



**FOTOKATALİTİK, MANYETİK
POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT-VİNİL FOSFONİK ASİT)
KÜRE FORMUNDA POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE REAKTİF MAVİ 221 BOYARMADDESİNİN
ADSORPSİYON-DESORPSİYON VE FOTOKATALİTİK
DEKOLORİZASYON PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Şahin ÖZEL



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOKATALİTİK, MANYETİK POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT-
VİNİL FOSFONİK ASİT) KÜRE FORMUNDA POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE REAKTİF MAVİ 221 BOYARMADDESİNİN
ADSORPSİYON-DESORPSİYON VE FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

ŞAHİN ÖZEL
0000-0002-7958-4533

Prof. Dr. Ali KARA
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Şahin ÖZEL tarafından hazırlanan "FOTOKATALİTİK, MANYETİK POLİETİLENGLIKOLİDİMİTAKRİLAT-VİNİL FOSFONİK ASİT)-TiO₂ KÜRE FORMUNDA POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE REAKTİF MAVİ 221 BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYON-DESORPSİYON VE FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali KARA

Başkan : Prof. Dr. Ali KARA
0000-0003-2457-6314
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı

İmza

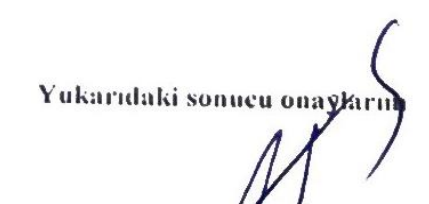

Üye : Prof. Dr. Asım ÖLGÜN
0000-0002-0657-334X
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı

İmza


Üye : Prof. Dr. Nalan TEKİN
0000-0002-2776-193X
Kocaeli Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı

İmza


Yukarıdaki sonucu onaylarım


Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
04/09/2019

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.


04/09/2019
Şahin ÖZEL



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOKATALİTİK, MANYETİK POLİ(ETİLENGLİKOLDİMETAKRİLAT-VİNİL FOSFONİK ASİT)-TiO₂ KÜRE FORMUNDA POLİMER MİKROKÜRELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE REAKTİF MAVİ 221 BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYON-DESORPSİYON, FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Şahin ÖZEL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARA

Boyarmaddelerin sulu çözeltilerden giderilmesi amacıyla fotokatalitik özelliğe sahip, manyetik poli(etilenglikoldimetakrilat-vinil fosfonik asit) [m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ çapraz bağlı mikroküreler, Fe₃O₄/TiO₂ nanopartikülleri varlığında süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi. [m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerin karakterizasyonları taramalı elektron mikroskopu (SEM), diferansiyel termal analiz (TG-DTA), Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR), yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü Brunauer, Emmet ve Teller (BET), faz bilgisi X- Işığın Kırınımı (XRD), elementel analizi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), manyetik özelliği Elektron Spin Rezonans (ESR) ve yüzey yükünün belirlenmesi Zeta potansiyeli ölçüm yöntemleriyle karakterize edildi. [m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı 195,0 m²/g, şişme oranı, % 40.19. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikroküreleri için g faktörü 1,94 olması sentezlenen polimer kompozitin manyetik özellik kazandığını göstermektedir. Sentezlenen mikrokürelerin, sulu ortamdan Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesi gideriminde kullanılabilirliği incelendi. Polimer mikrokürelerin adsorpsiyon, desorpsiyon ve fotokatalitik etki üzerine pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban miktarı, zaman, gün ışığı, UV ışığı parametreleri incelendi. Maksimum adsorpsiyon pH 3,0'te; maksimum desorpsiyon 0,01M NaOH çözeltisinde olduğu gözlemlendi. Fotokatalitik dekolozasyon için maksimum giderim pH 3'te olduğu belirlendi. Fotokatalitik dekolozasyon için 298K'de %96 oranında giderim sağlandığı belirlendi.

Adsorpsiyon prosesinin Langmuir ve Freundlich modellerine uygulanabilirlikleri araştırıldı ve Langmuir izotermine uygun olduğu belirlendi. Adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolozasyon kinetiği incelendiğinde yalancı 1. derece, yalancı 2. derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanıldı. Adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolozasyon için tepkime hız sabiti hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, boyarmaddeler, fotokatalitik dekolozasyon, manyetik fotokatalitik polimerler,

2019, xii + 110 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF PHOTOCATALYTIC, MAGNETIC POLY (EGDMA-VPA)-TiO₂ POLYMER MICROSPHERES FOR THE INVESTIGATION OF ADSORPTION-DESORPTION AND PHOTOCATALYTIC DECOLORIZATION OF REACTIVE BLUE DYE

Şahin ÖZEL

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali KARA

Magnetic photocatalytic poly (ethyleneglycoldimethacrylate-vinyl phosphonic acid) [m-poly (EGDMA-VPA)]-TiO₂ crosslinked microspheres were synthesized by suspension polymerization in the presence of Fe₃O₄ / TiO₂ nanoparticles to remove reactive blue 221 dye from aqueous solution. [m-poly (EGDMA-VPA)] - Characterization of TiO₂ the microspheres scanning electron microscopy (SEM), differential thermal analysis (TG-DTA), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), surface area and porosity measurement Brunauer, Emmet and Teller (BET), phase information X-Ray Diffraction (XRD), elemental analysis X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), magnetic property Electron Spin Resonance (ESR) and surface charge determination were characterized by Zeta potential measurement methods.

[m-poly (EGDMA-VPA)] - Specific surface area of TiO₂ microspheres 195.0 m²/g, swelling rate, 40.19%. m-poly (EGDMA-VPA)] - For TiO₂ microspheres, the g factor is 1.94, indicating that the synthesized polymer composite gains magnetic property.

The usability of synthesized microspheres for the removal of Reactive blue 221 (RB 221) from aqueous medium was examined. PH, initial dye concentration, temperature, adsorbent amount, time, daylight, UV light parameters on adsorption, desorption and photocatalytic effect of polymer microspheres were examined. Maximum adsorption at pH 3.0; maximum desorption was observed in 0.01M NaOH solution. The maximum removal for photocatalytic decolorization was determined at pH 3. It was determined that 96% removal was achieved at 298 K for photocatalytic decolorization. The applicability of adsorption process to Langmuir and Freundlich models was investigated and determined to be suitable for Langmuir isotherm.

Adsorption and photocatalytic decolorization kinetics of the system were investigated. For this purpose, Pseudo first degree, false second degree and intraparticle diffusion models were used. Reaction rate constant was calculated for adsorption and photocatalytic decolorization.

Keywords: Adsorption, dyes, photocatalytic, magnetic photocatalytic polymers
2019, xii + 110 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin başlangıcından bitiş zamanına kadar çalışmalarımı destekleyen ve her türlü imkanı bizlere sunan tez danışmanım Prof. Dr. Ali Kara'ya,
Çalışmalarım boyunca her fırsatta yaptığımız çalışmaları anlamaya yönelik düşünmemizi sağlayan ve teşvik eden Prof. Dr. Asım Olgun'a,

Tüm samimiyetiyle bize yol gösteren ve ilgilenen Doç. Dr. Beyhan Erdem'e,
Yaptığım çalışmalarda tecrübelerinden istifade ettiğim ve her durumda beni anlayışla karşılayarak bu süreci kolaylaştıran çalışma arkadaşım Arş. Gör. Sevgi Sözügeçer'e,

Aynı şekilde ESR, XRD, XPS grafiklerini yorumlamaya yardımcı olan Fizik bölümü öğretim üyelerine,

Ve bu süreçte her konuda paylaşıma açık olan ve sorularımıza cevap vermekte imtina etmeyen Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine,

Beni bugünlere getiren ve başarılarıma benden daha çok seven aileme,

Hayatım boyunca varmak istediğim amaç doğrultusunda bana yol gösteren, yardım eden ve bundan sonra da teşvik edecek olan tüm hocalarıma, dostlarıma en kalbi duygularıyla teşekkür etmeyi bir vecibe bilirim.

Şahin Özel

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimerler.....	3
2.1.1. Polimerizasyon Reaksiyon Türleri.....	4
2.1.2. Polimerizasyon Sistemleri.....	6
2.2. Adsorpsiyon	12
2.2.1. Adsorpsiyon Prosesinin Uygulama Alanları.....	13
2.2.2. Adsorpsiyon Türleri	14
2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği	20
2.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği.....	22
2.3. Boyarmaddeler	23
2.3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	25
2.3.2. Reaktif Boyarmaddeler	25
2.4. Tekstil Atıksularından İleri Oksidasyon Prosesiyle Renk Giderimi	29
2.4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	30
2.5. Yarı-İletken Fotokatalizörler.....	33
2.5.1. Fotokatalizör Nedir?	35
2.5.2. Yarı İletkenlik ve Bant Teorisi.....	36
2.5.3. TiO ₂ ve kullanım Alanları.....	38
2.5.4. Fotokatalitik Sistem	40
2.6. Polimerik adsorbanlar	44
2.7.1. Manyetik polimerler.....	45
2.7.2. Polimer Kompozitler.....	47
2.7.3. Fotokatalitik özelliği olan manyetik polimer adsorbanların boyarmadde gideriminde kullanımı	48
2.6. Literatürde boyarmadde gideriminde kullanılan fotokatalitik özelliğe sahip adsorbanlar.....	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM	56
3.1. Materyal	55
3.2. Yöntem.....	55
3.2.1. Fotokatalitik özelliği olan manyetik poli(Etilenglikoldimetakrilat-Vinil fosfonik asit) [m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂] mikrokürelerin sentezlenmesi	55

3.2.2. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelerin karakterizasyonu.....	57
3.2.3. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelerin boyarmadde üzerinde adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon koşulların incelenmesi.....	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	68
4.1. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikroküreleri.....	68
4.2. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelerin karakterizasyonu	70
4.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	70
4.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrumları (FTIR)	72
4.2.3. TGA-DTA eğrileri	73
4.2.4. Şişme Testi	73
4.2.5. Boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi analizi	74
4.2.6. Manyetik Özellik Analizi (Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR))	75
4.2.7. X- Işığın Kırınımı (XRD).....	77
4.2.8. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	78
4.2.9. Zeta Potansiyeli Analizi	79
4.3. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelere boyarmadde adsorpsiyonunun incelenmesi	80
4.3.1. Reaktif Mavi 221 (RB 221)	80
4.3.2. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkisi.....	81
4.3.2. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi.....	81
4.3.4.Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	82
4.3.5. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin adsorpsiyonuna, adsorban miktarı etkisi	83
4.3.6. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin desorpsiyonu ve polimer adsorbanın tekrar kullanılabilirliği	84
4.3.7. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelerle Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonu	86
4.4. Adsorpsiyon izotermi.....	90
4.5. Adsorpsiyon kinetiği	91
4.5. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmadde adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	92
4.6. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmadde adsorpsiyonunun termodinamik açıdan incelenmesi.....	93
5. SONUÇ.....	95
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ce	Denge derişimi (mg/L)
Co	Başlangıç derişimi (mg/L)
E _g	Bant boşluğu enerjisi
k _{dif}	Partikül içi difüzyon katsayısı ((mg/g) dk ^{1/2})
K _F	Freundlich izoterm sabiti (mg/g) (L/mg) ^{1/n}
K _L	Langmuir izoterm sabiti (mL/mg)
k ₁	Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k ₂	Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ((g/mg)/dk)
n	Heterojenlik faktörü
rpm	Devir / Dakika
R ²	Regresyon katsayısı
t	Zaman (dk)
λ	Dalga boyu
Qe	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Qt	Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
ΔG°	Gibss serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)

