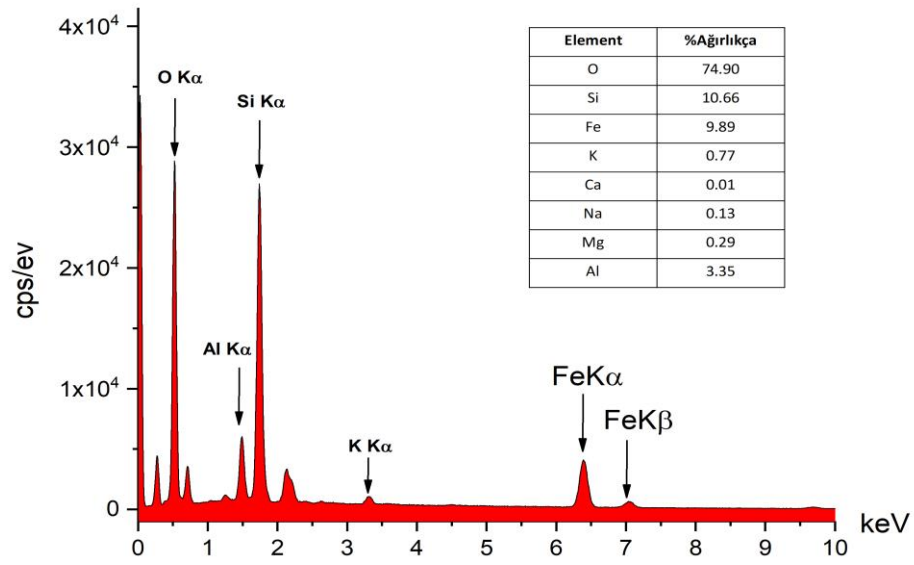
kompozisyonunun doğrulanması amacıyla EDX analiziyle birlikte element haritalaması alındı. Şekil 4.5' te verilen EDX spektrumunda MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığında bulunan Fe ve Ag elementlerinin varlığı kanıtlandı. Ayrıca Fe ve Ag elementlerinin nanoparçacık içerisindeki dağılımı element haritasında net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.6). Sentezlenen nanoparçacık içerisinde %9.36 Fe ve %0.96 Ag bulunmaktadır (Shameli ve ark., 2011; Atarod ve ark., 2015; Rao ve ark., 2018).



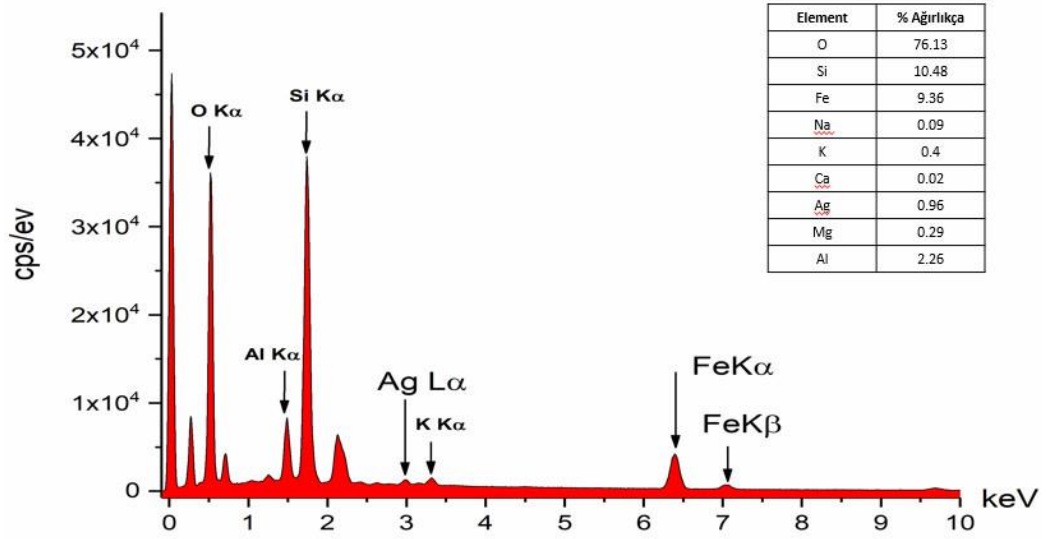
Şekil 4.2. (a) MMT, (b) MMT/Fe₃O₄ ve (c) MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacıklarına ait SEM görüntüleri



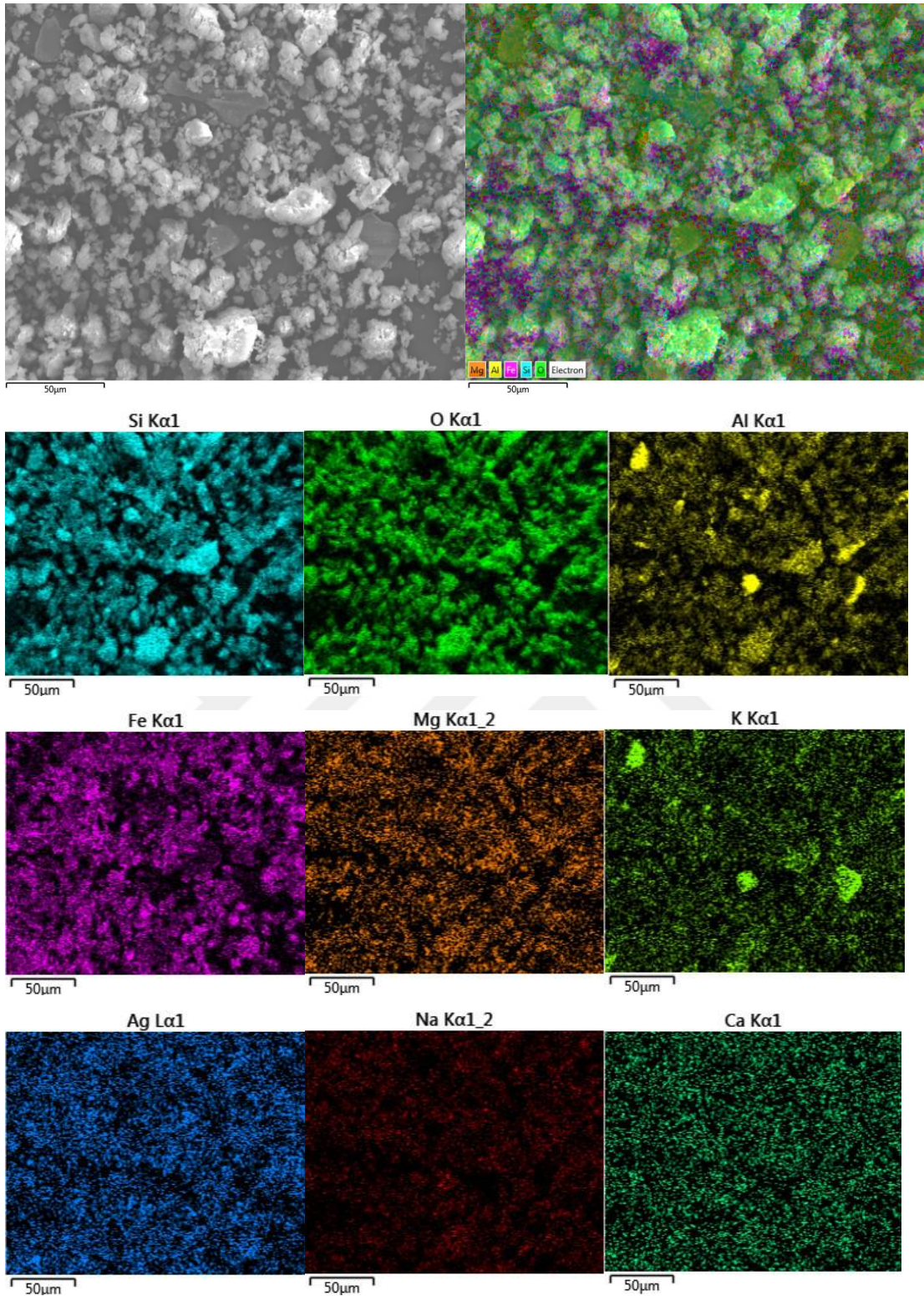
Şekil 4.3. MMT nanoparçacığının EDX spektrumu ve elementlerin ağırlıkça yüzdeleri



Şekil 4.4. MMT/Fe₃O₄ nanoparçacığının EDX spektrumu ve elementlerin ağırlıkça yüzdeleri



Şekil 4.5. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının EDX spektrumu ve elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

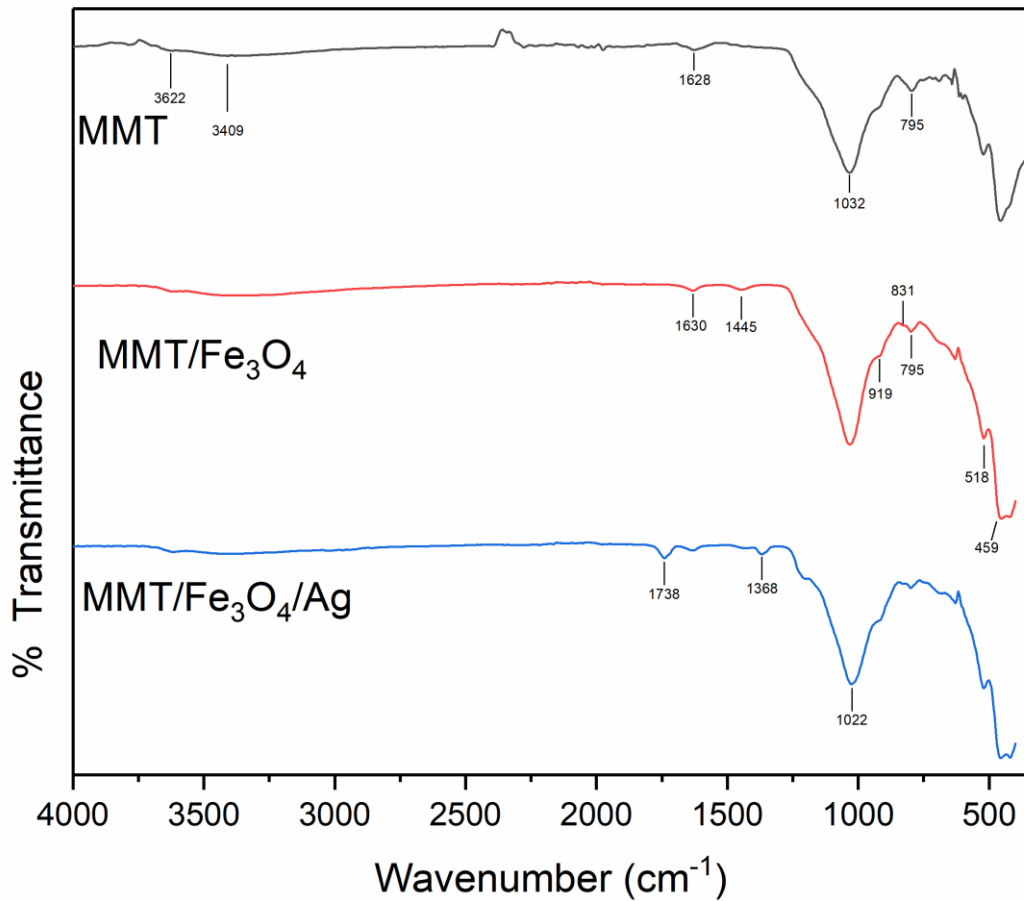


Şekil 4.6. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının element haritalaması

4.1.4. FTIR analizi

MMT, MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag ait FTIR spektrumu Şekil 4.7' de gösterilmektedir. MMT FTIR spektrumunda görülen 3622 cm⁻¹ ve 795 cm⁻¹ de görülen absorpsiyon bantları Al-OH ve Si-O için gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1032 cm⁻¹ deki geniş absorpsiyon bantı Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 919

cm^{-1} , 831 cm^{-1} ve 518 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bantları sırasıyla Al-Al-OH, Al-Mg-OH ve Si-O-Al ait bantlardır. 3409 cm^{-1} de görülen yayvan bant yapıdaki OH gerilmesini ve 1628 cm^{-1} de görülen bant ise kil yapısında bulunan su molekülünü göstermektedir. MMT/ Fe_3O_4 nanoparçacığında 459 cm^{-1} de görülen absorpsiyon bantı Fe-O titreşimleri ile ilgilidir ve yapıdaki Fe varlığını kanıtlamaktadır. 1445 cm^{-1} de görülen bant ise N-H titreşimlerini göstermektedir (Hosseini Nasab ve Safari, 2019). MMT/ Fe_3O_4 /Ag yapısında Ag^+ iyonlarının indirgenmesiyle oluşturulmuş gümüş nanoparçacıklarının FTIR spektrumları 1738 cm^{-1} (C=O gerilmesi), 1368 cm^{-1} (C-H grubu) ve 1022 cm^{-1} (eter bağı) de gösterilmektedir (Sohrabnezhad ve ark., 2016).