Kısaltmalar	Açıklama
EG	Etilenglikoldimetakrilat
ESR	Elektron Spin Rezonans Spektrometresi
Fe ₃ O ₄	Magnetit (Demir 2-3 oksit) FeO.Fe ₂ O ₃
PVA	Poli(vinil alkol)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	Titanyum dioksit
UV-vis	UV-görünür bölge spektrofotometresi
VSM	Titreşken Örnek Manyetometresi
VPA	Vinil fosfonik asit
XRD	X-Ray Diffraction (X ışınları kırınımı) spektroskopisi
XPS	X-Işını fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimerlerin oluşumu (Baysal 1994).....	3
Şekil 2.2. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	25
Şekil 2.4. Bir Reaktif Boyarmaddenin Genel Yapısı	26
Şekil 2.5. Organik Kirleticilerin Gideriminde Kullanılan Yöntemler.....	30
Şekil 2.6. İleri Oksidasyon Prosesinin Şematik Gösterimi	36
Şekil 2.7. Band Teorisine Göre İletken, Yarı-İletken ve Yalıtkanların Enerji Seviyeleri	37
Şekil 2.8. Küresel Bir Yarı-İletken Partikül Üzerinde Gerçekleşen Redoks Reaksiyonu	41
Şekil 2.9. Manyetit [Demir (II, III) Oksit] bileşiğinin yapısı.....	46
Şekil 3.1. Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemiyle Mikroküre Üretim Prosesi.....	57
Şekil 3.2. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ mikrokürelerin adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi	63
Şekil 4.1. Fotokatalitik m-poli(EG-VPA)- TiO ₂ mikrokürelerin fotoğrafı.....	68
Şekil 4.2. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ çapraz bağlı polimerin kimyasal yapısı	69
Şekil 4.3. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ mikrokürelere ait SEM görüntüleri	71
Şekil 4.4. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ mikrokürelere ait IR spektrumları	72
Şekil 4.5. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikro kürelere ait termogram.....	73
Şekil 4.6. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelerine ait ESR spektrumu.....	76
Şekil 4.7. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ kürelere ait XRD grafiği.....	77
Şekil 4.8. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ kürelere ait XPS grafiği.....	78
Şekil 4.9. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO ₂ mikrokürelere ait Zeta Potansiyel eğrisi	79
Şekil 4.10. RB 221'in molekül yapısı	80
Şekil 4.11. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisi	81
Şekil 4.12. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi	82
Şekil 4.13. RB 221 adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisi	83
Şekil 4.14. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesi adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	84
Şekil 4.15. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesi desorpsiyonu	85
Şekil 4.16. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesi desorpsiyonunda polimer mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliği	85
Şekil 4.17. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna pH etkisi	86
Şekil 4.18. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna adsorban miktarı etkisi	87
Şekil 4.19. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna sıcaklık etkisi.....	88
Şekil 4.20. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna UV-A, Güneş ışığı ve UV-A (polimersiz boya) etkisi.....	88
Şekil 4.21. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi	89
Şekil 4.22. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyon kinetiği UV-A, Güneş ışığı ve UV-A (polimersiz boya) etkisi.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Endüstrilerde Ticari Olarak Kullanılan Adsorban Çeşitleri (Dabrowski, 2001)	13
Çizelge 2.2. RL (dağılıma) Değerleri ve İzoterm Tipleri (Smith 1981)	19
Çizelge 2.3. Absorblanan ve Yansıyan Renkler (Needles 1986)	24
Çizelge 2.4. Bazı Fotokatalizörlerin pH=1'de Sulu Çözeltideki Bant Konumları (Robertson 1996).....	35
Çizelge 2.5. TiO ₂ 'nin Özellikleri	39
Çizelge 3.1. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA) mikrokürelerin sentez prosedürü ve polimerizasyon koşulları	56
Çizelge 4.1. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO ₂ mikrokürelere ait fiziksel özellikler.....	74
Çizelge 4.2. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO ₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	91
Çizelge 4.3. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO ₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunun kinetik parametreleri	92
Çizelge 4.4. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO ₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunda kullanılan sıcaklıklar için elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri.....	93
Çizelge 4.5. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO ₂ mikroküreleriyle RB 221 adsorpsiyonunda, farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerleri	94

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinin gelişmesi ülkelerin ekonomisine önemli bir katkı sağlamasına rağmen insan sağlığını tehdit eden ve çevre kirliliğine sebep olan birçok problemi de beraberinde getirmiştir. Bu boyarmaddelerinin dünya çapındaki yıllık üretimleri yaklaşık 700.000 ton olup bunların % 50'lik kısmını azo grubu ($-N=N-$) içeren reaktif boyarmaddeler oluşturur.

Bu boyarmaddelerin tekstil endüstrisinde fazlaca kullanılmalarının sebebi; sentezlerinin kolay olması, makromoleküllerle reaksiyona girebilmeleri, canlı renklere sahip olmaları ve soğukta boyanabilmeleri özellikleriyle enerji tasarrufu sağlamalarıdır (Mahmoodia ve ark. 2005). Reaktif boyarmaddelerin tekstil elyafına kovalent bağlarla bağlanabilmesi sayesinde oldukça geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan bu boyarmaddeler hızlı uygulanabilirlikleri, parlak renklere sahip olmalarının yanısıra önemli bir dezavantajı boyama sırasında % 10-50'lik kısmı tekstil lifleriyle reaksiyona giremez ve hidroliz olup atık sulara karışarak doğaya salınır. (Al-Degs ve ark 2000). Özellikle su kaynaklarının gittikçe kirlenmesi ve nüfus artışına bağlı olarak suya duyulan ihtiyaç nedeniyle suyun etkin kullanımı ve atık suların arıtılarak tekrar kullanılabilir hale getirilmesi büyük bir problem haline gelmiştir.

Oldukça büyük ve kompleks yapıya sahip olan bu boyarmaddeler nehir ve göllerde birikerek güneş ışığının geçişini engeller ve canlı hayatı için büyük bir tehlike oluşturur. Ayrıca bu kompleks aromatik bileşikler ortamdaki kimyasallarla reaksiyona girerek veya hidroliz olarak daha tehlikeli yan ürünleri oluşturabilirler (Guillard ve ark. 2005). Tekstil ipliğinin işlenmesinde boyama, sürecin en temel işlemlerinden birisidir. Bu işlem boyarmaddelerin tabakalarda tutunma miktarına bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda atık sularla çevreye salınmaktadır. Atık sulardaki renk yoğunluğu, boyanacak maddenin kimyasal yapısına, kullanılan rengin yoğunluğuna ve uygulama yöntemine göre değişiklik gösterebilmektedir (Yıldız 2008).

Boyarmadde gibi organik kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç farklı şekilde uygulanabilmektedir.

Kimyasal yöntem olarak kullanılan klorlama ve ozonlama, uygulama maliyetlerinin yüksek olması ve sadece bazı organik kirleticileri bozunmaya uğratmasından dolayı organik kirleticileri gidermede fazlaca kullanılmamaktadır (Konstantinou, Albanis 2004). Fiziksel yöntemler ise organik kirleticileri başka bir faza taşıyarak ikinci bir renk kirliliği oluştururlar. Biyolojik yöntemlerse dayanıklı yapıya sahip boyarmaddeleri dekolorize ve degrade etmeye karşı etkin değildir. Ayrıca adsorbe olan bu kompleks yapılarda renk giderimi oldukça zordur.

Günümüzde ise atık suların dekolorizasyonunda etkili bir şekilde kullanılan ve diğer yöntemlere alternatif bir yöntem olan fotokatalitik özelliğe sahip polimer mikroküreler ile sulu ortamdan boyarmadde giderimi yapılmaktadır. Bu yöntemin temelinde hem adsorpsiyon hem de ileri oksidasyon teknolojileri beraber kullanılmaktadır. Sentezlenen polimer mikro küreler üzerine adsorbe olan boyarmaddeler daha sonra ileri oksidasyon yönteminin temeli olan aktif $\bullet\text{OH}$ radikalleriyle tamamen dekolorize edilerek ekosisteme salınır. $\bullet\text{OH}$ radikalleri ise, boyarmaddeleri seçimsiz ve hızlı bir şekilde yükseltgeyerek degrade edebilmektedir. Burada adsorpsiyon verimini ve fotokatalitik degradesyonu, kullanılacak adsorbanın türü belirler.

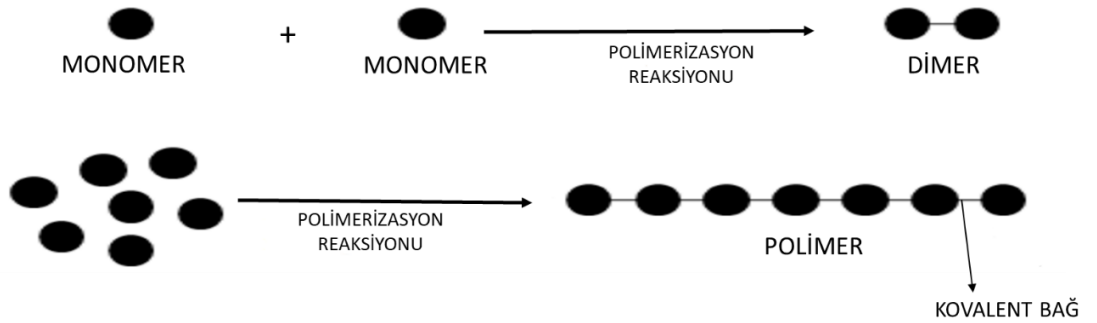
Adsorban olarak kullanılan polimerlerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi, belirli boyalara karşı seçici olması ve sürekli kullanılabilirliği gibi özellikleriyle atık sulardan boyarmadde gideriminde fazlaca kullanılmaktadır (Iemma ve ark. 2008). Ayrıca kolaylıkla sentezlenmeleri, fiziksel ve kimyasal kararlılıkları ve istenilen fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilmeleri nedeniyle polimerik adsorbanların kullanım alanını artırmaktadır. (Yang 2003). Adsorban olarak kullanılan reaktif polimerleri çözelti ortamından ayırmak zaman aldığından polimer mikro kürelere manyetik özellik kazandırılmasıyla uygun bir manyetik alan varlığında kolay ve hızlı bir şekilde ayrılabilir. Bu durum hem zaman tasarrufu hem de adsorbanın çözelti ortamından kolayca uzaklaştırılmasında büyük önem arz etmektedir (Uzun ve ark. 2009).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki molekülün kimyasal bağlarla oluşturdukları uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı makro yapılardır. Yunanca poly- ve -meros kelimelerinden türetilmiştir. Poly- birçok, -meros ise parça, bölüm, kısım anlamlarına gelmektedir. Çok sayıda tekrarlanan birimlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları bu yapılar makromolekül olarak da ifade edilmektedir (Carraher 2007, Kara 2004).

Tekrar eden birimlere “mer” denir. Mer’ler yapılarında karbon, oksijen, azot, hidrojen, kükürt, fosfor, halojenler gibi atomları barındırabilir ve merlerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu bu birimlere “monomer” denilmektedir. Polimerler yüzlerce, binlerce monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Mer sayısının artmasıyla, polimerlerin fiziksel özellikleri değişebilmektedir. Bu nedenle mer sayısı az olan polimerler sıvı olabiliyorken, mer sayısı arttıkça viskozite ve yoğunluk artacağından katı polimerler elde edilebilmektedir (Kara 2004, Saçak 2006, Baysal 1994).



Şekil 2.1. Polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimerlerin oluşumu (Baysal 1994)

Polimerler doğal ya da sentetik olabilir. Doğal polimerlerin modifikasyonu sonucu elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir (Kurimura ve Kaneko 1996).

Pratik uygulamalar için laboratuvar ortamında sentezlenen polimerlerin çoğu 5,000-250,000 molekül kütlesi arasında bulunur (Yiğit 1986).

Genellikle bir polimerin her hangi bir fiziksel özelliğe sahip olması için molekül kütlesi en az 104'ün üzerinde olması gerekir. Bir polimerdeki monomer sayısı “polimerizasyon derecesi” ile ifade edilir. Monomerlerden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine “polimerizasyon reaksiyonları” adı verilir. Monomerlerin polimerleşebilmesi için monomerler aktive edilebilir çift bağa sahip olmalı ve yapılarında fonksiyonel gruplar bulundurmalıdır. İki fonksiyonlu monomer birleşince doğrusal polimer, ikiden fazla fonksiyonel grup varsa dallanmış veya çapraz bağlı polimerler elde edilir. Aynı türdeki monomerlerin bir araya gelmesiyle “homopolimer” iki farklı türdeki monomerin polimerleşmesiyle “kopolimer” üç ayrı türdeki monomerlerden ise “terpolimer” ‘ler elde edilir.

Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılabilir. Doğrusal polimerde ana zincir üzerinde sadece yan gruplar vardır, ancak ana zincir ve başka zincirler arasında kovalent bağ bulunmaz. Polimerlerin ana zincirleri arasında kovalent bağ var ise “çapraz bağlı polimerler” oluşur. Çapraz bağlanmanın yoğun olduğu durumda “ağ yapılı polimer” meydana gelir. Ana zincirlere, kendi kimyasal yapılarıyla eşdeğer başka zincirler de bağlanırsa “dallanmış polimerler” elde edilir. (Saçak 2006).



Doğrusal Polimerler



Dallanmış Polimerler



Çapraz Bağlı Polimerler

Şekil 2.2. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması

2.1.1. Polimerizasyon Reaksiyon Türleri

W. H. Carothers 1929 yılında yaptığı sınıflandırmaya göre polimerlerin sentezini, katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayırmıştır (Kara 2004).

2.1.1.1. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda zincir reaksiyonları ile monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine katılarak polimer makromoleküllerini oluşturmaktadır. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon ve katyon) olabildiği gibi, ortaklanmamış bir elektronu bulunan veya serbest radikal olarak bilinen aktif bir madde de olabilir. Serbest radikaller, kararsız bileşiklerin parçalanması sonucu oluşmaktadır (Kurbanova ve ark. 1997). Oluşan bu radikaller monomerin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve ortaklanmamış elektronu bulunan yeni bir radikal oluşturur. Hızlıca büyümekte olan zincire yeni monomerler katılarak daha uzun radikal zincirler oluşmakta ve bu radikalik zincirler birbirleriyle reaksiyona girerek polimerleri meydana getirmektedir.

2.1.1.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, gibi fonksiyonel gruplardan iki yada daha fazla bulunduran çok fonksiyonlu monomerlerin amitleşme, esterleşme gibi süstitüsyon tepkimeleri sonucu oluşan polimerizasyon türüdür. Genellikle aralarından H_2O , NH_3 , CO_2 gibi küçük moleküller çıkarak polimerler oluşmaktadır (Pişkin 1987, Erbakov 2005).

Burada en önemli husus; monomerlerin polifonksiyonel gruplara sahip olmasıdır. Kondenzasyon polimerizasyonunda reaksiyon süresince polimerlerin molekül kütlesi devamlı artış göstermekte ve reaksiyon boyunca sistemde her türlü molekül karışımı bulunabilmektedir. Bu durum; kondenzasyon polimerizasyonu ile katılma polimerizasyonu arasındaki en önemli farklardan biridir. Yani kondenzasyon polimerizasyonunda, monomer daha reaksiyon başında biterken; katılma polimerizasyonunda monomerler polimer zincirine birer birer katılır ve monomer miktarı reaksiyon süresince devamlı azalma gösterir. Basamaklı polimerizasyonda ise reaksiyonun başlamasından sonra belli bir aşamada ortamda monomer molekülleri kalmaz ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler polimerizasyonun sonuna doğru elde edilir (Saçak 2008, Kara 2004).

Kondenzasyon polimerizasyonlarında öncelikle monomerler reaksiyona girerek dimerleri, dimerler de monomerlerle reaksiyona girerek zincir boyu uzar ve sonuçta polimerizasyon tamamlanarak monomerlerin neredeyse tamamı reaksiyona girmiş olur. Böylece polimer zincirleri ulaşabileceği maksimum seviyelere ve molekül ağırlığına ulaşmış olur (Kara 2004, Odian 1991).

2.1.2. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik ve polimerlerin ısı iletkenlikleri az olduğundan ortamın sıcaklık kontrolü oldukça güçtür. Bu durum endüstriyel boyutta polimer üretimi için büyük problemler oluşturmakta ve polimer üretimleri için özel önlemlerin alınması gerekmektedir. Bir diğer durum ise ortamın vizkozitesi molekül kütlesi artışına bağlı olarak sürekli artmasıdır. Polimerizasyon prosesinde reaksiyon mekanizmaları farklı olduğu için, öncelikle sıcaklık, reaksiyon hızı, yoğunluk artışı gibi durumlar göz önüne alınarak uygun polimerizasyon yöntemi belirlenir. Bunun için polimerizasyon tepkimelerinde polimerin oluşum şekline bağlı olarak 4 tip proses kullanılmaktadır.

- Çözelti Polimerizasyonu
- Kütle (Bulk) Polimerizasyonu
- Emülsiyon Polimerizasyonu
- Süspansiyon Polimerizasyonu

Genellikle bu yöntemler homojen ve heterojen polimerizasyon olarak da sınıflandırılmaktadır. Homojen polimerizasyonda monomer, başlatıcı, çözücü ortamı ve diğer katkı maddeleri aynı fazda bulunurken, heterojen polimerizasyonda ise bunlardan biri farklı fazda bulunmaktadır. Kütle ve çözelti polimerizasyonu homojen polimerizasyon, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları ise heterojen polimerizasyon yöntemleridir. Süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyon prosesi daha çok mikro küre üretimi için kullanılmaktadır (Kurbanova ve ark. 1997).

2.1.2.1. Çözelti Polimerizasyonu

Başlangıçta reaksiyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunur. Polimerizasyon süresince monomerler, zincir transferi olmayan ideal bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü reaksiyon ortamını seyrelttiği için viskoziteyi düşürür, karıştırmayı kolaylaştırır ve daha etkin bir ısı transferi sağlamış olur. Kullanılan çözücü, monomeri ve başlatıcıyı çözerse polimerizasyon işlemi homojen bir ortamda başlar. Bu yöntem homojen çözelti polimerizasyonudur. Eğer çözücü, monomeri çözüp, polimeri çözmezse polimer ortamda çözünmeden toz veya tanecik halinde kalır. Ortamın homojenliğinden bahsedilemez ve bu durum heterojen çözelti polimerizasyonu olarak adlandırılır.

Bu polimerizasyon tekniğinde çözücü seçimi çok önemlidir. Yani çözücünün erime ve kaynama noktası, maliyeti gibi parametreler optimum koşullarda olması gerekir. Genellikle apolar çözücüler olarak alifatik ve aromatik hidrokarbonlar kullanılır. Su kullanılmamasının nedeni monomerlerin çoğu organik olduklarından su içerisinde bu polimerizasyon yapılamaz.

Çözelti polimerizasyonunun en büyük avantajı sıcaklık kontrolü problemini ortadan kaldırmasıdır. Çözücü etkisiyle ortam viskozitesi düşer ve böylece sıcaklık kontrolü kolaylıkla sağlanmış olur. Dezavantajı ise çözücü varlığında polimerizasyon hızı azalır ve çözücüyle gerçekleşebilecek bu reaksiyon sonucunda molekül ağırlığında azalma meydana gelir. Ayrıca elde edilen polimerlerin çözücü ortamından ayrılması işlemleri ayrı bir maliyet gerektirir (Kara 2004, Baysal 1994).

2.1.2.2. Kütle Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon prosesinde monomer, monomer fazında çözünmüş haldeki başlatıcı ve diğer katkı maddeleri belli bir sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Kondenzasyon polimerizasyonları için uygun olan bu yöntemde viskozitenin ani olarak yükselmesi gözlenmez ve düşük viskozite sonucunda reaktanların karışması daha kolay gerçekleşir.

Ayrıca ekzotermik ısınmadan açığa çıkan fazla ısı karıştırma işlemiyle reaksiyon ortamından uzaklaştırılmış olur. Kütle polimerizasyonunda yabancı maddelerin reaksiyon ortamına girmesi çok azdır ve dolayısıyla oluşan polimeri ayırmak daha kolaydır. Oldukça saf polimerler bu yöntemle sentezlenebilmektedir.

Kütle polimerizasyon yönteminin diğer polimerizasyon yöntemlerine göre bazı dezavantajları vardır;

1- Açığa çıkan ısı ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılmadığından sıcaklık kontrolü oldukça güçtür.

2- Reaksiyona girmeyen monomerlerin ortamdaki uzaklaştırılması zordur. (Kara 2004, Carraher 2007).

2.1.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Uygun emülsiyon yapıcı maddeler sayesinde su içerisine çok ince dağılan monomerlerin polimerleştirilmesiyle gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde su içerisinde yüzey aktif madde ve suda çözünebilir bir başlatıcı bulunur. Reaksiyon ortamı sürekli karıştırılarak monomerlerin çok küçük parçacıklar halinde dağılması sağlanır.

Emülsiyon polimerizasyonunda polimerleşme reaksiyonları, yüzey aktif maddeler tarafından oluşturulan miseller içerisinde gerçekleşmektedir (Nomura ve ark. 1993).

Oluşan bu yüzey aktif maddeler hidrofobik uçları içe, hidrofilik uçları ise dışa doğru olacak şekilde yönlenmişlerdir. Hidrofobik monomer damlacıklarının etrafında toplanan yüzey aktif moleküller; hidrofobik uçlarıyla monomere, hidrofilik uçlarıyla suya yönelir. Böylelikle monomer-su arayüzüne yerleşen yüzey aktif maddeler, damlacıkların birbirleriyle yapışmasını engelleyerek kararlı haldeki emülsiyonları oluşturur. Yüzey aktif maddeler, kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılan belli bir konsantrasyonun üzerinde miselleri oluşturmaktadırlar.

Kritik misel konsantrasyonun (CMC) altında polimerleşmenin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Oluşturulan misellerin hidrofobik kısmı monomerin hidrofobik kısmıyla etkileşeceğinden monomerler misel içerisine girer ve böylece yapı şişer. Ayrıca miseller stabilizör görevi de görerek emülsiyonun bozulmasını engellemiş olur.

Emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı olarak, genelde suda çözünebilen iyonik başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyonun birinci aşamasında çekirdeklenme adı verilen misel oluşumu gerçekleşir. Monomerler bu damlaların dışında kalmaktadır. Sulu fazda çekirdeklenme başlar ve burada oluşan radikal yapılar polarlığın azalması sonucu misellerin içerisine girer.

İkinci basamakta monomerler sulu fazdan misel içine difüzlenerak polimerizasyon reaksiyonları başlatılır. Bu basamakta reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Son basamakta ise, monomerler misel içerisinde tamamıyla kullanılarak polimerizasyonun tamamlanması sağlanmaktadır. Oluşan miseller aynı boyutta olduğu için polimerleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen mikroküreler aynı büyüklüktedir. Bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda oluşan taneciklerin boyut dağılımı oldukça küçüktür. Polimerizasyon reaksiyonu tamamlandıktan sonra ortamda bulunan emülsiyon ajanlarını uzaklaştırmak için iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Hunkeler ve ark. 1992).

Emülsiyon polimerizasyonu daha çok mikro küre üretiminde kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonu ile 0,05 ile 5 µm boyutunda polimer mikro küreler elde edilirken, emülsiyon polimerizasyonunda 1 µm 'den daha büyük boyutlarda mikro küre elde edilemez.

Yöntemin süspansiyon polimerizasyonundan farkları ise;

- 1- Elde edilen polimer mikro küre boyutlarının çok daha küçük olması,
- 2- Dağıtma ortamı organik çözücü yerine sulu faz olması,
- 3- Katkı maddelerin fazlalığı ürün kirliliğine neden olmaktadır. Bu kirlilikleri uzaklaştırmak için ek sistem ekipmanlarına ihtiyaç duyulmakta ve sonuç olarak daha fazla maliyet gerektirmektedir (Hunkeler ve ark. 1992).

- 4- Oluşan polimerleri miselden uzaklaştırmak oldukça zordur. Ayrıca katı polimer elde etmek için ayırma, saflaştırma ve kurutma gibi ek işlemlere ihtiyaç vardır ve ortamın pH'sı son derece önemlidir (Kara 2004, Bağda 1976).