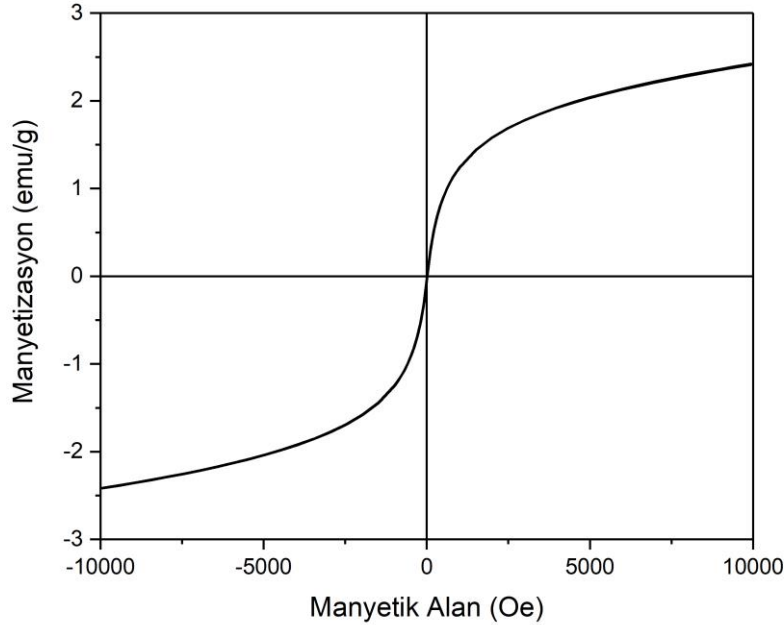


Şekil 4.7. MMT, MMT/ Fe_3O_4 ve MMT/ Fe_3O_4 /Ag nanoparçacığına ait FTIR spektrumları

4.1.5. VSM analizi

MMT/ Fe_3O_4 /Ag nanoparçacığının manyetik özelliği VSM analizi ile belirlendi ve parçacığın manyetik doyuma değeri 2.42 emu/g olarak hesaplandı (Şekil 4.8). Parçacığın süspansiyon ortamından mıknatıs ile kolaylıkla ayrılabilirdiği Şekil 4.11 ve

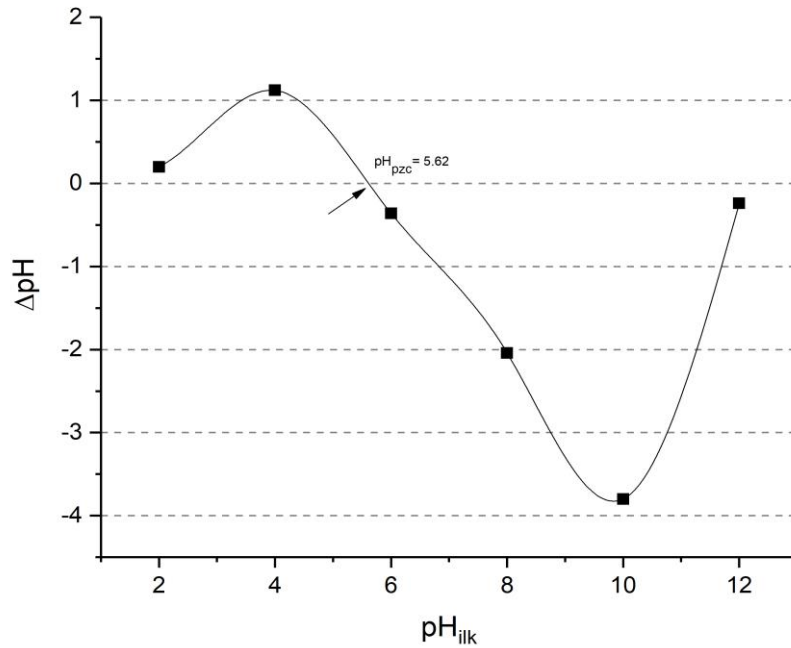
Şekil 4.13' te görülmektedir ve bu durum manyetik özelliğini kanıtlamaktadır. Liu ve ark. (2018), organik boyaların indirgenmesi amacıyla sentezledikleri manyetik olarak yeniden kullanılabilen FePt-Ag nanokatalizörü için benzer sonuçları elde etmişlerdir (Liu ve ark., 2018).



Şekil 4.8. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının VSM eğrisi

4.1.6. Nanoparçacığın pH_{pzc} değerinin belirlenmesi

Sıfır yük noktası veya izoelektrik nokta, nanoparçacıkların yüzeyindeki toplam yükün sıfır (nötr) olduğu çözeltinin pH değeridir (Kulkarni ve ark., 2016). Nanoparçacığın pH_{pzc} değerinin belirlenmesi için kesikli dengeleme yöntemi (batch equilibration technique) kullanıldı. Bu yöntem için altı farklı 25 ml, 0.01 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi hazırlandı ve çözeltilerin pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 ye 0.1 M NaOH ve 0.1 M nitrik asit (HNO₃) kullanılarak ayarlandı. Her bir çözelti içerisine 50 mg parçacık koyuldu ve elde edilen süspansiyonlar 24 saat boyunca 25 °C sıcaklıkta 150 rpm çalkalama hızında karıştırıldı. 24 saat sonunda parçacıklar mıknatis ile süspansiyonların içerisinden ayrıldı ve son pH (pH_{son}) değerleri ölçüldü. İlk pH (pH_{ilk}) değerlerine karşılık ΔpH değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.9). Nanoparçacığın pH_{pzc} değeri 5.62 olarak bulundu. (Stoia ve ark., 2017).



Şekil 4.9. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının sıfır yük noktası

4.2. MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag Nanoparçacıklarının RhB ve MY Boyaları Üzerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Ag' ün RhB ve MY boyları üzerindeki katalitik aktivitesinin değerlendirilmesi amacıyla MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı ile ayrı ayrı indirgenme reaksiyonları gerçekleştirildi.

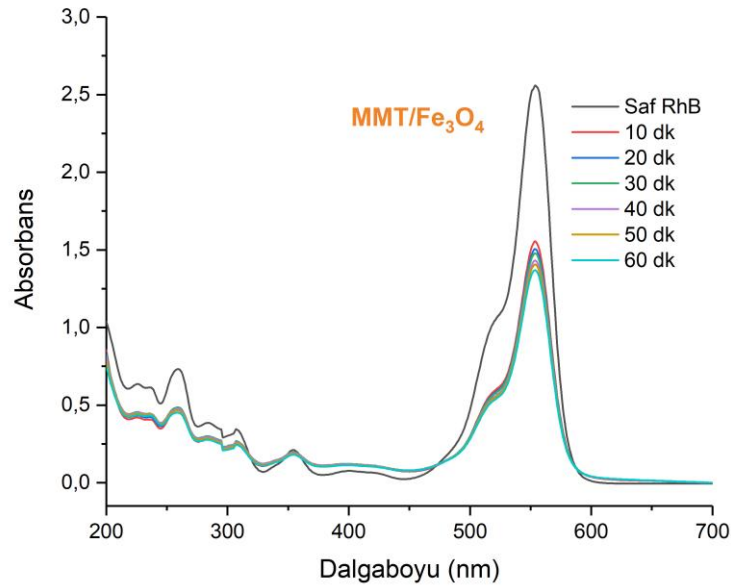
MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının katalitik aktivitesi, Tablo 3.4' te verilen RhB ve MY boyları için pH, boya konsantrasyonu, parçacık miktarı, NaBH₄ miktarı ve parçacığın yeniden kullanılabilirliği parametreleri ayrı ayrı incelendi ve değerlendirildi.

4.2.1. RhB ve MY Boyalarının Katalitik İndirgenmesi

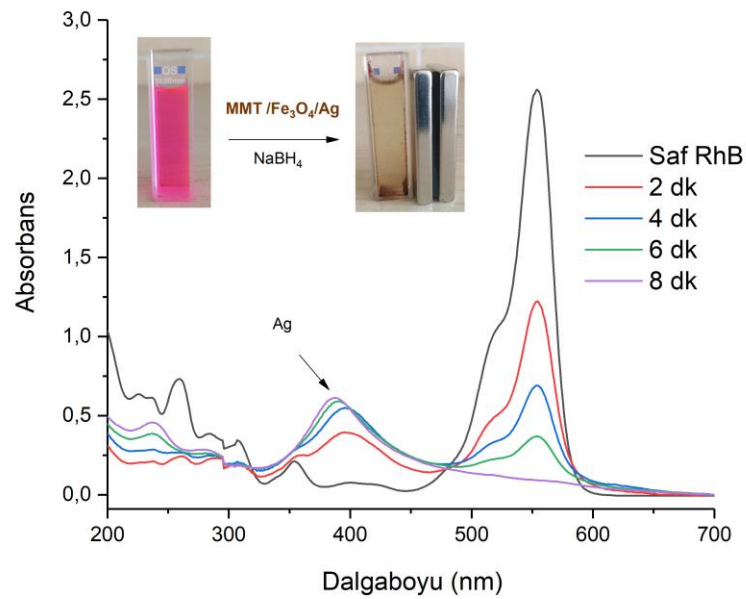
RhB ve MY boylarının bozundurma deneyleri, MMT/Fe₃O₄ ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacıklarının kullanılması ile indirgeyici olarak NaBH₄ varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Ag' ün katalitik aktivitesinin gösterilmesi açısından deneyler hem MMT/Fe₃O₄ hem de MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı ile ayrı ayrı gerçekleştirildi. RhB ve MY boylarının katalitik indirgenmeleri UV-Vis kullanılarak 200-700 nm aralığındaki dalga boylarında zamana bağlı UV-Vis absorpsiyon spektralarının kaydedilmesi ile görüntüldü.

RhB boyasının karakteristik absorpsiyon piki 554 nm' de gözlemlenmiştir. Şekil 4.10 MMT/Fe₃O₄ ile RhB boyasının katalitik indirgenmesini UV-Vis' de göstermektedir. İndirgenme reaksiyonu başlatıldığında zamana bağlı olarak 554 nm'

deki pik yoğunluğu azalmaktadır. Fakat RhB boyasının MMT/Fe₃O₄ ile gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonunun 60 dakika geçmesine rağmen sadece %46 oranında gerçekleştiği görülmektedir. MMT/Fe₃O₄ parçacığına Ag eklendikten sonra aynı koşullar altında reaksiyon hızında ciddi bir azalma meydana geldi ve %100 bozunma süresi 8 dakika içerisinde gerçekleşti (Şekil 4.11). Şekil 4.11’ den görüldüğü gibi reaksiyon tamamen gerçekleşip RhB boyasının rengi giderildi, 554 nm’ deki pik yoğunluğu sıfırlandı ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı süspansiyon içerisinde mıknatıs ile kolaylıkla ayrıldı. Ayrıca, parçacık içerisindeki Ag’ ün varlığı Şekil 4.11’ de gösterilen UV-Vis’ de 400 nm civarında görüntüldü. Bu grafiklerden elde edilen sonuçlara göre, MMT/Fe₃O₄ parçacığına Ag ilavesinden sonra MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı yüksek katalitik aktivite gösterdi. Bu çalışmada kullanılan parçacığa benzer parçacıklar ile yapılan çalışmalarda Kurtan ve ark. (2015) Fe₃O₄/Tween20/Ag nanokatalizörü ile RhB boyasını 13 dakikada bozundururken, Zhang ve ark. (2010) Fe₃O₄/Ag kompoziti ile 22 dakikada bozundurmuştur (Zhang ve ark., 2010; Kurtan ve ark., 2015).