2.1.2.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle günümüzde birçok ticari polimer üretilmektedir. Pek çok doymamış monomerin polimerleştirilmesinde kullanılan bir heterojen polimerizasyon tekniğidir. Bu teknikle aynı boyutta düzgün, küresel tanecik elde edildiğinden “boncuk veya inci polimerizasyonu” olarak da adlandırılmaktadır. (Marck ve ark. 1985).

Endüstriyel alanda büyük miktarlarda polimer küreler elde etmek için sıkça kullanılan bir yöntemdir (Karataş 2005). Bu yöntemle tanecik boyutları 10 – 100 µm aralığında çapraz bağlı, gözenekli kopolimer mikro küreler üretilmektedir. Bu yöntemi ilk kez Hoffman ve Delbruch 1909'da geliştirdi. Polimerizasyon reaksiyonu monomerde çözünebilen bir başlatıcıyla (azo bileşikleri ya da peroksitler) başlatılır (Machado ve ark. 2000). Monomer veya monomerler su ortamında sürekli karıştırma ile asılı damlacıklar halinde bulunur ve birbiri ile karışmayan iki ayrı faz meydana gelir. Polimerizasyon bu asılı damlacıklar içerisinde gerçekleşir. Dispers (dağıtma) ortam olarak genellikle su kullanılmakta ve su fazıyla daha kolay ısı transferi yapılabilmektedir. Sıvı halden katı hale geçen damlacıkların birbirlerine yapışmasını önlemek ve ortamın kararlılığını sağlamak için sürekli karıştırma uygulanmakta ve süspansiyon ajanlarından yararlanılmaktadır (Elias 1977).

Bu polimerizasyon metodunun en önemli avantajları;

- Ortam viskozitesi düşük olmaktadır,
- Sıcaklık kontrolü kolaylıkla yapılabilmekte ve molekül ağırlığı dağılımında homojenlik sağlanabilmektedir.
- Reaksiyon küçük damlalar içerisinde gerçekleştiğinden polimerizasyon ısısı kolay bir şekilde ortamdan uzaklaştırılabilmektedir.

Yöntemin önemli dezavantajları ise;

- Sürekli karıştırma gereksinimi,
- Maliyeti artırıcı süzme, yıkama, kurutma gibi karmaşık ve fabrikasyon için daha fazla yardımcı işlemler gerektirmesi,
- Ürün verimin nispeten düşük olması,
- Yüzey aktif (süfaktant) maddelerin ürün yüzeyine adsorbe olarak ürünü kirletmesi,
- Ürün boyut dağılımının geniş bir aralıkta olması
- Homojen kompozisyona sahip mikro kürelerin zor elde edilmesidir (Elias 1977).

Süspansiyon polimerizasyonu prosesiyle istenilen özelliklere sahip çapraz bağlı, gözenekli kopolimer mikro küreler elde etmek için;

1. Reaktör ve tipi
2. Karıştırma hızı
3. Monomer - su oranı
4. Sıcaklık
5. Başlatıcının etkisi
6. Çapraz bağlayıcı etkisi
7. Stabilizatör etkisi

gibi parametrelerin optimize edilmesi gerekir (Kara 2004). Bu polimerizasyon yöntemini uygularken dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de, polimerlerin bir araya gelerek yığın oluşturmasını önlemektir. Monomerlerin yaklaşık %20'lik kısmı polimere dönüştüğünde, reaksiyon ortamı daha yoğun bir hale gelir. Dolayısıyla yapışma, çökme gibi durumlar meydana gelmekte ve süspansiyon çamuru denilen yığılmalar oluşabilmektedir. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler birbirine yapışarak yığılır ve blok halinde çökelmeler olur. Bu durumun önlenmesi için ortama stabilizör eklenmesi gerekmektedir.

2.2. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı destek yüzeyine tutunması olayına adsorpsiyon, tutunan bu taneciklerin tekrar yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde yüzeyinde ya da fazlar arası yüzeyde temas etkileri ve yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak konsantrasyonun artması olarak tanımlanır (Ateş 2009). Adsorpsiyon olayında, adsorpsiyacı katıya adsorban, yüzeyde tutunan maddeye adsorbat adı verilir.

Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayını birbirine karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda absorplanan madde absorpsiyacıya içine doğru yayılır. Adsorpsiyonda ise adsorbat, adsorbanın sınır yüzeyine tutunur. Adsorpsiyonun yüksek seviyede olması; adsorbanın, hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olmasına ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemler için her iki durum birlikte dikkate alınır. Adsorpsiyonu etkileyen bu gibi durumlar büyük önem taşımaktadır (Aksu ve Gönen 2000).

Çevre kirliliğinin önlenmesi üzerine teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, doğal ve sentetik adsorbanlar üzerine pek çok araştırmalar yapılmakta ve son yıllarda adsorpsiyona dayalı ayırma teknikleri daha fazla önem kazanmaktadır. (Kirk-Othmer 1997, Temoçin 2000). Adsorpsiyon olayı daha çok toksik ve biyolojik olarak bozunmaya dayanıklı maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Bu işlem, özellikle biyokimyasal süreçlerle arıtımı gerçekleşmeyen veya çok zor gerçekleşen kirleticilerin gideriminde alternatif bir yöntem olarak önem kazanmaya başlamıştır.

Adsorpsiyon, atık su arıtımında sıklıkla kullanılan bir proses olmamasına rağmen, arıtılmış atık suların kalitesini artırmak amacıyla ileri bir arıtıma yöntemi olarak tercih edilmektedir. Gelecekte özellikle koku, organik madde, ağır metal ve boyarmadde gibi kirleticilerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kullanılacağı kabul edilmektedir. Endüstriyel atık sularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde son derece etkin ve maliyetinin düşük olması da ayrıca tercih sebebi olmaktadır.

Adsorpsiyon işlemini daha az maliyetli ve aktif şekilde kullanılabilir hale getirmek için birçok araştırmacı daha ucuz ve yeniden kullanılabilir adsorban malzeme sentezlemeye çalışmaktadır (Şahan 2007). Adsorban olarak genellikle aktif karbon, nanomateriyaller, polimerler, reçineler, alüminyum oksit, jeller, silikatlar, talaş, kil, zeolit gibi birçok değişik malzeme kullanılmaktadır (Kabaş 2007).

Çizelge 2.1. Endüstrilerde Ticari Olarak Kullanılan Adsorban Çeşitleri (Dabrowski 2001)

KARBON ADSORBANLAR	MİNERAL ADSORBANLAR	DİĞER ADSORBANLAR
<ul style="list-style-type: none"> • AKTİF KARBONLAR • AKTİF KARBON FİBERLER • MEZOKARBON MİKROTANELER • MOLEKÜLER KARBON ELEKLER • KARBONLU NANOMATERYALLER • FULLERENLER • HETEROFULLERENLER 	<ul style="list-style-type: none"> • SİLİKAJEL • AKTİF ALÜMİNYUMOKSİT • METAL OKSİTLER • METAL HİDROKSİTLER • ZEOLİT • KİL MİNERALLERİ • KATMANLI KİLLER • GÖZENEKLI KİLLER • İNORGANİK NANOMATERYALLER 	<ul style="list-style-type: none"> • POLİMERLER • KOMPOZİT ADSORBANLAR: (KOMPLEKS MİNERAL – KARBON Zn, Ca İÇERİKLİ) • KARIŞIK SORBENTLER

2.2.1. Adsorpsiyon Prosesinin Uygulama Alanları

İçme ve atık su arıtımında önemli rol oynayan adsorpsiyon, yüksek miktarda saflaştırma sağladığından arıtıma proseslerinin son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark. 1992).

Adsorpsiyon prosesinin kullanım amaçları:

- 1) Kötü kokuların uzaklaştırılmasında,
- 2) Biyolojik arıtma sistemlerinde girişim yaparak arıtılmadan tesisten çıkan herbisit, insektisit, pestisit gibi maddelerin atık sulara karışmadan giderilmesinde,
- 3) Küçük miktarda toksik içeren (fenol, nitro gibi) organik bileşiklerin sulardan uzaklaştırılmasında,
- 4) Klor giderme (deklorinasyon) ve deterjan atıklarının uzaklaştırılmasında,

5) Endüstriyel atıklardaki renkli organik bileşiklerin dekolorizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır.

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler ise;

- Adsorban ve adsorbatın miktarı ve cinsi,
- Ortam şartları (sıcaklık, pH, konsantrasyon vb.)
- Adsorbanın yüzey özellikleri, boyutu ve dağılımı,
- Adsorbanın yüzey alanı, gözenekliliği ve porozite gibi değişik parametrelere bağlıdır. (Berkem ve Baykut 1977).

Adsorpsiyon olayını özetleyecek olursak;

1. Adsorpsiyon olayı spesifikdir. Yani adsorbanın seçici özelliğinden dolayı bazı maddeler az, bazı maddeler çok adsorplanır, bazısı da hiç adsorplanmaz.
2. Adsorpsiyon olayı hızlı gerçekleşir ve adsorban doygunluğa ulaştıkça adsorpsiyon hızı da azalmaktadır.
3. Adsorpsiyon, adsorbanın hem yüzey alanına, hem kimyasal özelliklerine hem de geçirmiş olduğu ön işlemlere bağlılık göstermektedir.
4. Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, çözeltideki madde miktarıyla matematiksel olarak ilişkilidir.
5. Adsorpsiyon tersinir olarak gerçekleşirse, adsorbe olan maddeler tekrar çözelti ortamına desorbe olabilir (Güçlü 1999).

2.2.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işlemi; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz, katı-sıvı fazlarında adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim türüne bağlı olarak üç farklı şekilde meydana gelmektedir.

1. Kimyasal adsorpsiyon
2. Fiziksel adsorpsiyon
3. İyonik (İyon değişimi) adsorpsiyon

2.2.2.1. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kemisorpsiyon olarak da bilinen kimyasal adsorpsiyon; adsorban ile adsorbat arasında elektron alış-verişi ya da paylaşımı sonucu kimyasal bağlarla gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyonun oluşması için, bir aktiflenme enerjisi gerektiğinden “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak -200 kJ/mol olduğundan bu tür adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekir. Fiziksel adsorpsiyonun hızı, sıcaklık artışıyla hızlı bir şekilde azalırken, kemisorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır (Smith 1981).

Eğer sıcaklık çok fazla yükseltirse fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Ayrıca kemisorpsiyonla oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetlidir. Bu yüzden kemisorpsiyon tek yönlü yani tersinmez olarak meydana gelir. Adsorplanmış moleküller, yüzeyi monomoleküler yani tek tabaka olarak kaplar. Daha sonra kaplanan bu yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonla diğer moleküller tabaka şeklinde adsorplanabilir (Ateş 2006). Ayrıca adsorpsiyon katının tüm yüzeyinde değil sadece aktif merkezlerinde gerçekleşir (Türkaslan 2006).

2.2.2.2. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Bu adsorpsiyon türünde adsorban ile adsorbat arasında uzun mesafeli, zayıf van der Waals etkileşimleri meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon olayı ekzotermik olup adsorpsiyon ısısı yaklaşık -20 kJ/mol civarında olan etkileşimlerdir. Fizisorpsiyon genellikle sıcaklık artışıyla azaldığı halde, kemisorpsiyon ekzotermik veya endotermik olabileceğinden aktivasyon enerjisine bağlı olarak artma veya azalma gösterebilmektedir (Gregg ve Sing 1982). Fizisorpsiyon çok tabakalı (multimoleküler) ya da tek tabakalı olarak gerçekleşebilir. Van der Waals adsorpsiyonu olarak bilinen bu adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi ya çok düşüktür veya adsorpsiyon hiç enerji gerektirmez. Bu nedenle adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulur. Ayrıca sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyonun hızı azalır (Ateş 2009). Fizisorpsiyon, adsorbanın tüm yüzeyini ilgilendirir ve tersinir olup, seçimsel değildir. Ayrıca adsorbatın adsorban yüzeyinden tamamen ayrılması yani desorpsiyonu mümkündür.