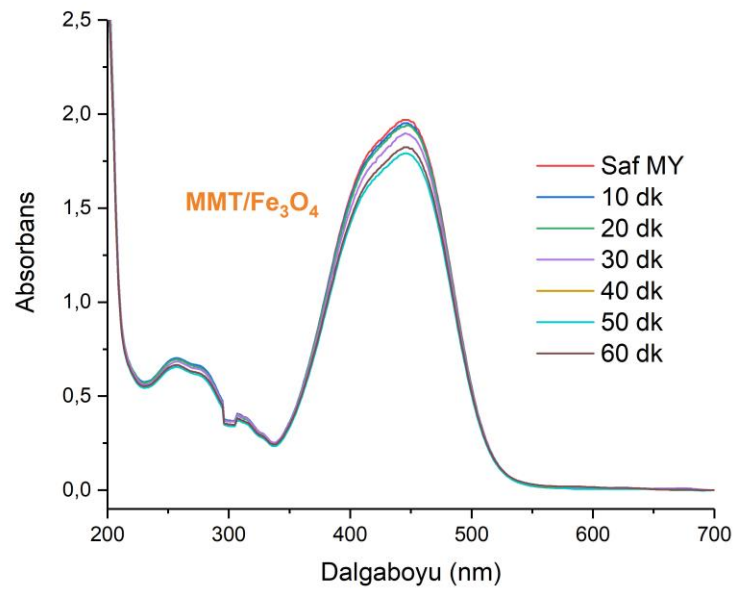


Şekil 4.10. Oda sıcaklığında MMT/Fe₃O₄ ile RhB boyasının katalitik indirgenmesinde zamana bağlı UV-Vis spektrumu (deney koşulları; pH=5, 12 mg/L RhB, 1.51 g/L MMT/Fe₃O₄ ve 0.30 ml NaBH₄)

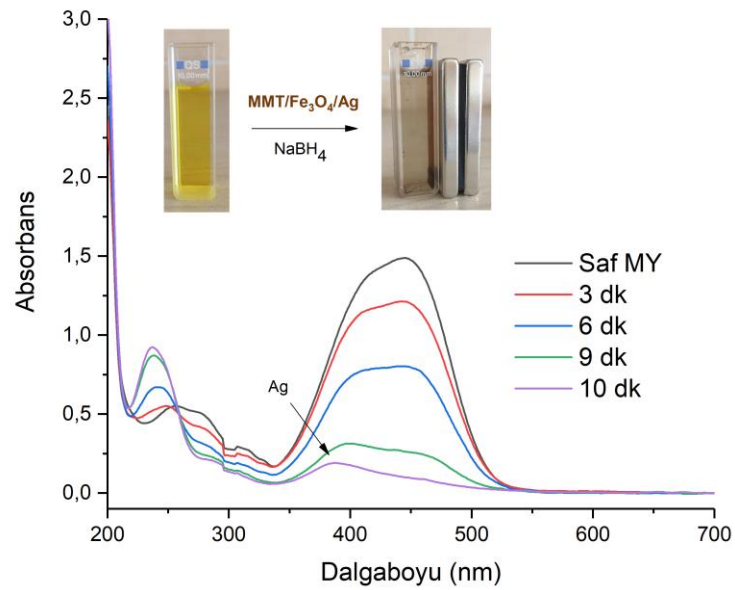


Şekil 4.11. Oda sıcaklığında MMT/Fe₃O₄/Ag ile RhB boyasının katalitik indirgenmesinde zamana bağlı UV-Vis spektrumu (deney koşulları; pH=5, 12 mg/L RhB, 1.51 g/L MMT/Fe₃O₄/Ag ve 0.30 ml NaBH₄)

MY boyasının karakteristik absorpsiyon piki 444 nm’ de gözlemlenmiştir (Tawarah ve Abu-Shamleh, 1991). Şekil 4.12 MY boyasının MMT/Fe₃O₄ ile indirgenmesini, Şekil 4.13 ise MMT/Fe₃O₄/Ag ile indirgenmesini UV-Vis’ de göstermektedir. Şekil 4.12’ de görüldüğü gibi 60 dakika içerisinde MMT/Fe₃O₄ parçacığı MY boyasını %10 oranında bozundurunken, Şekil 4.13’ de gösterilen grafikte MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı ise 10 dakikada %100 oranında bozundurmıştır. NaBH₄ varlığında MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı ile MY boyasının rengi tamamen giderildi, 444 nm’ deki pik yoğunluğu 10 dakikada sifira indi ve parçacık süspansiyon içerisinde mıknatıs ile kolaylıkla uzaklaştırıldı (Şekil 4.13). Ayrıca parçacık içerisindeki Ag’ ün varlığı 400 nm civarında görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, MMT/Fe₃O₄ parçacığına Ag ilavesinden sonra parçacığın katalitik aktivitesi ciddi bir şekilde arttı ve reaksiyon süresini azaldı. MY boyası ile ilgili NaBH₄ varlığında herhangi bir indirgeme reaksiyonu literatürde mevcut olmadığı için reaksiyon süresi ile ilgili bir karşılaştırma yapılamamıştır.



Şekil 4.12. Oda sıcaklığında MMT/Fe₃O₄ ile MY boyasının katalitik indirgenmesinde zamana bağlı UV-Vis spektrumu (deney koşulları; pH=7, 13.5 mg/L MY, 2.22 g/L MMT/Fe₃O₄ ve 0.375 ml NaBH₄)



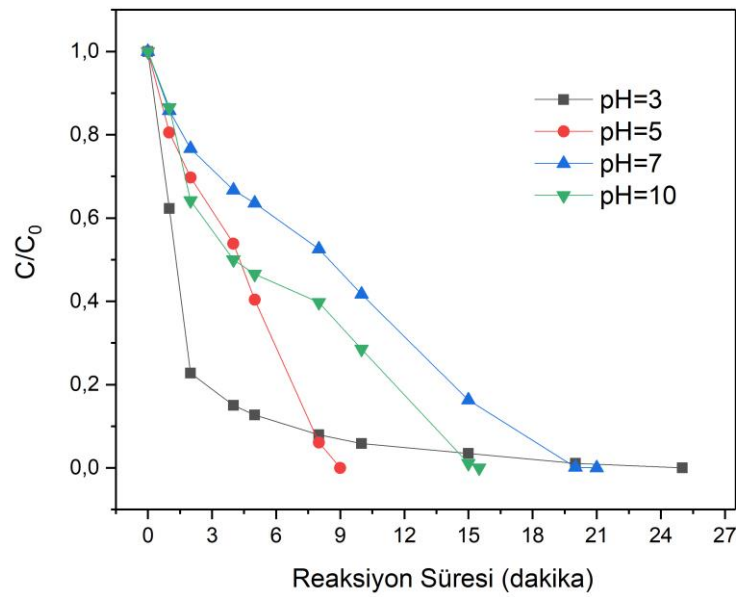
Şekil 4.13. Oda sıcaklığında MMT/Fe₃O₄/Ag ile MY boyasının katalitik indirgenmesinde zamana bağlı UV-Vis spektrumu (deney koşulları; pH=7, 13.5 mg/L MY, 2.22 g/L MMT/Fe₃O₄/Ag ve 0.375 ml NaBH₄)

Her iki boya için de MMT/Fe₃O₄ parçacığına Ag katkısı ile parçacık performansındaki yükseliş, yukarıdaki elde edilen grafikler ile bariz bir şekilde ispatlanmaktadır. Bu nedenle pH, parçacık miktarı ve boya konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin incelenmesi MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı ile gerçekleştirilmiştir.

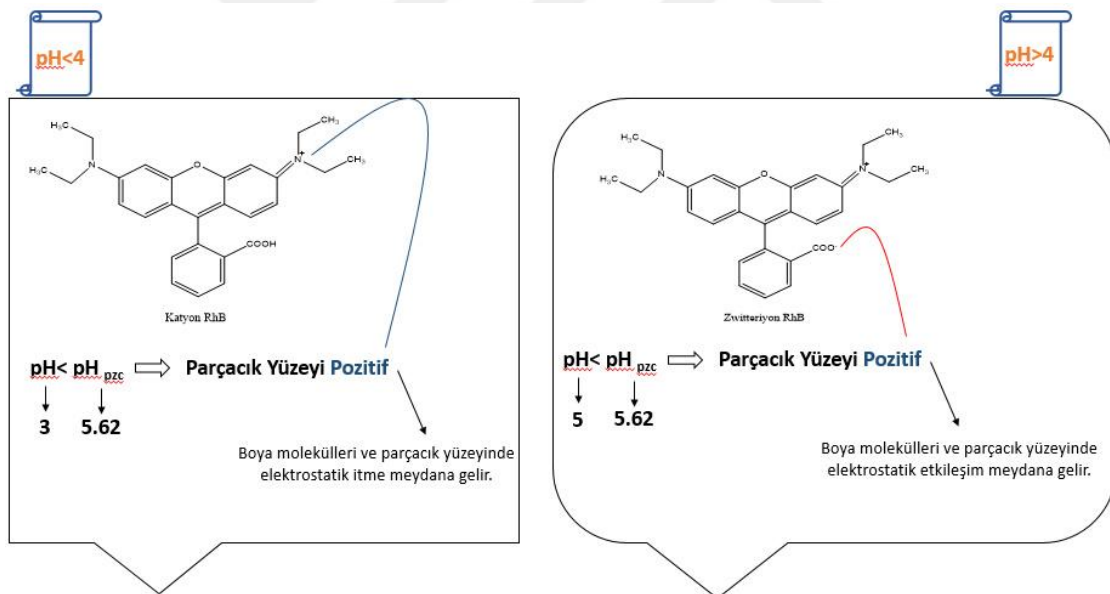
4.2.2. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine pH etkisi

RhB boyasının bozunma süresini etkileyen en önemli faktörlerden birisi çözeltili pH değeridir. Bu durum, nanoparçacık içerisinde bulunan metal iyonları ve fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.14' de verilen grafikte RhB boyasının bozunması için 4 farklı pH (3, 5, 7, 10) değeri incelendi ve boya pH ayarlama işlemleri 0.1 M NaOH ve 0.1 M HNO₃ ile yapıldı. Elde edilen veriler göstermektedir ki; RhB boyasının %100 bozundurulması pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=10 değerlerinde sırası ile 25 dakika, 9 dakika, 21 dakika ve 15.5 dakika olarak kaydedildi. Bu pH değerlerinden elde edilmiş kinetik hız sabiti değerleri pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=10 için sırasıyla 0.1986, 0.3454, 0.2676 ve 0.2690 dakika⁻¹ olarak Bölüm 4.3' te anlatıldığı gibi hesaplandı. RhB boyasının bozunma hızına ilişkin farklı pH değerlerinden elde edilmiş kinetik hız sabiti değerleri Şekil 4.29' da verildi. Güçlü asidik ve bazik ortamlarda boya giderim hızı pH=5 ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görüldü ve RhB boyasının tamamen bozundurulması için gerekli minimum süre bu pH değerinde elde edildi. Bu durum nanoparçacığın yüzey yükü yani pH_{pzc} değeri ve RhB boyasının farklı pH değerlerindeki oluşturduğu formları ile açıklanabilir.