2.2.2.3. İyonik (İyon değişimi) Adsorpsiyon

Adsorbat ile adsorban arasındaki zıt elektrik yüklerin çekimi ile meydana gelmektedir. Yani adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere iyonik yapıdaki adsorbatın elektrostatik olarak bağlanması sonucu oluşur. Burada adsorban ile adsorbatın yük miktarları ve molekül büyüklükleri önemlidir. Küçük çaplı ve yük miktarı fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Katı adsorban üzerine adsorbat molekülü kimyasal, fiziksel veya iyonik olarak bağlanabilir. Her üç adsorpsiyonun özellikleri farklı olmasına rağmen çoğu durumda kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon arasında bir ayırım yapmak oldukça zordur. Yani bu adsorpsiyon türleri aynı ortamda beraber oluşabilir. Dolayısıyla adsorpsiyonda çoğu zaman bu üç durum birlikte gözleendiğinden tek tip adsorpsiyon prosesiyle süreci belirlemek oldukça zordur (Özkan 2005, Yörükoğulları 1997). Adsorpsiyon olayının açıklanmasında, iyonların yük/yarıçap oranı, kimyasal yapıları ve diğer parametrelerin tümü dikkate alınmalıdır (Bütün 2006).

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak geliştirilen bağıntılarla ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi daha çok adsorbanın adsorbe ettiği adsorbat miktarıyla denge sonrası çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Başka bir ifadeyle sabit sıcaklık ve basınçta adsorban tarafından tutulan madde miktarının, dengede bulunan adsorbat derişimine göre bir fonksiyonudur.

Adsorpsiyon prosesi adsorban yüzeyinde biriken madde miktarıyla çözeltide ortamında kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyondan sonra çözeltide adsorplanmayan madde miktarı C_e ile adsorbanın birim ağırlığı başına adsorpladığı miktar Q_e arasındaki ilişki, adsorbanın adsorbat ile nasıl etkileştiğini ifade eder ve bu da adsorbanların optimizasyonları için son derece önemlidir. Aslında bu durum yeni adsorpsiyon sistemlerinin hazırlanmasına ve denge izoterm modellerinin oluşturulmasına büyük katkı sağlamaktadır. (Şahan 2007).

Adsorpsiyonun hangi izoterm modeline uygun olduğunu bulmak için deneysel veriler tüm izoterm modellerine aktarılır. Elde edilen verilerle doğrusal bir grafik oluşturulur ve regresyon katsayısının (R^2) 0,95'ten büyük olması durumunda seçilen izoterm modeli adsorpsiyon için en uygunu olarak verilebilir. Bir adsorpsiyon çalışması birden fazla izoterm eğrisine uyabilmektedir (Demirbel 2011). Bu nedenle uygulanabilir tek bir izoterm modeli bulunmamaktadır. İzoterm modelleri üzerinde bazı varsayımlar yapılarak farklı alanlarda kullanılabilen yeni modeller geliştirilmektedir. Bu modellerin türetilmesi daha çok adsorban veya adsorbattan birinin değiştirilmesiyle elde edilir. En fazla kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleridir (Ng ve ark. 2003, Wong ve ark. 2004, Aksu ve Yener 2001, Aksu ve ark. 1999).

2.2.3.1. Langmuir İzotermi

Adsorpsiyon çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülüne layık görülen Irving Langmuir 1916 yılında kimyasal adsorpsiyonu açıklayan basit bir izoterm denklemi geliştirdi.

Bu izoterm modeline göre;

- Adsorpsiyon, yüzeydeki aktif bölgelerde ve tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir.
- Adsorbanın tüm yüzey merkezleri eşdeğerdir ve yüzey mükemmel derecede düzgündür.
- Tüm aktif merkezler adsorbat iyonlarına eşit miktarda çekim uygular ve adsorbat moleküllerin komşu moleküllerle etkileşimde bulunmadığını varsayar.
- Belli bir merkezde adsorbe olan bir molekülün tutunma yeteneği komşu merkezlerin dolu veya boş olmasına bağlı değildir.
- Yüzeydeki tüm aktif merkezler dolduğunda adsorpsiyon dengeye gelmiştir ve adsorplanan madde miktarı maksimum seviyeye ulaşmıştır.
- Adsorpsiyon, aynı mekanizma ile gerçekleşir ve adsorbe olan moleküllerin aynı yapıya sahip oldukları kabul edilir (Smith 1981).

Langmuir izoterm eğrisinde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç miktarı ile lineer olarak artar. Doyma noktası anında, yüzey tek tabaka ile kaplanmıştır ve adsorbe olan adsorbat miktarı zamanla sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı, adsorbat miktarına ve adsorbandaki aktif bölgelerin sayısına bağlı olarak artmaktadır. Desorpsiyon hızı ise adsorpsiyon hızının tam tersi olarak adsorplanmış adsorbat miktarıyla doğru orantılıdır.

Langmuir izoterm denklemini Langmuir kinetik açıdan, Volmer termodinamik olarak, Fowler ise istatistiksel yönüyle incelemiştir (Yörükoğulları 1997). Bu izoterm modeli özellikle tek tabakalı gerçekleşen heterojen adsorpsiyonların denge durumunu tam olarak açıklayamaz.

Langmuir izoterminin matematiksel eşitliği şu şekildedir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_L} + \frac{C_e}{Q_e} \quad (2.1)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L).

Q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorbe olan madde miktarı (mg/g).

K_L : Bağlanma bölgelerinin afinitesini gösteren Langmuir sabiti (L/mg).

Q_L : Tek tabakalı (monolayer) adsorpsiyon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

K_L değeri adsorbatın adsorbana ilgisinin bir ifadesidir. Denklemdaki C_e/Q_e değerlerinin C_e değerlerine karşı grafiği çizilirse, grafiğin kesim noktası $1/Q_L K_L$ ' yi, eğim ise $1/Q_L$ değerini vermektedir.

Langmuir izoterminde K_L Langmuir sabitini açıklamak ve adsorpsiyon elverişliliğini bulmak için Hall ve ark. (1966) boyutsuz dağılma parametresini önermişlerdir. Bu sabitin 0-1 arasında değerler alması adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi verir (Aksu ve Yener 2001, Basibuyuk ve Forster 2003, Ho ve Wang 2004, Bayat 2002).

$$R_L = \frac{1}{1+C_e K_L} \quad (2.2)$$

Çizelge 2.2. R_L (dağılma) Değerleri ve İzoterm Tipleri (Smith 1981)

R_L Değerleri	İzoterm Türü
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.2.3.2. Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında geliştirdiği ampirik bir denklemlerle heterojen sistemlerin adsorpsiyonunu tanımlamıştır. Adsorbanların çoğunun yüzeyi homojen değildir ve adsorbatlar arasında meydana gelen etkileşimler nedeniyle Langmuir izotermine uymazlar. Yani adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon alanları heterojen olarak dağılmıştır. Bu izoterm modeli tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyonu açıklamakta oldukça başarılıdır. Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeyler üzerinde tek düze adsorpsiyon ile çok tabakalı adsorpsiyona uygulanabilmektedir.

Freundlich, adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.3)$$

Eşitliğin her iki tarafının logaritması alınır;

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (2.4)$$

lineer formuna dönüştürülebilir.

C_e : Denge anında (adsorpsiyon sonrası) çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Q_e : Adsorbanın birim yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Freundlich sabiti (adsorbanın adsorbata karşı ilişkisini gösteren bir sabittir)

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren bir değerdir. 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon gerçekleştiğini gösterir.

$1/n$: Heterojenite faktörüdür.

Bu değerın sıfıra yakın olması yüzeyin o kadar heterojen olduğunu gösterir ve dolayısıyla heterojen adsorpsiyonlarda Langmuir'e göre daha doğru sonuçlar vermektedir.

$\log Q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğı çizilirse doğrunun y eksenini kestiğı nokta $\log K_F$ 'yi eğim ise $1/n$ 'yi vermektedir.

Sabit sıcaklıkta adsorpsiyon enerjisi arttıkça n değeri azalmaktadır. Yani n değeri küçüldükçe adsorpsiyon daha kuvvetli gerçekleşmiş olur. $n < 1$ durumunda adsorban üzerine adsorbatın uygun bir şekilde adsorpsiyonu gerçekleşmiş demektir. $n > 1$ olduğunda ise adsorban üzerine adsorbat uygun olmayan bir şekilde adsorplandığını göstermektedir (Sarıkaya 2007).

2.2.4. Adsorpsiyon Kinetiğı

Bir kimyasal reaksiyonun mekanizmasının belirlenmesinde o olayın kinetiğinin incelenmesi gerekir. Adsorpsiyon kinetiğı ile etkin adsorban-adsorbat temas süresi (alıkonma süresi) ve adsorpsiyon hızını etkileyen adsorpsiyon basamakları belirlenebilir. Bu işlem adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasında önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Adsorbatın adsorban tarafından adsorplanmasında dört önemli işlem vardır (Keskinan ve ark. 2003).

- Film tabakası difüzyonu: Ortamdaki adsorbat, adsorbanı kapsayan film tabakası sınırına doğru difüzlenir. Bu basamakta karıştırma işlemleri gibi etmenler var ise bu adım ihmal edilebilir.
- Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakası sınırına gelen adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine doğru yönelir.
- Parçacık içi difüzyonu: Adsorbat adsorbanın gözenekli boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği alana doğru ilerler.
- Sorpsiyon: Adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer hareketsiz faz adsorban ise, birinci basamak en yavaş adımdır ve adsorpsiyon hızını belirleyici olabilmektedir. Bundan dolayı eğer akışkan faz hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızında artma gözlenir. Genel olarak adsorpsiyon hızını ikinci ve üçüncü basamaklar belirler (Başbüyük ve Forster 2003). Çünkü son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu varsayıldığından adsorpsiyon hızına etkileri ihmal edilebilecek düzeydedir (Chu ve Chen 2002).

Adsorpsiyon için birçok kinetik model önerilmiştir. Bu modeller adsorban ve adsorbat arasındaki adsorpsiyon mekanizmasını anlamada büyük önem arz etmektedir.

2.2.4.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Hız Eşitliği (Lagergren Eşitliği):

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2.5)$$

k_1 : Lagergren yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}).

t : Zaman (dk).

Q_e : Dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g).

$\log(Q_e - Q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği çizilirse eğim $k_1/2,303$ 'ü verir. y eksenini kestiği nokta ise; $\log Q_e$ 'i vermektedir.

2.2.4.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Hız Eşitliği (Ho Eşitliği):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2.6)$$

Q_e : Dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g).

k_2 : Ho yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk).

t/Q_t 'ye karşı t değerleri grafiğe geçirilirse eğim $(1/Q_e)$ ve kesim noktasından k_2 değeri hesaplanabilmektedir.

2.2.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli:

$$Q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (2.7)$$

C , adsorpsiyon sürecinde sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi vermektedir.

Q_t : Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g).

k_{dif} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^{1/2}).

$t^{1/2}$: Yarı zaman (dk^{1/2}).

Adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan partikül içi difüzyon prosesi ile adsorbat molekülleri çözelti ortamından adsorbana taşınırlar. Bu modelin geçerli olabilmesi için Q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiği lineer olmalıdır.

2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleştiğinden adsorpsiyon serbest enerji değişimi (ΔG^0) daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyon öncesi düzensiz olan adsorbat molekülleri katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi (ΔS^0) daima negatif işaretlidir. Yani ortamın entropisi azalıyor demektir. Bu durumda $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ denklemine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi ya da adsorpsiyon ısı (ΔH), negatif işaretli olur. Bu durum adsorpsiyon olayının ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Belirli bir sıcaklıkta meydana gelen adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerjisini belirlemek için Langmuir sabiti K_L 'den ve denge sabitinin sıcaklıkla değişimini veren van't Hoff eşitliğinden yararlanılır.