RhB, su içerisinde farklı kimyasal formlara sahiptir ve bu kimyasal formlar çözeltili pH değerinden etkilenmektedir. pH<4 iken RhB pozitif yüklü katyonik formuna ve pH>4 iken RhB yüksüz zwitteriyonik (hem negatif hem pozitif yüklü nötr molekül) formuna sahiptir (Şekil 3.1) (Wang ve Chu, 2011). MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının pH_{pzc} değeri 5.62 olarak hesaplandı (Şekil 4.9) ve parçacık yüzeyi bu pH değerinin altında pozitif (pH< pH_{pzc}), üstünde ise (pH> pH_{pzc}) negatif yüklü olacaktır (Üner ve ark., 2017). pH> pH_{pzc} olduğu zaman katyonik türler bozundurulurken, pH< pH_{pzc} iken anyonik türler bozundurulacaktır (Tripathi ve ark., 2013). Bu yüzden, parçacık yüzeyi 5.62' den düşük pH değerlerinde pozitif yüklenecek ve bununla beraber RhB boyası da pH=4'ün altında pozitif yüklenecektir. Bu durum, nanoparçacık ve boya molekülleri arasında elektrostatik bir itmeye neden olacaktır. Fakat, RhB boyası pH değeri 5 iken yapıda bulunan karboksilik (COO⁻) anyonlarının varlığından dolayı pozitif yüklenmiş MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacık yüzeyi ile elektrostatik etkileşime girerek bozunma süresini en aza indirmiştir. RhB boya pH (7 ve 10) değerinin artması ile birlikte parçacık yüzeyi üzerindeki pozitif yük azalarak yüzey negatif yüklenmiş ve RhB boyasının zwitteriyonik formunda bulunan COO⁻ anyonları ile elektrostatik itme meydana gelmesi sonucu bozundurma süresini arttırmaktadır (Şekil 4.15). Bu nedenle bu çalışma için optimum pH değeri 5 olarak seçildi.



Şekil 4.14. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine pH etkisi (deney koşulları; 1.51 g/L MMT/ Fe₃O₄/Ag, 12 mg/L RhB ve 0.30 ml NaBH₄)

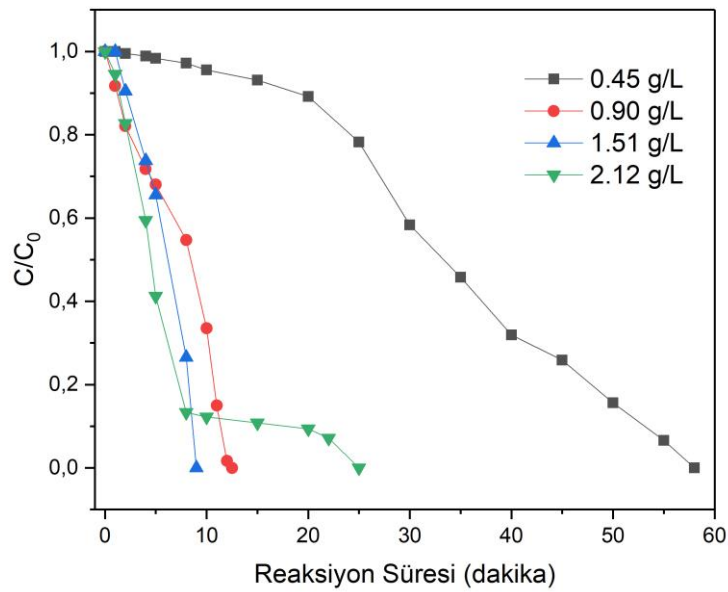


Şekil 4.15. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine pH etkisinin şematik olarak açıklanması

4.2.3. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine parçacık miktarının etkisi

Şekil 4.16, RhB boyasının bozunması üzerinde parçacık miktarının etkisi göstermektedir. Kullanılan parçacık miktarı 0.45-2.12 g/L aralığında seçilmiştir. 1.51 g/L parçacık miktarına kadar RhB bozunma reaksiyonu süresinde ciddi bir azalma gözlemlenirken 2.12 g/L parçacık miktarı kullanıldığında reaksiyon süresinde bir artış

gözlemlendi. Parçacık miktarındaki artış ve reaksiyon süresindeki azalışın sebebi, MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacık miktarının artışı ile daha fazla katalitik aktif alan ve RhB molekülleri için reaktif yüzey artışının bir sonucudur. Böylelikle bozundurulmak istenen RhB boya moleküllerine hidrojen ve elektron transferi hızlanmaktadır (Li ve ark., 2019). Fakat, parçacık miktarının 1.51 g/L üzerine çıkması ile yüzey alanının azalmasının sonucu olarak parçacıklar arasında bir kümelenme meydana gelmesinden dolayı 2.12 g/L parçacık miktarı, boya bozunması üzerinde yavaşlatıcı bir etkiye sahip olmuştur. Benzer sonuçları Basavegowda ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada RhB için gözlemlemişlerdir (Basavegowda ve ark., 2017). Bu çalışma için seçilen optimum parçacık miktarı 1.51 g/L olarak belirlendi.

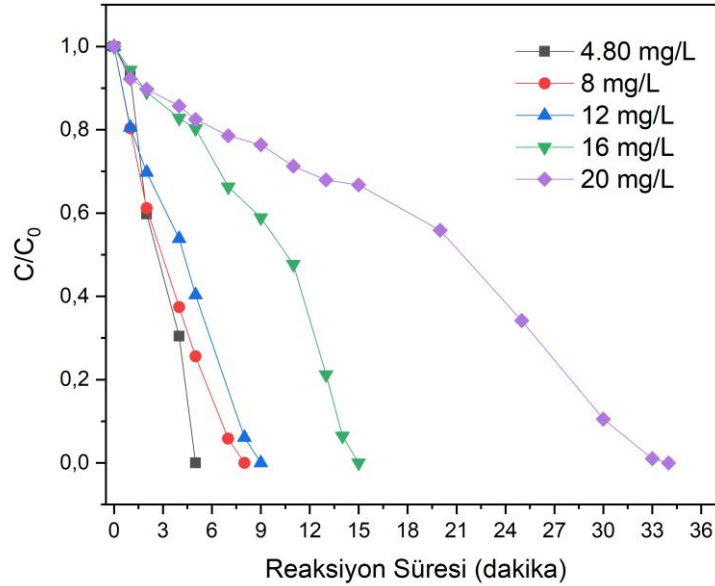


Şekil 4.16. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine parçacık miktarının etkisi (deney koşulları; pH=5, 12 mg/L RhB ve 0.30 ml NaBH₄)

4.2.4. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine boya konsantrasyonunun etkisi

Şekil 4.17, RhB boyasının bozunması üzerinde RhB konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. 4.80-20 mg/L arasındaki RhB konsantrasyon değerleri ile RhB boyasının giderimi için gerekli reaksiyon süreleri incelendi. Grafiğe bakıldığında 20 mg/L boya 34 dakikada %100 bozundurulurken, 4.80 mg/L, 8 mg/L, 12 mg/L ve 16 mg/L boya sırası ile 5, 8, 9 ve 15 dakikada bozunduruldu. Reaksiyonlar sırasında NaBH₄ konsantrasyonu sabit tutuldu. Konsantrasyon değeri arttıkça reaksiyon süresinde bir artış gözlemlendi. 12 mg/L boya ile 8 mg/L boyanın bozundurulma süreleri birbirine

yakın çıktığından dolayı bu çalışma için seçilen optimum RhB konsantrasyonu 12 mg/L olarak seçildi.

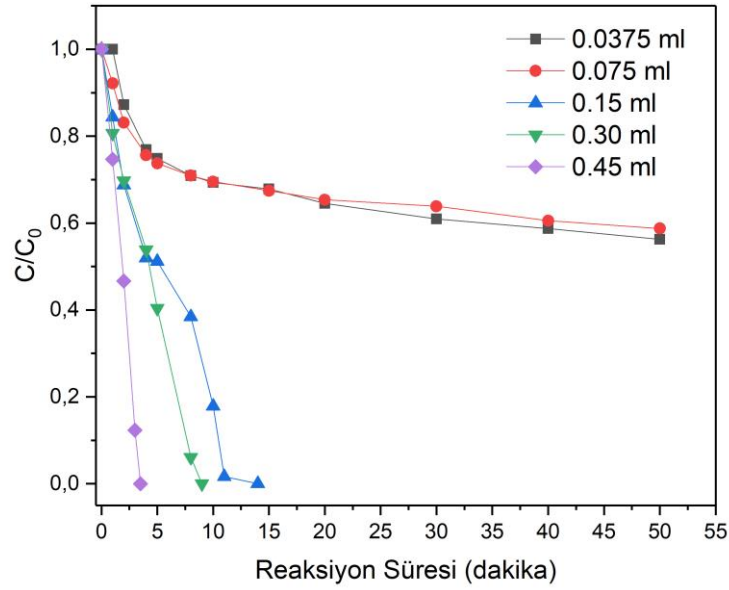


Şekil 4.17. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine boya konsantrasyonunun etkisi (deney koşulları; 1.51 g/L MMT/ Fe₃O₄/Ag, pH=5 ve 0.30 ml NaBH₄)

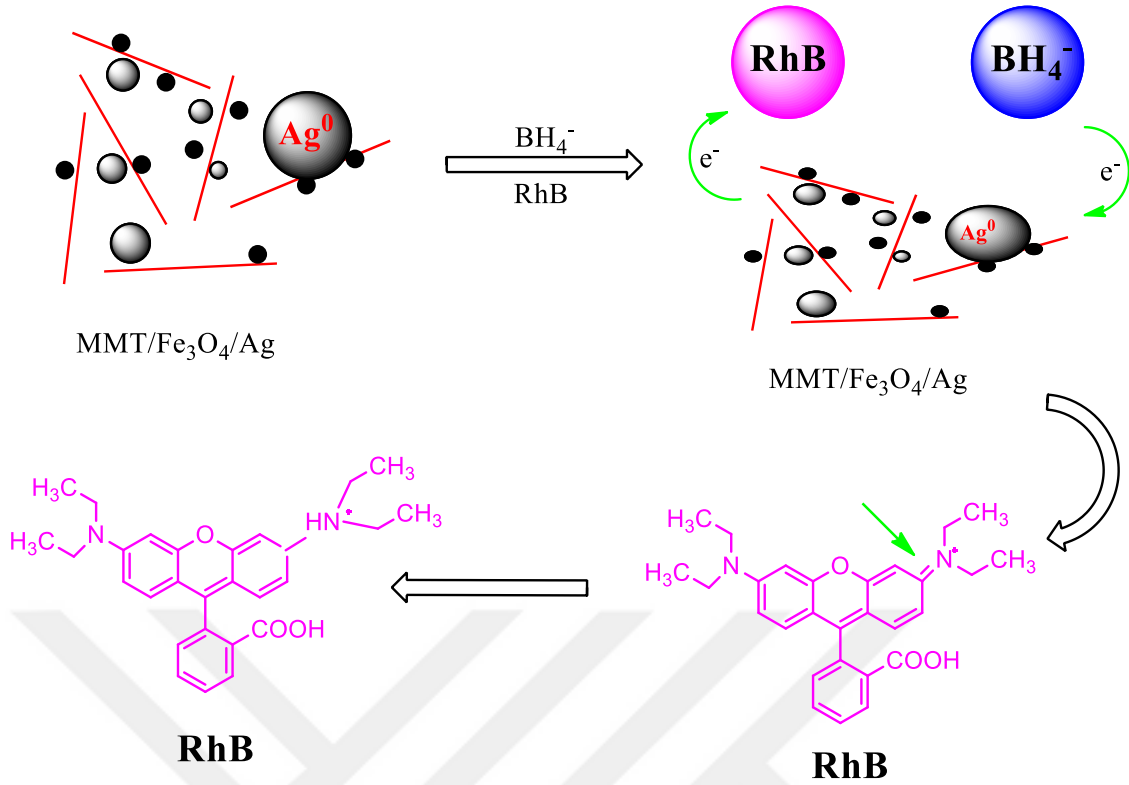
4.2.5. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine NaBH₄ miktarının etkisi

Şekil 4.18, RhB boyasının bozunması üzerinde NaBH₄ miktarının etkisini göstermektedir. Grafikten açık bir şekilde görüldüğü gibi NaBH₄ miktarındaki artışla beraber reaksiyon hızı da artmaktadır. 0.0375 ml ve 0.075 ml NaBH₄ kullanımında 50 dakika geçmesine rağmen reaksiyonun yalnızca %45 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Fakat 0.15 ml, 0.30 ml ve 0.45 ml NaBH₄ kullanıldığı zaman reaksiyon %100 oranında gerçekleşmiş olup reaksiyon süreleri sırası ile 14 dakika, 9 dakika ve 3.5 dakika olarak kaydedildi ve optimum NaBH₄ miktarı 0.30 ml olarak seçildi. Bu artışın reaksiyon hızına etkisi şu şekilde açıklanabilir; indirgeyici olarak kullanılan NaBH₄ iyonlaşması ile oluşturulan BH₄⁻ iyonları, RhB molekülleriyle birlikte MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacık içerisine yayılır. Bu yayılan BH₄⁻ iyonları, Ag yüzeyi üzerinde bağlanmış hidrojen üretir. RhB molekülleri Ag yüzeyi üzerine ulaşır ve elektrostatik etkileşimlerden dolayı (Ag yüzeyi üzerindeki negatif yük ve pozitif yüklü RhB molekülleri) buraya hızlı bir şekilde bağlanır. Hidrojen, elektron taşıyıcı olarak davranan nanoparçacık aracılığıyla RhB molekülleri ile etkileşimde bulunur ve RhB molekülleri bozundurulur. Ayrıca, BH₄⁻ iyonları nükleofilik iken RhB molekülleri ise

metal nanoparçacıklara nazaran elektrofilitir. Katalitik bozunma reaksiyonu sırasında RhB molekülleri, BH_4^- iyonlarından metal nano parçacıklar vasıtasıyla elektron yakalarlar. Böylelikle, metal nano parçacıklar, $NaBH_4$ varlığında RhB boyasının bozunmasında elektron aktarıcı merkez olarak rol oynar (Şekil 4.19) (Naseem ve ark., 2019).



Şekil 4.18. MMT/ Fe_3O_4 /Ag nanoparçacığı kullanılarak RhB boyası giderimine $NaBH_4$ miktarının etkisi (deney koşulları; 1.51 g/L MMT/ Fe_3O_4 /Ag, 12 mg/L RhB ve pH=5)

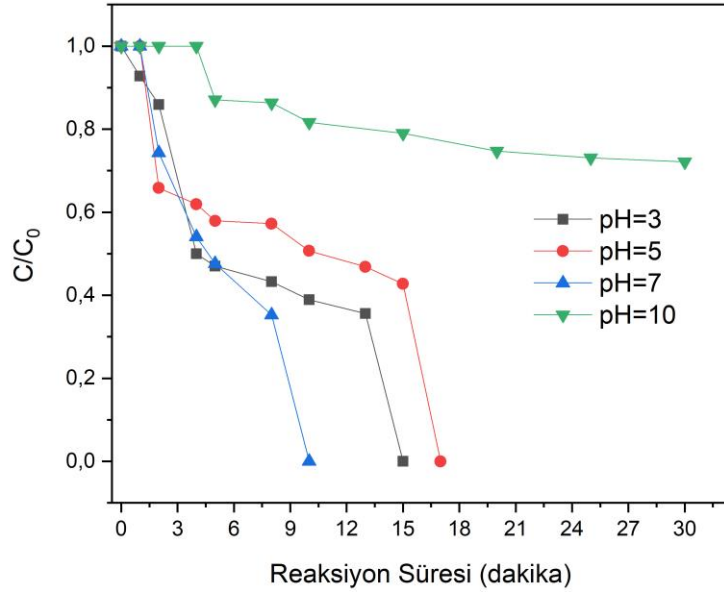


Şekil 4.19. RhB boyasının NaBH₄ varlığında MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak elde edilen bozunma mekanizması

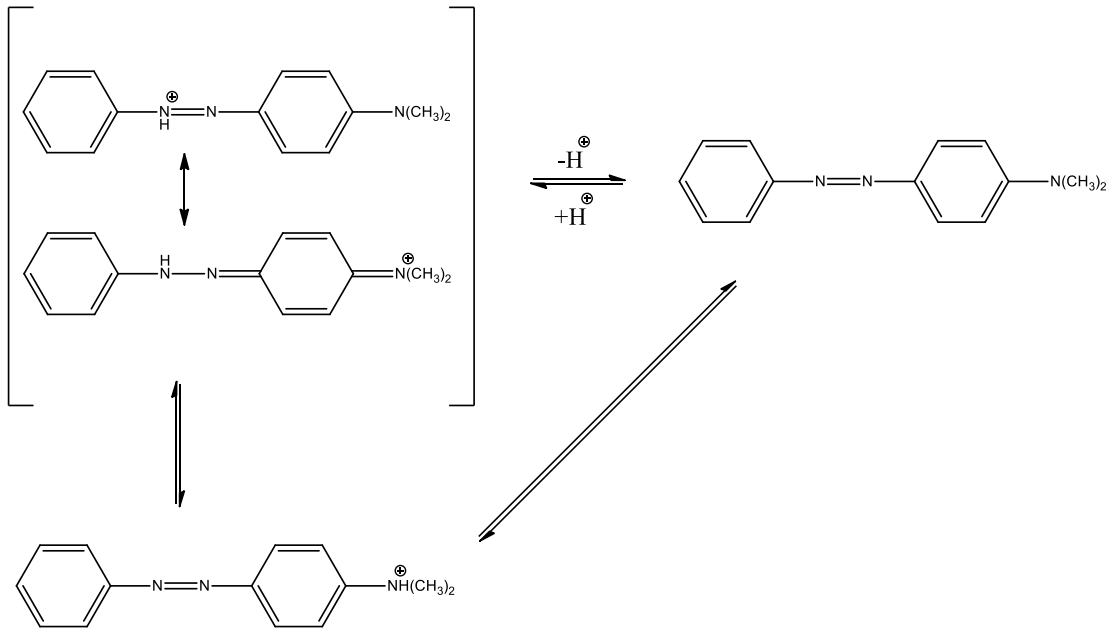
4.2.6. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine pH etkisi

Şekil 4.20' de verilen grafikte MY boyasının bozunması için 4 farklı pH (3, 5, 7 ve 10) değeri incelendi ve boya pH ayarlama işlemleri 0.1 M NaOH ve 0.1 M HNO₃ ile yapıldı. MY boyası üç farklı pH değerinde %100 bozunma gösterirken pH=10' da %27.87 bozunma gösterdi. pH=3' de %100 bozunma için geçen süre 15 dakika iken pH=5' de %100 bozunma 17 dakika olarak kaydedildi. pH=7' de %100 bozunma için kaydedilen süre ise 10 dakikadır. Ayrıca, pH=10' da %100 bozunma gerçekleşmeyip 30 dakikada %27.87 bozunma gerçekleşti. Bu pH değerlerinden elde edilmiş kinetik hız sabiti değerleri pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=10 için sırasıyla 0.0836, 0.0509, 0.1412 ve 0.0122 dakika⁻¹ olarak Bölüm 4.3' te anlatıldığı gibi hesaplandı. MY boyasının bozunma hızına ilişkin farklı pH değerlerinden elde edilmiş kinetik hız sabiti değerleri Şekil 4.29' da verilmiştir. Asidik ortamda yani pH değerinin düşmesiyle beraber MY boyası tek-protonlu azonyum-amonyum tautomer formuna dönüşmektedir ve pH < p*H*_{pzc} durumunda da parçacık pozitif yüklü olacaktır (Şekil 4.21) (Tawarah ve Abu-Shamleh, 1991; Kharchenko ve Moskaeva, 2016). Pozitif yüklü parçacık ve tek-protonlu boya molekülleri arasındaki elektrostatik itme nedeniyle bozunma süresi artacaktır. pH > p*H*_{pzc} durumunda parçacık negatif yüklenecektir ve bazik ortamda OH⁻ iyonlarının sayısının

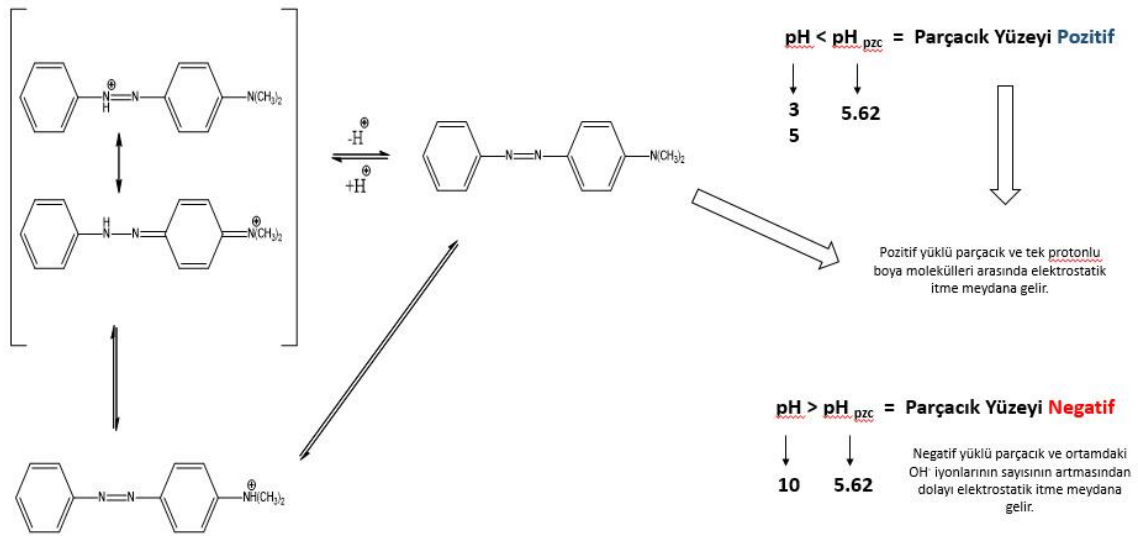
artmasından dolayı elektrostatik itme meydana gelecektir (Şekil 4.22). Fakat, nötr ortamda yani pH değeri 7 iken boya molekülleri hem artı hem de eksi yükleri barındırdığından negatif yüklü parçacık ile boya molekülleri yüzeyindeki artı yükler arasında bir elektrostatik çekim meydana gelecek ve böylelikle bozunma süresi en aza indirgenecektir. Bu nedenle MY boyasının optimum bozunma pH değeri 7 olarak seçildi



Şekil 4.20. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine pH etkisi (deney koşulları; 2.22 g/L MMT/ Fe₃O₄/Ag, 13.5 mg/L MY ve 0.375 ml NaBH₄)



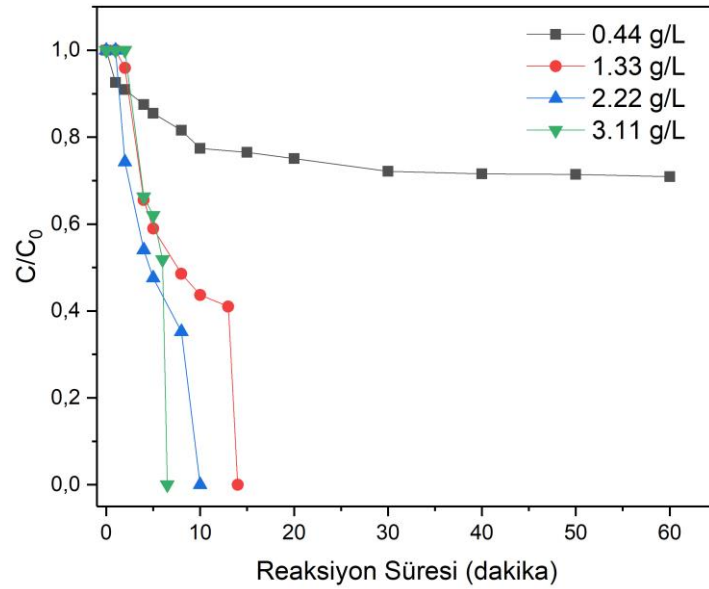
Şekil 4.21. MY boyasının sulu çözelti içerisinde iyonizasyonu



Şekil 4.22. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine pH etkisinin şematik olarak açıklanması

4.2.7. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine parçacık miktarının etkisi