Bu denklemin genel hali Şu Şekildedir:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.8)$$

$$\Delta G^0 = -KT \ln K_L \quad (2.9)$$

EŞitlik (2.8)'de yer alan R değeri, gaz sabiti olup 8.314 J/mol K'dir. Denklemden K_L 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden entalpi değişimi ve y eksenini keŐtięi noktadan entropi değişimi bulunur. EŞitlik (2.9)'daki denklem yardımıyla da her sıcaklık için ΔG^0 değeri bulunabilir.

2.3. Boyarmaddeler

Boyarmadde, uygulanan yüzeyle kimyasal reaksiyon vererek yüzeyin renklendirilmesini sağlayan maddelerdir. Boyarmaddeler cismin yüzeyindeki reaktif gruplara kimyasal olarak bağlandığından, boyanan yüzey herhangi bir fiziksel iŐlemlle başlangıçtaki renksiz haline geri döndürülemez (Uzun 1997).

Boyarmadde, belli bir renk tonuna sahip olmalı ve yüzeyle sıkıca tutunabilmelidir. Boya ise bir bağlayıcı ile karıŐmıŐ fakat znmemiŐ pigment denilen renkli bir tozdan oluşan karıŐımlardır. Yani yüzeylerin dış etkilerden korunması, daha güzel bir görünüme sahip olması veya renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir. Boyalar uygulanan yüzey üzerinde bir film tabakası oluşturur, ancak yüzeyle reaksiyona girmez. Dolayısıyla kazıyarak yüzeyden kolayca uzaklaŐtırılabilir.

1856 yılında Henry Perkin ilk sentetik boyarmaddeyi keŐfetmiŐtir. ‘‘Mauveine’’ veya ‘‘Anilin moru’’ olarak adlandırılan bu boyarmaddeyi elde etmek için anilini, potasyum dikromatla yükseltgeyerek siyah bir ürün elde etmiŐtir.

Bu durum birçok kimyacı için umutsuzluk olarak görünse de daha sonra bu maddeyi zcden ekstrakte etmeyi baŐarmıŐ ve patentini almıŐtır.

1876 yılında Witt boyarmaddenin kimyasal yapısının iki gruptan meydana geldiğini ileri sürmüştür. Boyarmaddenin ilk gurubuna yani renk veren kısmına kromofor grup denir. Kromofor gruplar genellikle doymamış bağlara sahip olup, belli dalgaboyundaki ışığı absorbe ederler. Azo, nitro, nitrozo, karbonil, vb. içeren yapılar bu gruba örnektir. Diğer grup ise renk artırıcı anlamındaki oksokrom gruptur. Oksokrom grup aynı zamanda suda çözünürlüğü sağlar. Bunlar karboksilik asit, hidroksil, metoksi, sülfonik asit, amino, vb. guruplardır (Zollinger 1991).

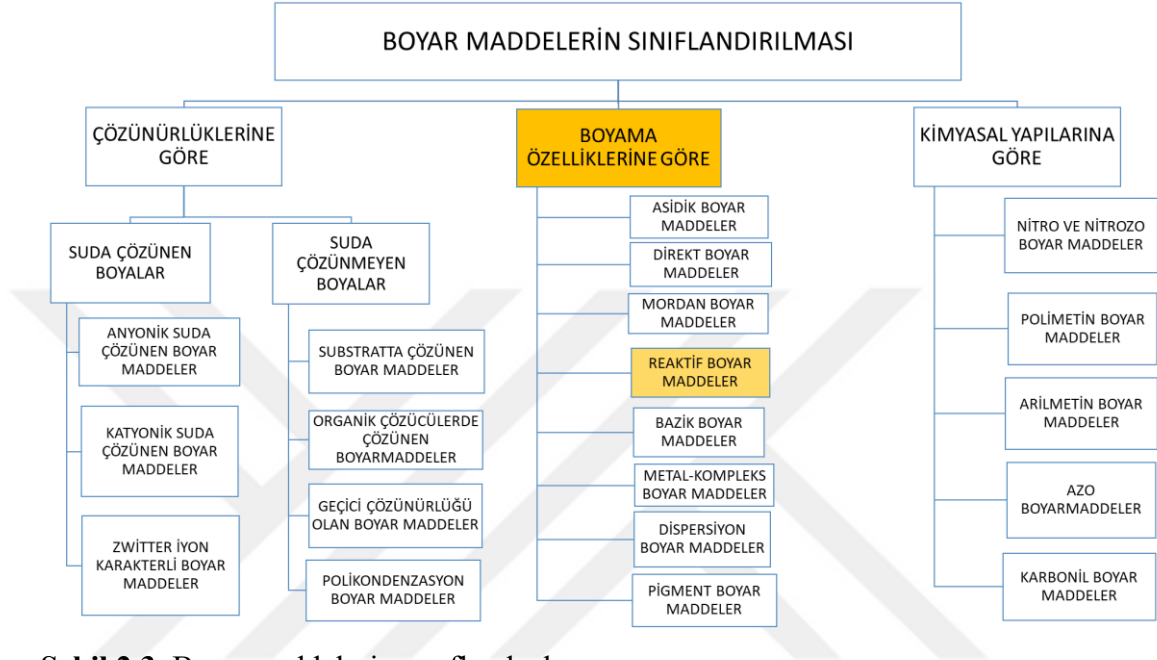
Bu iki fonksiyonel grup, boyarmaddenin yüzeye uygulanmasını kolaylaştırır ve renk kabiliyetini artırır. Kromojen ise kromofor ve oksokrom grupların beraber bulunduğu bileşiklere denir. Boyarmaddeler spektrumda 400–800 nm aralığında görünür bölgede absorpsiyon piki vermektedir. Bu dalga boyundaki ışığı absorbe eden maddeler absorbe ettikleri rengin tamamlayıcısı olan renkle (Complementary) görünür. Mesela, absorpsiyon maksimumu 425-450 nm (menekşe rengi) bölgesine düşen bir maddenin görünen rengi sarı-yeşildir. Işığın absorblanan kısmı absorblanan renk, yansıtılan kısmı komplementer renktir. İnsan gözünün algıladığı renk bu komplementer renktir (Vigo 1994, Sevimli 2000).

Çizelge 2.3. Absorblanan ve Yansıyan Renkler (Needles 1986)

Absorblanan Işığın Dalga Boyu (nm)	Absorblanan Renk	Komplementer Renk
400-435	Mor	Sarı-yeşil
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Yeşil-mavi	Turuncu
490-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-560	Yeşil	Eflatun
560-580	Sarı-yeşil	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Yeşil-mavi
605-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

2.3.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler sınıflandırılırken; çözünürlükleri, kimyasal yapıları, boyama özellikleri ve kullanım alanları dikkate alınarak sınıflandırılır (Ömeroğlu 2007).



Şekil 2.3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

2.3.1.1. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Boyar maddeler kimyasal yapılarından ziyade daha çok uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Yani elyafı boyama yeteneğine veya hangi yöntemle boyadığına bakılır (Kuruloğlu 2006, Kurbanova ve ark. 1998).

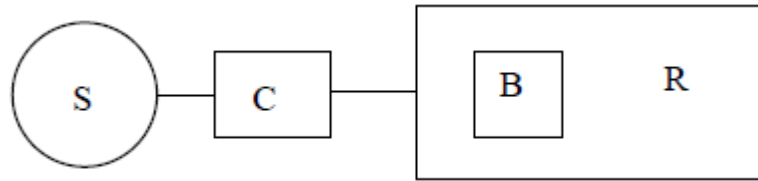
2.3.2. Reaktif Boyarmaddeler

2.3.2.1. Reaktif Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

Dünyada kullanılan boyarmaddelerin % 30'luk kısmını reaktif boyarmaddeler oluşturmaktadır. 1980'den bu yana kullanımı her geçen yıl % 15 artmaktadır (Al-Degs ve ark. 2009).

Tekstil endüstrisinde ise kullanılan boyaların % 60'ı reaktif boyarmadde, % 80'i azo grubu içeren reaktif boyarmaddelerdir. Reaktif grup içeren boyarmaddeler tekstil liflerindeki fonksiyonel gruplarla kimyasal bağ oluşturur. Uygun koşullar sağlandığında liflerle reaksiyona girerek, kovalent bağ oluşturabilen tek boyarmadde grubudur. Bu nedenle elyafa sıkıca bağlanabilmektedir.

Reaktif boyarmaddelerin ortak özellikleri, renk verici kromofor gurupla beraber molekülün çözünürlüğünü sağlayan oksokrom gurupları da içermesidir (Kuruloğlu 2006). Reaktif guruplar hem reaksiyon hızını belirler hem de boyarmaddenin reaksiyona girme eğilimini tayin eder. Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı aşağıdaki gibidir (Erkurt 2006).



Şekil 2.4. Bir Reaktif Boyarmaddenin Genel Yapısı

S (Suda çözünebilir grup): Hem selüloz hem de protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddeler, yapılarında 1/4 adet sülfonik asit grubu bulundurur. Bu guruplar varlığında boyarmaddenin çözünürlüğü sağlanır.

C (Renk veren grup): Elektronik absorpsiyondan sorumlu kromofor (renk verici) guruplardır. Boyarmaddelerin her sınıfında bu guruplara rastlamak mümkündür.

B (Köprü bağları): Molekülde renk veren gurup ile reaktif gurupları birbirine bağlar ve reaktif grubun aktivitesinde önemli rol oynar. Bunlar $-SO_2-$, $-CO-$, $-NH-$ gibi guruplardır. Köprü bağların diğer bir özelliği de boyarmaddenin elyafı ayrılmasını önlemesidir.

R (Reaktif grup): Tekstil liflerindeki fonksiyonel guruplarla kovalent bağ oluşturabilen yapılarıdır (Erkurt 2006). Boyarmadde eğer hidroliz olursa, tekstil lifleriyle reaksiyona giremez.

Reaktif boyarmaddeler;

- Çok parlak renklere sahip olmaları,
- Soğukta boyanabilmeleri,
- Elyafı kovalent bağ oluşturacak fonksiyonel gruplar içermesi
- Kolay uygulanabilmeleri
- Büyük enerji tasarrufu sağlamalarından dolayı kısa sürede geniş kullanım alanı bulmuştur (Clarke ve Knowles 1982).

Ayrıca çamaşır suyu gibi yükseltgenlere ve hidrojen peroksit gibi ağartıcılara karşı dayanıklı oldukları görülmüştür (Kertmen 2006).

2.3.3. Reaktif Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Reaktif boyarmaddeler reaktif grubun aktiflik derecesine ve kromoforun yapısına göre sınıflandırılır.

2.3.3.1. Reaktif Grubun Reaktiflik Derecesine Göre Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin boyama etkinlikleri reaktif gruba bağlıdır. Boyarmadde molekülünde bulunan heterosiklik halkaya ve diğer süstitüent gurupların özelliklerine bağlı olarak değişir.

2.3.3.2. Yüksek Reaktifliğe Sahip Soğukta Boyayan Boyarmaddeler

Boyarmadde eğer yüksek reaktifliğe sahipse ortama alkali ilavesine gerek kalmadan düşük sıcaklıklarda bile boyama işlemini kolayca gerçekleştirebilir.

2.3.3.3. Az Reaktifliğe Sahip Sıcakta Boyayan Boyarmaddeler

Reaktifliği düşük olan boyarmaddeler ile yüzey arasındaki reaksiyon yavaş olduğundan, reaksiyonu hızlandırmak ve alınan verimi arttırmak için sıcaklığı artırmak ve ortama alkali ilavesi yapmak gerekir. Bu sıcaklık değeri 60-80 °C civarındadır. Bu gruba örnek olarak floroklorometilpirimidin, monoklorotriazin ve trikloropirimidin grubu içeren boyarmaddeler verilebilir.

2.3.3.4. Kromofor Grubun Yapısına Göre Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler farklı kromofor gruplara sahiptir ve genellikle yapılarında azo, fitalosiyanın, formazon, antrakinon ve metal-kompleks azo grubu bileşikleri içerir.