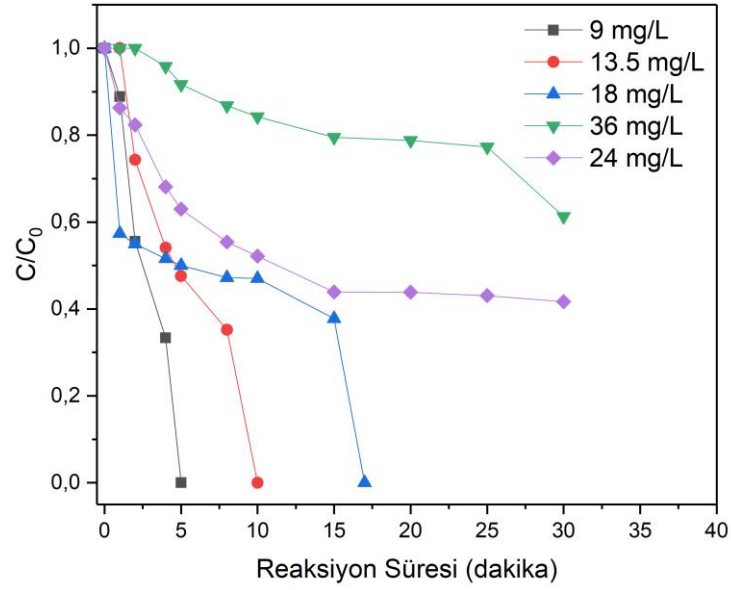
Şekil 4.23, MY boyasının bozunması üzerinde parçacık miktarının etkisi göstermektedir. Kullanılan parçacık miktarı 0.44 g/L-3.11 g/L aralığında seçildi. 0.44 g/L parçacık kullanıldığında 60 dakika geçmesine rağmen MY boyasının bozunma reaksiyonunun yalnızca %29.13 oranında tamamlandığı ve boyanın %70.87' sinin bozunmadığı görülmektedir. Parçacık miktarının boya bozunması için yeterli olmamasının sebebi, MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının yeterli yüzey aktif alanına sahip olmamasından kaynaklanmaktadır. 1.33 g/L, 2.22 g/L ve 3.11 g/L parçacık kullanıldığında bozunma süreleri sırasıyla 14 dakika, 10 dakika ve 6.5 dakika olarak ölçüldü. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacık miktarı arttırıldıkça aktif alanların sayısındaki artıştan kaynaklı reaksiyon süresinin azaldığı ve reaksiyonun %100 oranında gerçekleştiği sonucu grafikten çıkarılmaktadır. Çalışma kapsamında 2.22 g/L MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı optimum miktar olarak seçildi.



Şekil 4.23. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine parçacık miktarının etkisi (deney koşulları; pH=7, 13.5 mg/L MY ve 0.375 ml NaBH₄)

4.2.8. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine boya konsantrasyonunun etkisi

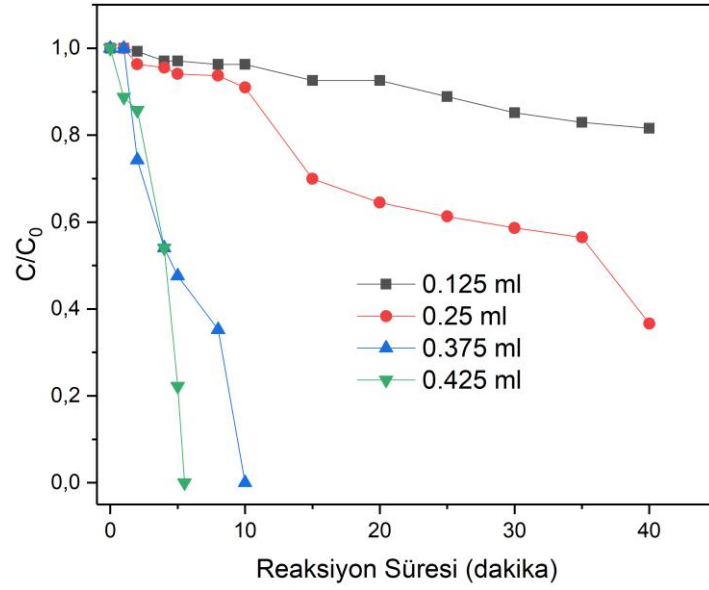
Şekil 4.24, MY boyasının bozunması üzerinde MY konsantrasyonunun etkisini göstermektedir. 9-36 mg/L arasındaki konsantrasyon değerleri ile MY boyasının giderimi için gerekli reaksiyon süreleri incelenmiştir. Grafikten görüldüğü gibi MY konsantrasyonu arttıkça reaksiyon süresi artmakta ve MY boyasının giderim yüzdesi azalmaktadır. Reaksiyon 30 dakika ilerlemesine rağmen 24 mg/L MY %61 oranında bozundurulurken, 36 mg/L MY ise %41 oranında bozunduruldu. Çünkü boya konsantrasyonunun artmasıyla MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının aktivitesi etkilenmekte ve adsorpsiyon alanları sınırlanmaktadır. Reaksiyon ortamındaki fazla MY moleküllerinin varlığından dolayı parçacık verimi azalmaktadır. Bununla birlikte 9 mg/L MY 5 dakika, 13.5 mg/L MY 10 dakika ve 18 mg/L MY 17 dakikada %100 oranında bozunduruldu ve çalışma için optimum boya konsantrasyonu olarak 13.5 mg/L MY seçildi.



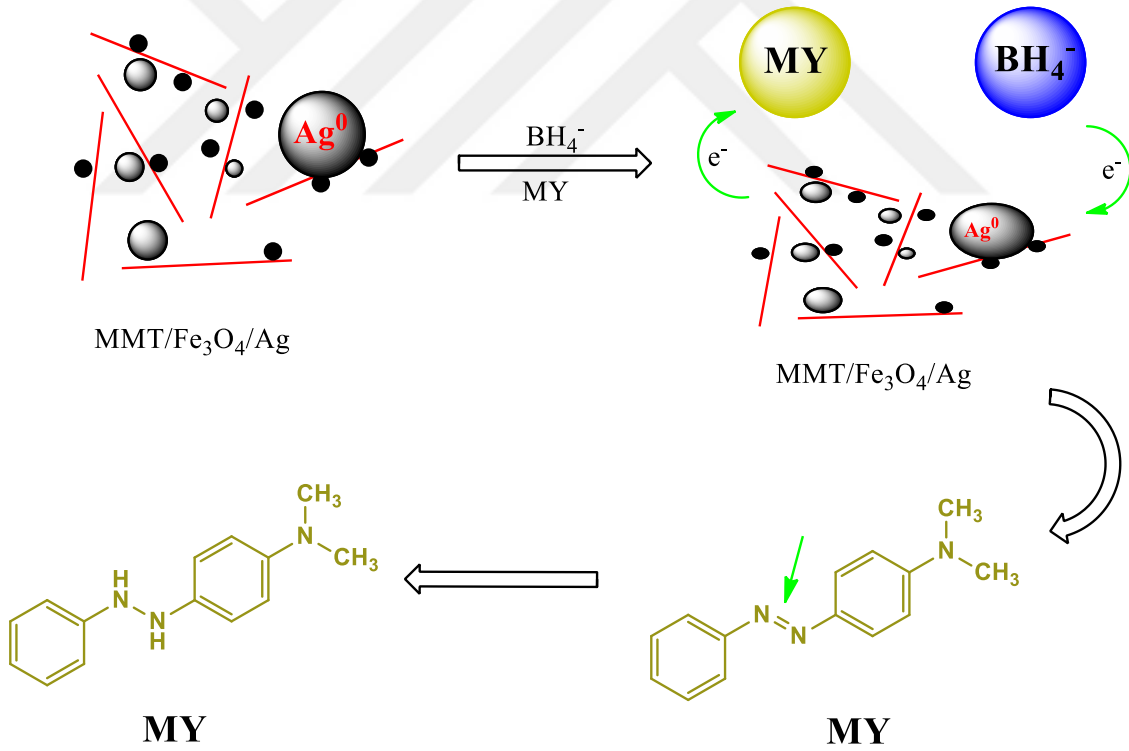
Şekil 4.24. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine boya konsantrasyonunun etkisi (deney koşulları; pH=7, 2.22 g/L MMT/ Fe₃O₄/Ag ve 0.375 ml NaBH₄)

4.2.9. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine NaBH₄ miktarının etkisi

Şekil 4.25, MY boyasının bozunması üzerinde NaBH₄ miktarının etkisini göstermektedir. Grafikten görüldüğü gibi NaBH₄ miktarındaki artışla beraber reaksiyon süresi kısalmakta ve daha hızlı bozunma gerçekleşmektedir. 0.125 ml NaBH₄ MY boyasını 40 dakikada %18 bozundurrken, 0.25 ml NaBH₄ ise %63 bozunduruldu. 0.375 ml ve 0.425 ml NaBH₄ kullanılması ile reaksiyon %100 gerçekleşmiş ve bozunma süreleri sırasıyla 10 dakika ve 5.5 dakika olarak ölçüldü. NaBH₄ miktarının artması ile daha fazla reaktif hidrojenler ve elektronların oluşturulması sayesinde MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı aracılığıyla boya moleküllerine daha kolay hidrojen ve elektron transferinin gerçekleşmesi, reaksiyon süresini kısaltmaktadır (Şekil 4.26). Bu çalışmada seçilen optimum NaBH₄ miktarı 0.375 ml olarak belirlendi.



Şekil 4.25. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak MY boyası giderimine NaBH₄ miktarının etkisi (deney koşulları; pH=7, 2.22 g/L MMT/ Fe₃O₄/Ag ve 13.5 mg/L MY)

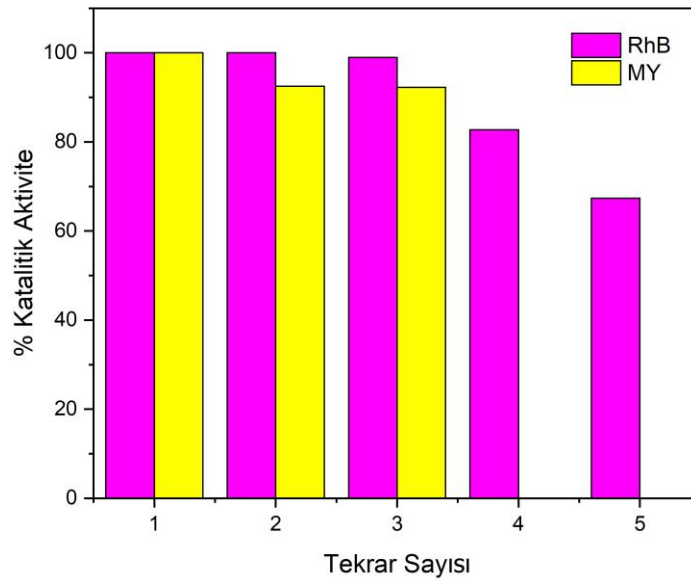


Şekil 4.26. MY boyasının NaBH₄ varlığında MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı kullanılarak elde edilen bozunma mekanizması

4.2.10. Parçacığın yeniden kullanılabilirliği

Parçacık boyaların bozundurulması için ilk katalitik reaksiyonun tamamlanmasının ardından, süspansiyon ortamından mıknatıs ile ayrıldı, etil alkol ile

yıkayıp etüvde 65 °C de 2 saat kurutulduktan sonra yeniden kullanıldı. Bu işlem, RhB boyası için 5 kez tekrarlandı ve MY boyası için ise 3 kez tekrarlandı (Şekil 4.27). Şekil 4.27’ den görüldüğü gibi parçacık RhB boyası için ilk üç tekrar kullanımında %100’ lük bir performans sergiledi ve 5. tekrarın sonunda parçacığın katalitik aktivitesi %67 seviyesine düştü. Bu bağlamda, parçacık RhB için katalitik aktivitesinde ciddi bir kayıp olmadan 5 kez değerlendirilebilir. MY boyası için, parçacık 3 tekrarın sonunda %92 oranında boyayı bozundurdu ve ardından katalitik aktivitesini yitirdi.



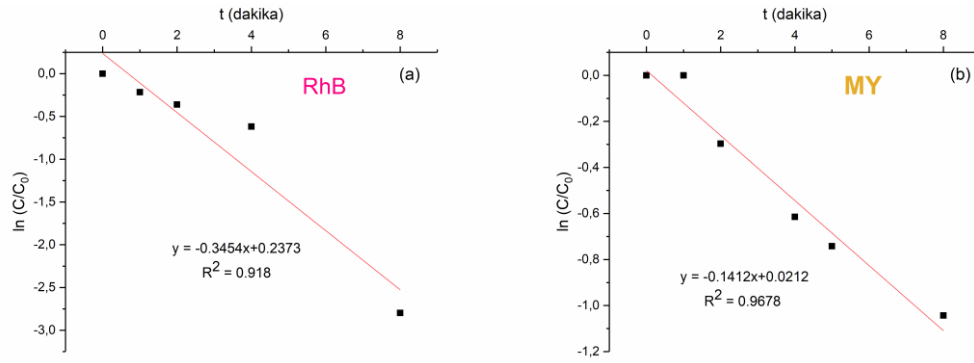
Şekil 4.27. MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının NaBH₄ varlığında RhB ve MY boyaalarının bozundurulması için geri kazanımı

4.3. Reaksiyon Hız Sabitinin Hesaplanması

NaBH₄ konsantrasyonu (0.01 M) boya konsantrasyonundan daha büyük olduğu zaman, RhB ve MY boyaalarının bozunma reaksiyonu yalancı birinci mertebeden reaksiyon olarak dikkate alınabilir (Ucar ve ark., 2017) ve hız denklemini denklemin (4.2)’ de gösterildiği gibi hesaplanır (Sahoo ve ark., 2016):

$$-k.t = \ln C_0 - \ln C = \ln A_0 - \ln A \quad (4.2)$$

Burada k (dakika⁻¹) hız sabiti, t reaksiyon süresini, C_0 ve C değerleri başlangıçtaki ve t anındaki boya konsantrasyonu, A_0 ve A değerleri boyaalarının λ_{\max} . (RhB için λ_{\max} . = 554 nm ve MY için λ_{\max} . = 444 nm)’ daki absorbans piklerini göstermektedir. Kinetik hız sabiti k , zamana (t) karşı $\ln (C/C_0)$ grafiğinin eğiminden hesaplandı (Şekil 4.28).

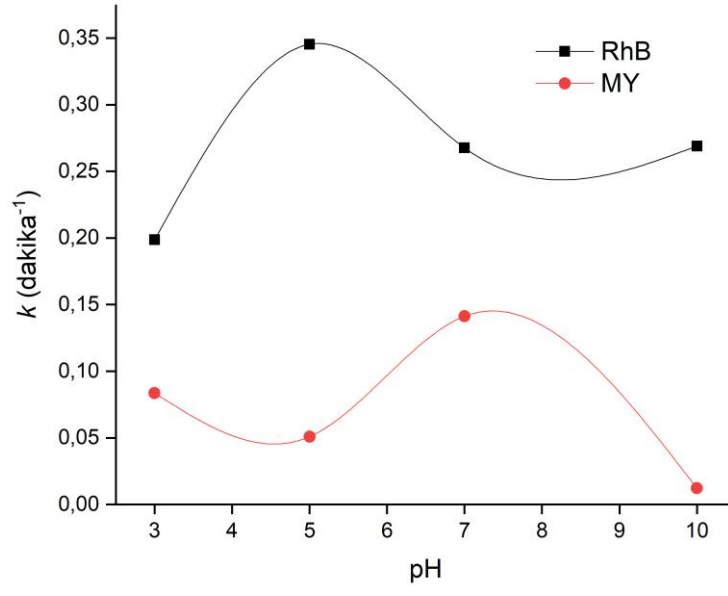


Şekil 4.28. (a) RhB, (b) MY boyaalarının bozunma kinetiği için MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığının varlığında zamana (t) karşı $\ln(C/C_0)$ grafiği

RhB için pH=5 değerinde hız sabiti k değeri 0.3454 (dakika⁻¹) ve MY için pH=7 değerinde 0.1412 (dakika⁻¹) olarak hesaplandı. Farklı çalışmalardan elde edilmiş kinetik hız sabitleri değerleri Tablo 4.2' de ve farklı pH değerlerinde elde edilmiş kinetik hız sabitleri ise Şekil 4.29' de gösterilmektedir. MY boyası için NaBH₄ varlığında farklı çalışmalarda k değeri için herhangi bir hesaplama yapılmamıştır.

Tablo 4.2. Farklı çalışmalardan RhB boyası için bulunmuş kinetik hız sabitleri

Boya	Kullanılan Parçacık	Kinetik hız sabiti, k (dakika ⁻¹)	Referans
RhB	Hollow Pt/Ag nanoküre	0.488	(Kim ve ark., 2011)
	İndirgenmiş grafen oksit (RGO)/Co dentritik nanokompoziti	0.336	(Sahoo ve ark., 2016)
	Nano sıfır değerlikli demir destekli (nZVI) MMT kompoziti	0.436	(Rao ve ark., 2018)
	Zeylanica – Gümüş Nanoparçacığı	0.600	(Vijayan ve ark., 2019)
	FeAgPt nanoparçacığı	0.256	(Basavegowda ve ark., 2017)



Şekil 4.29. RhB ve MY boyaalarının bozunma hızına ilişkin kinetik hız sabitinin pH değeri ile değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar ve Öneriler

Bu tez çalışmasında, RhB ve MY sentetik boya larının üzerinde Ag' ün katalitik aktivitesi incelendi. Bu amaçla öncelikli olarak MMT kilini içeren manyetik-nano kili olan MMT/Fe₃O₄ ortak çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Daha sonra bu parçacığa indirgenme metodu ile Ag eklendi ve MMT/Fe₃O₄/Ag nanoparçacığı sentezlendi. Ayrıca sentezlenen bu parçacıklar birçok farklı yöntemle karakterize edildi ve parçacıkların başarıyla sentezlendiğini ispatlandı.

Bozundurma deneyleri, NaBH₄ varlığında oda sıcaklığında indirgenme yoluyla gerçekleştirildi ve pH, parçacık miktarı, boya konsantrasyonu ve NaBH₄ miktarı gibi çeşitli parametrelerin etkisi RhB ve MY boya larının bozundurulması deneylerinde incelendi. RhB ve MY için belirlenen optimum koşullar Tablo 5.1' de verilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Ag' ün RhB ve MY sentetik boya larının bozundurulmasında parçacığın katalitik aktivitesini ciddi anlamda arttırdığı görülmekte ve reaksiyon sürelerindeki değişim Tablo 5.2' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bozunma deneyleri için belirlenen optimum koşullar

Boya	pH	Parçacık Miktarı (g/L)	Boya Konsantrasyonu (mg/L)	NaBH ₄ miktarı (ml)	Yeniden Kullanılabilirlik
RhB	5	1.51	12	0.30	5
MY	7	2.22	13.5	0.375	3

Tablo 5.2. Reaksiyon süreleri üzerine Ag' ün etkisi

Parçacık	Boya	Bozundurma Oranı (%)	Bozunma Süresi (dakika)
MMT/Fe ₃ O ₄	RhB	46	60
	MY	10	60
MMT/Fe ₃ O ₄ /Ag	RhB	100	8
	MY	100	10

Bunlara ek olarak, sentezlenen parçacık içeriğindeki Fe₃O₄ varlığından dolayı reaksiyon ortamından mıknatıs ile kolaylıkla ayrılmaktadır ve parçacık yeniden kullanılabilir.

Bu çalışma ile insan sağlığına ve doğaya karşı oldukça tehlikeli ve zararlı olan RhB ve MY boya larının NaBH₄ varlığında bozundurulması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R. ve Rafatullah, M., 2015, Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater, *RSC Advances*, 5 (39), 30801-30818.
- Amir, M., Kurtan, U. ve Baykal, A., 2015, Rapid color degradation of organic dyes by Fe₃O₄@ His@ Ag recyclable magnetic nanocatalyst, *Journal of industrial and engineering Chemistry*, 27, 347-353.
- Atarod, M., Nasrollahzadeh, M. ve Sajadi, S. M., 2015, Green synthesis of a Cu/reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite using Euphorbia wallichii leaf extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and rhodamine B, *RSC Advances*, 5 (111), 91532-91543.
- Basavegowda, N., Mishra, K. ve Lee, Y. R., 2017, Trimetallic FeAgPt alloy as a nanocatalyst for the reduction of 4-nitroaniline and decolorization of rhodamine B: A comparative study, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 456-464.
- Benkhaya, S., El Harfi, S. ve El Harfi, A., 2017, Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3 (3), 00000-00003 N° 00003 (02017) 00311-00320.
- Bhowmik, T., Kundu, M. K. ve Barman, S., 2015, Ultra small gold nanoparticles–graphitic carbon nitride composite: an efficient catalyst for ultrafast reduction of 4-nitrophenol and removal of organic dyes from water, *RSC Advances*, 5 (48), 38760-38773.
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. ve Surampalli, R., 2010, Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge–Evidence and impacts, *Waste management*, 30 (3), 504-520.
- Brillas, E. ve Martínez-Huitle, C. A., 2015, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H. ve Xia, Z., 2011a, Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chemical engineering journal*, 171 (3), 1150-1158.
- Chen, H., Li, Y., Wang, S. ve Zhou, Y., 2017, Synthesis of montmorillonite/Fe₃O₄-OTAB composite capable of using as anisotropic nanoparticles, *Applied Surface Science*, 402, 384-391.
- Chen, M., Shang, T., Fang, W. ve Diao, G., 2011b, Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix [n] arene for butyl Rhodamine B solution, *Journal of hazardous materials*, 185 (2-3), 914-921.
- Chung, K.-T., 2016, Azo dyes and human health: a review, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34 (4), 233-261.
- Das, T. K., Ganguly, S., Bhawal, P., Mondal, S. ve Das, N. C., 2018, A facile green synthesis of silver nanoparticle-decorated hydroxyapatite for efficient catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction, *Research on Chemical Intermediates*, 44 (2), 1189-1208.
- Dashtian, K. ve Zare-Dorabei, R., 2017, Synthesis and characterization of functionalized mesoporous SBA-15 decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for removal of Ce (III) ions from aqueous solution: ICP–OES detection and central composite design optimization, *Journal of colloid and interface science*, 494, 114-123.

- Ealias, A. M. ve Saravanakumar, M., 2017a, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *Mater. Sci. Eng*, 263, 032019.
- Ealias, A. M. ve Saravanakumar, M., 2017b, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*, 032019.
- Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment international*, 30 (7), 953-971.
- Glossman-Mitnik, D., 2013, Computational study of the chemical reactivity properties of the Rhodamine B molecule, *Procedia Computer Science*, 18, 816-825.
- Gupta, V., Khamparia, S., Tyagi, I., Jaspal, D. ve Malviya, A., 2015, Decolorization of mixture of dyes: a critical review, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1 (1), 71-94.
- He, Y., Jiang, D. B., Chen, J., Jiang, D. Y. ve Zhang, Y. X., 2018, Synthesis of MnO₂ nanosheets on montmorillonite for oxidative degradation and adsorption of methylene blue, *Journal of colloid and interface science*, 510, 207-220.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. ve Pandit, A. B., 2016, A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, *Journal of environmental management*, 182, 351-366.
- Hosseini Nasab, N. ve Safari, J., 2019, The Novel Synthesis of Functionalized Indenopyrazolones Using Fe₃O₄ nanoparticles stabilized on MMT: An Efficient Magnetically Recoverable Heterogeneous Nanocomposite Catalyst, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 56 (3), 915-921.
- Ismail, M., Khan, M., Khan, S. B., Akhtar, K., Khan, M. A. ve Asiri, A. M., 2018, Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 268, 87-101.
- Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S. ve Mittal, A., 2007, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of environmental management*, 85 (4), 956-964.
- Javaid, R. ve Qazi, U. Y., 2019, Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview, *International journal of environmental research and public health*, 16 (11), 2066.
- Joseph, A., Vellayan, K., González, B., Vicente, M. A. ve Gil, A., 2019, Effective degradation of methylene blue in aqueous solution using Pd-supported Cu-doped Ti-pillared montmorillonite catalyst, *Applied Clay Science*, 168, 7-10.
- Katheresan, V., Kansedo, J. ve Lau, S. Y., 2018, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review, *Journal of environmental chemical engineering*.
- Khan, I., Saeed, K. ve Khan, I., 2017, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Khan, Z. ve Al-Thabaiti, S. A., 2018, Green synthesis of zero-valent Fe-nanoparticles: catalytic degradation of rhodamine B, interactions with bovine serum albumin and their enhanced antimicrobial activities, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 180, 259-267.
- Kharchenko, A. Y. ve Moskaeva, E. G., 2016, The acid-base equilibrium of cationic dyes in the aqueous solutions of poly (sodium 4-styrenesulfonate), *VN Karazin Kharkiv National University Bulletin. Chemical series* (26), 12-25.