2.3.3.5. Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

(-N=N-) çifte bağ içeren reaktif boyarmaddelerdir. Aromatik sülfon grubu veya azo grupları içerdiğinden en fazla kullanılan sentetik boyarmaddeler arasındadır. Dolayısıyla tekstil atık sularında daha fazla kirliliğe sebep olurlar (Mahmoodi ve ark. 2005).

2.3.3.6. Formazon Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Bu grup boyarmaddelerde, azo grubu (-N=N-) içerir. Ancak yapısal farklılıklar nedeniyle bu gruptan ayrılırlar. Formazon boyarmaddelerin en önemli bileşenleri, metal kompleksi içeren grupları barındırmalarıdır. Kompleks yapıya sahip bu boyarmaddeler genellikle bakır metali içerirler ve kırmızı-yeşil-maviye giden renk tonları oluştururlar (Hunger 2003).

2.3.3.7. Fitalosiyanın Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Fitalosiyanın grubu içeren boyarmaddelerde, merkez atom olarak nikel yada bakır gibi geçiş elementleri bulunur. Sülfonik asit benzeri gruplar bu merkez atomlara bağlanır. Bu boyarmaddelerin renkleri turkuaz ve yeşilin tonlarıdır (Hunger 2003).

2.3.3.8. Antrakinon Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Yapılarında kinon halkası bulunduran reaktif boyarmadde grubudur. Bu boyarmaddelerin kromofor grupları hem asidik hem de bazik ortamda kararlı bir yapıya sahiptir. Antrakinon grubu içeren boyarmaddeler parlak renklere sahip olup genellikle mor-mavi arası renk tonlarında bulunurlar (Hunger 2003).

2.3.3.9. Metal-Kompleks Azo Grubu İçeren Reaktif Boyarmaddeler

Adında anlaşıldığı üzere azo boyarmaddelerin, metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak meydana getirdikleri boyarmaddelerdir. Kompleks yapıda krom ve bakırla birlikte demir veya nikel gibi metalleri de içerebilir (Hunger 2003).

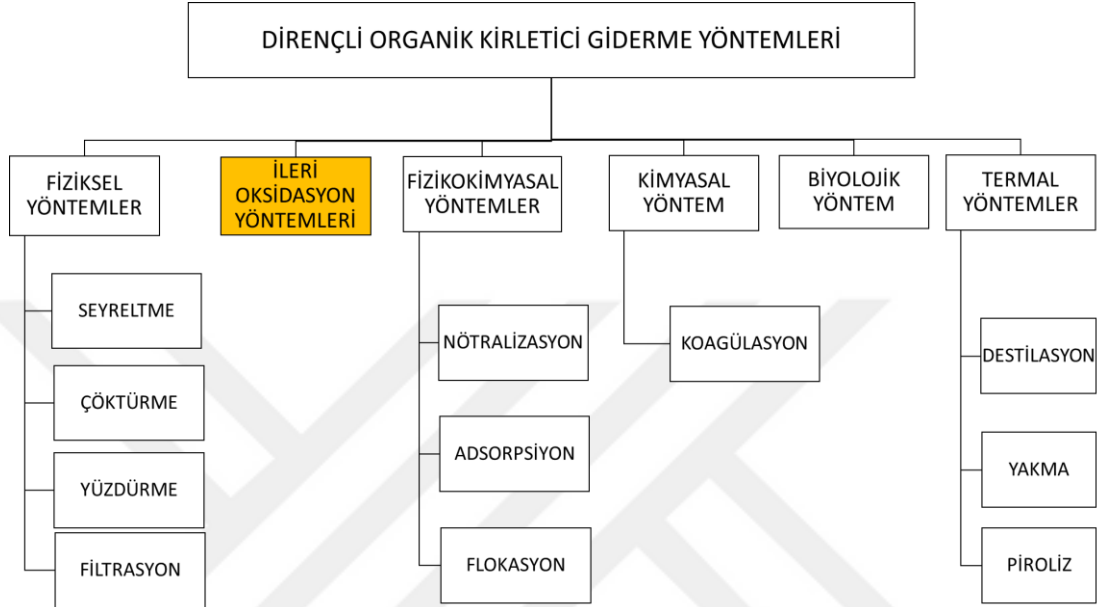
2.4. Tekstil Atıksularından İleri Oksidasyon Prosesiyle Renk Giderimi

İleri oksidasyon prosesleri (AOP), tekstil atık sularında bulunan boyarmaddelerin ve biyolojik olarak parçalanması çok zor olan organik kirleticilerin dekolorizasyon ve degradasyonunda kullanılan bir yöntemdir (Legrini ve ark. 1993).

Ekosisteme salınan renkli boyarmaddeler su yüzeyinde birikerek güneş ışığının geçişini engeller. Bu durum nehir ve göllerdeki fotosentetik reaksiyonların yavaşlamasına ve hatta durmasına kadar gidebilir. Ayrıca boyar maddeler toksik ve kanserojenik yapıda olduklarından organizmalarda birikerek çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Artan nüfus artışı ve suya duyulan ihtiyaç nedeniyle atık sulardan organik kirleticilerin giderimi hem biyolojik hem ekolojik bakımdan büyük önem arz etmektedir. Ancak boyarmaddeler kompleks ve kararlı bir yapıya sahip olduklarından dekolorize ve degrade edilmeleri oldukça zordur (Correia ve ark. 1994).

İleri oksidasyon yöntemlerinin temelinde •OH radikali üretmek vardır. Oluşan radikalik yapılar yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olup birçok organik kirleticiyi seçimsiz ve hızlı bir şekilde parçalayarak dekolorize eder (Stylidi ve ark. 2003).

Azo boyarmaddelerin çoğu aerobik yöntemlerle bozunmaz ancak dekolizasyonları bu prosesle kolay bir şekilde gerçekleştirilir. Bu nedenle, atık sulardaki boyarmaddelerin tamamen renksizlendirilmesinde güçlü bir alternatif yöntem olan “İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP)” karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.5. Organik Kirlenmelerin Gideriminde Kullanılan Yöntemler

2.4.1. İleri Oksidasyon Prosesleri

1. Fenton ($H_2O_2 - Fe(II)$ tuzları) prosesi
2. Foto-Fenton (UV/Fenton) prosesi
3. UV/Ozon prosesi
4. $UV + H_2O_2 + O_3$ prosesi
5. Heterojen fotokataliz ($UV + TiO_2$) yöntemlerini içermektedir.

2.4.1.1. Fenton (H₂O₂ – Fe (II) Tuzları) Prosesi

19.yy'da Fenton tarafından keşfedilen bu yöntem (Fe²⁺/H₂O₂) reaktifiyle hidroksil radikali üretimine dayanmaktadır. Birçok araştırmacı atık su arıtımı için bu yöntemi kullansa da daha çok fenoller ve herbisitler gibi toksik bileşikleri gidermede kullanılmıştır. Yöntemde •OH radikallerini oluşturmak için ekstra bir reaktana ihtiyaç yoktur.

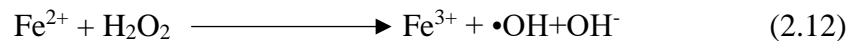
Fe²⁺ tuzlarına doğrudan H₂O₂ ilavesiyle oluşan bu karışım, organik kirletici içeren atık sulara eklenir. H₂O₂ ise doğrudan katalitik bozunmaya uğrayarak •OH radikalleri üretir. Bu radikallerin oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Fenton prosesiyle atık sulardan renk giderimi yapılabildiği gibi adsorbe olan halojenlerin de arıtılması mümkündür. Yöntemde kullanılan demir, toksik olmayan ve doğada bol bulunan bir elementtir. H₂O₂ ise kullanımı kolay ve güvenli bir bileşik olması gibi üstünlüklere sahiptir. Yöntemin bir diğer avantajı boyarmaddelerde bulunan ağır metaller nötralizasyon aşamasında demir oksitlerle çöktürülebilmektedir. Bu nedenle Fenton reaktifi ile giderim, H₂O₂ kullanılan diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir (Sewekow 1993).

2.4.1.2. Foto-Fenton (UV/Fenton) Prosesi

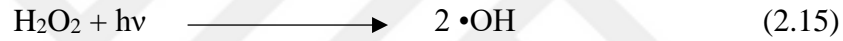
Bu proste Fenton reaktifleri, UV veya UV-vis ışığıyla birlikte kullanılarak organik kirleticilerin giderimi yapılmaktadır. Kullanılan ışığın dalga boyu 300 nm'nin üzerinde olması uygulanan işlemin verimini artırır ve degradasyon daha hızlı cereyan etmektedir. (Andreozzi ve ark. 1999).



2.4.1.3. UV/Ozon(O₃) Prosesi

UV' siz ozon uygulamaları 70'li yıllarda kullanılmaya başlanmış ve renk giderimi için büyük ölçüde başarı sağlanabilmiştir (Perkins ve ark. 1995). Daha sonra UV/Ozon prosesinin birlikte kullanılması, içme suların arıtılması ve dezenfeksiyonunda daha etkin sonuçlar vermeye başlamıştır. UV/O₃ yöntemi birçok organik bileşiğin gideriminde uygulanabilmektedir. O₃'ün absorpsiyon λ_{\max} değeri H₂O₂'ninkinden daha yüksek olduğundan aromatik yapıların dekolorizasyon ve degradasyonları daha hızlı gerçekleşebilmektedir (Legrini ve ark. 1993).

Bu prosesin oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



2.4.1.4. UV + H₂O₂ + O₃ Prosesi

Tekstil atık suların oksidatif dekolorizasyon ve degradasyonunda $\bullet\text{OH}$ radikalleri en önemli ara ürün parçacıklarıdır. UV/Ozon prosesine göre reaksiyon hızları karşılaştırıldığında H₂O₂ ilavesiyle $\bullet\text{OH}$ radikal oluşumunda hızlı bir artış olduğu gözlemlenmiştir (Legrini ve ark. 1993). Boyarmadde giderim hızı pH, UV ışığın şiddeti, boyarmaddenin yapısı ve ortamda bulunan diğer türlerin varlığına bağlıdır (Robinson ve ark. 2001).

2.4.1.5. Heterojen Fotokataliz (UV+TiO₂)

İleri Oksidasyon proseslerinden Heterojen Fotokataliz son 20 yılda en fazla gelişmekte olan bir ileri arıtma tekniğidir. Bu yöntemin temelinde düşük enerjili UV-A ($\lambda=320-400$ nm) ışığı ile yarı-iletken bir fotokatalizör birlikte kullanılır.

Başka bir kimyasala ihtiyaç duymadan doğrudan •OH radikallerinin üretilmesiyle dekolizasyon ve degradasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir. •OH radikalleri elektrofilik yapıda olup, seçimsiz bir şekilde atık sulardaki organik kirleticileri yükseltir. Organik moleküllere saldırarak onları parçalar ve daha az zararlı bileşiklere dönüştürür.

Son yıllarda çevre kirliliğinin giderilmesi için yapılan araştırmalarda heterojen fotokataliz yöntemi, TiO₂ yarı-iletkeni kullanılarak sularda ve havada bulunan organik kirleticilerin giderilmesinde en etkili yöntem olduğu belirlenmiştir (Linsebigler ve ark. 1995).

Heterojen fotokataliz yöntemiyle organik bileşikler CO₂, H₂O, CH₄ ve HCl gibi moleküllere yükseltgenerek daha küçük ve zararsız formlara dönüştürülebilmektedir. Deneysel çalışmalar bir çok alifatik ve aromatik bileşiğin bu yöntemle giderilebileceğini göstermiştir (Mills ve Le Hunte 1997).

Heterojen fotokataliz yöntemin avantajları:

1. Alışıl gelmiş arıtma yöntemlerin aksine organik kirleticiler zararsız ürünlere dönüştürülür.
2. Yoğun enerji kullanan metotlara göre, güneş ışığından faydalanabilme ve tekrar kullanılabilme özelliği sayesinde birçok yöntemden daha fazla alternatif sunar.
3. Tehlikeli endüstriyel atıkların dekolize ve degrade edilmesinde son derece etkili olmaktadır.
4. İkincil atık seviyesi çok düşük oranda olup katı, sıvı ve gaz fazındaki sistemlere rahatlıkla uygulanabilmektedir.