- Kim, M. R., Lee, D. K. ve Jang, D.-J., 2011, Facile fabrication of hollow Pt/Ag nanocomposites having enhanced catalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (1-2), 253-260.
- Kulkarni, S. D., Kumbar, S., Menon, S. G., Choudhari, K. ve Santhosh, C., 2016, Magnetically separable core-shell ZnFe₂O₄@ ZnO nanoparticles for visible light photodegradation of methyl orange, *Materials Research Bulletin*, 77, 70-77.
- Kurtan, U., Baykal, A. ve Sözeri, H., 2015, Recyclable Fe₃O₄@ Tween20@ Ag nanocatalyst for catalytic degradation of azo dyes, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25 (4), 921-929.
- Li, Y., Yang, Y., Yin, S., Zhou, C., Ren, D. ve Sun, C., 2018, Inedible Azo Dyes and Their Analytical Methods in Foodstuffs and Beverages, *Journal of AOAC International*, 101 (5), 1314-1327.
- Li, Y., Lu, H., Wang, Y. ve Li, X., 2019, Deposition of Au nanoparticles on PDA-functionalized PVA beads as a recyclable catalyst for degradation of organic pollutants with NaBH₄ in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 115-126.
- Lin, L.-Y., Peng, C.-C., Chen, Y., Huang, B.-C., Chang, C. C. ve Peng, R. Y., 2017, Aminoazo dye-protein-adduct enhances inhibitory effect on digestibility and damages to Gastro-Duodenal-Hepatic axis, *PloS one*, 12 (4), e0170555.
- Liu, Y., Zhang, Y., Kou, Q., Chen, Y., Sun, Y., Han, D., Wang, D., Lu, Z., Chen, L. ve Yang, J., 2018, Highly Efficient, Low-Cost, and Magnetically Recoverable FePt-Ag Nanocatalysts: Towards Green Reduction of Organic Dyes, *Nanomaterials*, 8 (5), 329.
- Lu, A. H., Salabas, E. e. L. ve Schüth, F., 2007, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (8), 1222-1244.
- Maisanaba, S., Pichardo, S., Puerto, M., Gutierrez-Praena, D., Camean, A. M. ve Jos, A., 2015, Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: a review, *Environmental research*, 138, 233-254.
- Manojlović, J., 2018, INTRODUCTION TO NANOTECHNOLOGY AND MOLECULAR SELF-ASSEMBLY, *Facta Universitatis, Series: Automatic Control and Robotics*, 17 (2), 105-116.
- Mekewi, M., Darwish, A., Amin, M., Eshaq, G. ve Bourazan, H., 2016, Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2), 269-279.
- Naseem, K., Begum, R., Wu, W., Irfan, A., Al-Sehemi, A. G. ve Farooqi, Z. H., 2019, Catalytic reduction of toxic dyes in the presence of silver nanoparticles impregnated core-shell composite microgels, *Journal of cleaner production*, 211, 855-864.
- Olhero, S. M., Soma, D., Amaral, V. S., Button, T. W., Alves, F. J. ve Ferreira, J. M., 2012, Co-precipitation of a Ni-Zn ferrite precursor powder: Effects of heat treatment conditions and deagglomeration on the structure and magnetic properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (10), 2469-2476.
- Oplatowska, M. ve Elliott, C. T., 2011, Development and validation of rapid disequilibrium enzyme-linked immunosorbent assays for the detection of Methyl Yellow and Rhodamine B dyes in foods, *Analyst*, 136 (11), 2403-2410.
- Raman, C. D. ve Kanmani, S., 2016, Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review, *J Environ Manage*, 177, 341-355.

- Rao, W., Liu, H., Lv, G., Wang, D. ve Liao, L., 2018, Effective Degradation of Rh 6G Using Montmorillonite-Supported Nano Zero-Valent Iron under Microwave Treatment, *Materials*, 11 (11), 2212.
- Safavi, A. ve Momeni, S., 2012, Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocatalyst, *Journal of hazardous materials*, 201, 125-131.
- Sagoo, S. K. ve Jockusch, R. A., 2011, The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220 (2-3), 173-178.
- Sahoo, P. K., Thakur, D., Bahadur, D. ve Panigrahy, B., 2016, Highly efficient and simultaneous catalytic reduction of multiple dyes using recyclable RGO/Co dendritic nanocomposites as catalyst for wastewater treatment, *RSC Advances*, 6 (108), 106723-106731.
- Saikia, P., T MIAH, A. ve Das, P. P., 2017, Highly efficient catalytic reductive degradation of various organic dyes by Au/CeO₂-TiO₂ nano-hybrid, *Journal of Chemical Sciences*, 129 (1), 81-93.
- Sha, Y., Mathew, I., Cui, Q., Clay, M., Gao, F., Zhang, X. J. ve Gu, Z., 2016, Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles, *Chemosphere*, 144, 1530-1535.
- Shahriary, M., Veisi, H., Hekmati, M. ve Hemmati, S., 2018, In situ green synthesis of Ag nanoparticles on herbal tea extract (*Stachys lavandulifolia*)-modified magnetic iron oxide nanoparticles as antibacterial agent and their 4-nitrophenol catalytic reduction activity, *Materials Science and Engineering: C*, 90, 57-66.
- Shameli, K., Ahmad, M. B., Zargar, M., Yunus, W. M. Z. W., Rustaiyan, A. ve Ibrahim, N. A., 2011, Synthesis of silver nanoparticles in montmorillonite and their antibacterial behavior, *International journal of nanomedicine*, 6, 581.
- Shanker, U., Rani, M. ve Jassal, V., 2017, Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials, *Environmental chemistry letters*, 15 (4), 623-642.
- Sharif, H. M. A., Mahmood, A., Cheng, H.-Y., Djellabi, R., Ali, J., Jiang, W.-L., Wang, S.-S., Haider, M. R., Mahmood, N. ve Wang, A.-J., 2019, Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with EDTA and Ag Nanoparticles for the Catalytic Reduction of Organic Dyes from Wastewater, *ACS Applied Nano Materials*, 2 (8), 5310-5319.
- Sharma, A. K., Schmidt, B., Frandsen, H., Jacobsen, N. R., Larsen, E. H. ve Binderup, M.-L., 2010, Genotoxicity of unmodified and organo-modified montmorillonite, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 700 (1-2), 18-25.
- Shi, X., Tian, A., You, J., Yang, H., Wang, Y. ve Xue, X., 2018, Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe₂GeS₄ nanoparticle, *Journal of hazardous materials*, 353, 182-189.
- Singh, K. ve Arora, S., 2011, Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies, *Critical reviews in environmental science and technology*, 41 (9), 807-878.
- Sohrabnezhad, S., Rassa, M. ve Seifi, A., 2016, Green synthesis of Ag nanoparticles in montmorillonite, *Materials Letters*, 168, 28-30.
- Stoia, M., Muntean, C. ve Militaru, B., 2017, MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate, *Journal of Environmental Sciences*, 53, 269-277.
- Tang, X., Feng, Q., Liu, K., Li, Z. ve Wang, H., 2018, Fabrication of magnetic Fe₃O₄/silica nanofiber composites with enhanced Fenton-like catalytic performance for Rhodamine B degradation, *Journal of materials science*, 53 (1), 369-384.

- Tawarah, K. M. ve Abu-Shamleh, H. M., 1991, A spectrophotometric study of the tautomeric and acid-base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions, *Dyes and Pigments*, 16 (3), 241-251.
- Thiagarajan, S., Sanmugam, A. ve Vikraman, D., 2017, Facile methodology of sol-gel synthesis for metal oxide nanostructures, *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, 1-17.
- Thomas, N. S., George, K. ve Namasivayam, N., 2016, Molecular aspects and chemoprevention of dimethylaminoazobenzene-induced hepatocarcinogenesis: A review, *Hepatology Research*, 46 (1), 72-88.
- Tripathi, P. K., Liu, M., Gan, L., Qian, J., Xu, Z., Zhu, D. ve Rao, N. N., 2013, High surface area ordered mesoporous carbon for high-level removal of rhodamine B, *Journal of materials science*, 48 (22), 8003-8013.
- Ucar, A., Findik, M., Gubbuk, I. H., Kocak, N. ve Bingol, H., 2017, Catalytic degradation of organic dye using reduced graphene oxide–polyoxometalate nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics*, 196, 21-28.
- Uddin, M. K., 2017, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical engineering journal*, 308, 438-462.
- Üner, O., Geçgel, Ü., Kolancılar, H. ve Bayrak, Y., 2017, Adsorptive removal of rhodamine B with activated carbon obtained from okra wastes, *Chemical Engineering Communications*, 204 (7), 772-783.
- Veisi, H., Moradi, S. B., Saljooqi, A. ve Safarimehr, P., 2019a, Silver nanoparticle-decorated on tannic acid-modified magnetite nanoparticles (Fe₃O₄@ TA/Ag) for highly active catalytic reduction of 4-nitrophenol, Rhodamine B and Methylene blue, *Materials Science and Engineering: C*, 100, 445-452.
- Veisi, H., Razeghi, S., Mohammadi, P. ve Hemmati, S., 2019b, Silver nanoparticles decorated on thiol-modified magnetite nanoparticles (Fe₃O₄/SiO₂-Pr-S-Ag) as a recyclable nanocatalyst for degradation of organic dyes, *Materials Science and Engineering: C*, 97, 624-631.
- Vijayan, R., Joseph, S. ve Mathew, B., 2019, Green synthesis of silver nanoparticles using *Nervalia zeylanica* leaf extract and evaluation of their antioxidant, catalytic, and antimicrobial potentials, *Particulate Science and Technology*, 37 (7), 809-819.
- Wang, G., Zhou, A. ve Xu, Q., 2019, α -Ferrous oxalate with different micro scale: Synthesis and catalytic degradation effect to rhodamine B, *Solid State Sciences*, 91, 54-60.
- Wang, H., Zhou, P., Guo, R., Wang, Y., Zhan, H. ve Yuan, Y., 2018, Synthesis of rectorite/Fe₃O₄/ZnO composites and their application for the removal of methylene blue dye, *Catalysts*, 8 (3), 107.
- Wang, Y. ve Chu, W., 2011, Adsorption and removal of a xanthene dye from aqueous solution using two solid wastes as adsorbents, *Industrial & engineering chemistry research*, 50 (14), 8734-8741.
- Wu, L., Mendoza-Garcia, A., Li, Q. ve Sun, S., 2016, Organic phase syntheses of magnetic nanoparticles and their applications, *Chemical reviews*, 116 (18), 10473-10512.
- Xiao, D., Lu, T., Zeng, R. ve Bi, Y., 2016, Preparation and highlighted applications of magnetic microparticles and nanoparticles: a review on recent advances, *Microchimica Acta*, 183 (10), 2655-2675.
- Zeynizadeh, B., Rahmani, S. ve Tizhoush, H., 2020, The immobilized Cu nanoparticles on magnetic montmorillonite (MMT@ Fe₃O₄@ Cu): As an efficient and

- reusable nanocatalyst for reduction and reductive-acetylation of nitroarenes with NaBH_4 , *Polyhedron*, 175, 114201.
- Zhang, Q., Guo, Y., Huang, M., Li, H. ve Gu, C., 2015, Degradation of selected polychlorinated biphenyls by montmorillonite clay-templated Fe^0/Ni^0 bimetallic system, *Chemical engineering journal*, 276, 122-129.
- Zhang, X., Jiang, W., Gong, X. ve Zhang, Z., 2010, Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ composites and its catalytic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2), 400-405.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Musa Kazım ACAR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Meram / 04.06.1995
Telefon : 0(537) 278 69 60
Faks : -
e-mail : acarmusakazim@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kılıçarslan İMKB Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	2013
Üniversite	: Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2017

UZMANLIK ALANI

Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Acar, M.K., Altun, T., Gubbuk, İ.,H., 2019, The Investigation Of Degradation Of Rhodamine B Dye By Using Silver Doped Fe-Mmt Nanocomposite, International Symposium For Environmental Science And Engineering Research (Iseser2019), Poster Sunumu