2.5. Yarı-İletken Fotokatalizörler

Herhangi bir fotokatalizör güneş ışığı ya da UV ışığına maruz kaldığında redoks uygulamalarına duyarlı hale gelmektedir. Bu durum tam dolu valens (değerlik bandı) bandı ve boş iletkenlik bandına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Yarı-iletken fotokatalizörler aslında iletkenlik bandı ile değerlik bandının bir band boşluğuyla ayrılmış maddeler olduğu söylenebilir.

Yarı-iletken bir fotokatalizör bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük enerjili bir foton absorpladığında değerlik bandında bulunan elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçer ve bu şekilde yük taşıyıcı guruplar meydana gelir. Oluşan elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri fotokatalizörün yüzeyine göç ederek redoks reaksiyonlarını başlatırlar ve organik molekülleri degrade ederler. Boşluklar ise tekrardan birleşebilir veya başka moleküllerle etkileşime girebilir. Fotokatalitik dekolorizasyon ve degradasyon reaksiyonlarında fotokatalizör olarak daha çok metal oksit bileşikleri kullanılır. Çünkü bu bileşiklerin değerlik bandları diğer yarı-iletken fotokatalizörlere göre daha pozitifdir. Işık destekli redoks reaksiyonlarında en yaygın kullanılan yarı-iletken fotokatalizör ise titanyum dioksittir.

Titanyum dioksitin günümüzde çok fazla tercih edilmesinin sebebi;

- Ekonomik yönden uygundur.
- Kararlı bir yapıya sahiptir.
- Toksisitesi azdır ve biyoyumludur.
- Hem kimyasal hem biyolojik açıdan inerttir

Yarı-iletken fotokatalizör metal komplekslerine örnek olarak TiO_2 , $SrTi_3$, GaP, ZnO, Fe_2O_3 , CdS, ZnS, WO_3 bileşikleri verilebilir (Bahnmann ve ark. 1991). Günümüzde sıklıkla kullanılan fotokatalizörlerin etkin dalga boyları ve bant enerji değerleri Çizelge 2.4.'te verilmiştir (Adaklı 2015).

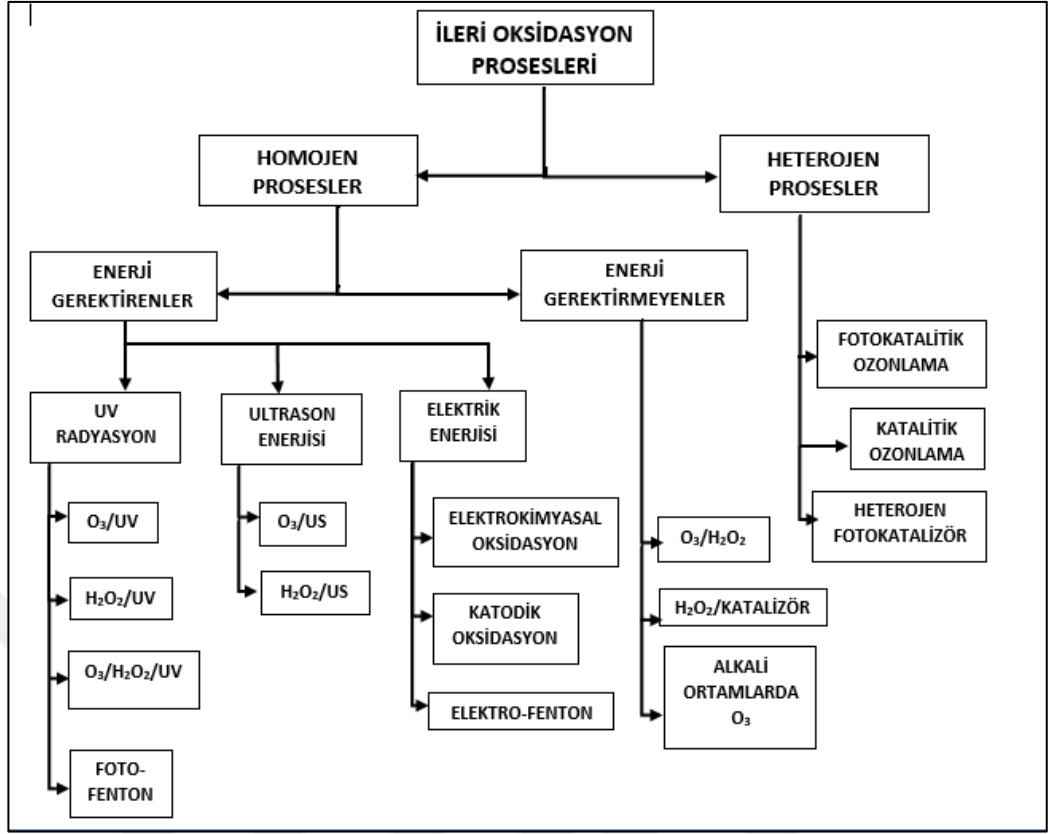
Çizelge 2.4. Bazı Fotokatalizörlerin pH=1’de Sulu Çözeltideki Bant Konumları (Robertson 1996)

Yarı iletken	Değerlik bandı (V)	İletkenlik bandı (V)	Bant aralık enerjisi (eV)	Dalgaboyu (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.3	390
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-1.0	2.3	2.3

2.5.1. Fotokatalizör Nedir?

Işıkla temas ettiğinde aktif hale geçerek, yüzeyinde yükseltgen ve indirgen bölgeler oluşturan yarı iletkenler olarak tanımlanır. Yarı-iletken bu fotokatalizörler UV ışığına maruz bırakıldığında ışığı absorplayarak kuvvetli oksitleyici ortam oluşturur ve böylece kimyasal tepkimeyi başlatmış olurlar.

Nehir, göl ve derelere salınan organik kirleticiler için doğal arıtma, güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Ancak bu ışınlar büyük organik molekülleri daha küçük moleküllere parçalamada yetersiz kalmaktadır. Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalar ise yarı iletken fotokatalizörlerin bu doğal arıtmayı hızlandırdıkları gözlemlenmiştir (Matthews, 1993). Hatta çok öncelerde bile UV ışığıyla aydınlatılan ZnO süspansiyonlarında organik bileşiklerin parçalandığı saptanmıştır (Tike 2007).



Şekil 2.6. İleri Oksidasyon Prosesinin Şematik Gösterimi

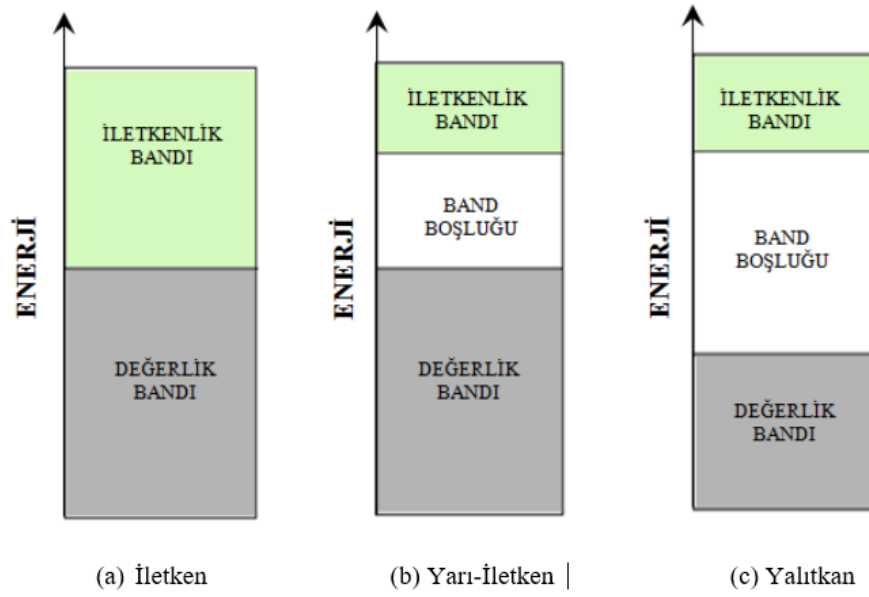
Fotokatalitik yöntem kullanılarak, yarı-iletken bir metal oksit üzerine gün ışığı veya ultraviyole ışınları gönderildiğinde katalizör yüzeyinde yüksek enerjili bölgeler oluşur. Bu bölgeler yüksek enerjiyi etrafındaki organik bileşiklere transfer ederek kimyasal reaksiyonları başlatmış olurlar.

2.5.2. Yarı İletkenlik ve Bant Teorisi

Katılar elektriksel iletkenlikleri bakımından iletken, yarı-iletken ve yalıtkan olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bu durum band enerjileri ile açıklanabilir. Katılarda başlıca iki enerji bandı bulunur. Değerlik bandı (DB) ve iletkenlik bandıdır (İB).

Bütün katılar çok sayıda elektron içerdiklerinden aynı zamanda çok sayıda elektronik enerji seviyesi ve moleküler orbital oluşur. Oluşan bu moleküler orbitaller üst üste çakışarak devamlı bantları oluştururlar.

Bu iki bandın enerji durumları katının hem elektriksel hem de optik özelliklerini belirler. Elektronların bulunduğu değerlik bandı düşük enerjiye sahiptir ve kimyasal bağ yapımında kullanılan elektronlar burada yer almaktadır. İletkenlik bandı ise elektronlarla dolu olmayan ve izinli elektronik geçişleri içeren yüksek enerjili bölgelerdir. Değerlik bandının maksimum seviyesi ile iletkenlik bandının minimum seviyesini birbirinden ayıran, elektron içermeyen bu yasaklı bölgeye “band boşluğu” ya da “enerji boşluğu” adı verilir. Katıların elektronik özellikleri bu yasaklı bölgenin boyutuna bağlı olarak değişir.



Şekil 2.7. Band Teorisine Göre İletken, Yarı-İletken ve Yalıtkanların Enerji Seviyeleri

Fermi düzeyi ise (E_F), 0 K’de dolu elektronik halin en yüksek enerjisi olarak tanımlanır. Bu sıcaklıkta elektronlar Fermi düzeyin altında yer alır.

2.5.2.1. İletkenler

İletkenlerde DB ya kısmen doludur ya da DB ile İB çakışmaktadır. DB’de bulunan elektronlar mutlak sıfır noktasından yüksek sıcaklıklarda termal enerji kazanarak İB’nin boş enerji seviyelerine geçebilir.

Dolayısıyla çok az bir enerji verildiğinde değerlik bandında bulunan elektronlar İB’na geçer. Bu sayede katılar elektriksel iletkenlik kazanmış olur (Kolasinski 2008).

2.5.2.2.Yalıtkanlar

Yalıtkanlarda DB ile İB arasındaki band boşluğu çok büyük olduğundan değerlik elektronları ısı, ışık veya elektrik enerjisiyle yasaklı bölgeyi geçemez. Dolayısıyla bu tür maddelerin band boşluğu büyük olduğundan iletkenlik özelliği göstermezler. Bunlara örnek olarak elmas, kâğıt, tahta, plastik ve elyaf verilebilir.

2.5.2.3.Yarı-İletkenler

Yarı-iletkenler; içerdikleri metal atomları sayesinde ışık destekli redoks tepkimelerine duyarlı davranırlar. Elektriksel iletkenliklerine göre iletken ile yalıtkan maddeler arasında kalan bir gruptur. DB ile İB arasındaki band boşluğu enerjisi küçük olduğundan değerlik elektronları ısı, ışık veya termal enerjiyle uyarılarak iletkenlik bandına geçebilir. Uygulanan etkiler kaldırıldığında ise yarı-iletken madde yalıtkan durumuna geri döner.

Elektronlar iletkenlik bandına geçtiğinde kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir. Bu boşluklar komşu bağ elektronlarıyla doldurularak devam eder ve bu şekilde iletkenlik sağlanmış olur. Yani bir yarı iletkene en az bant boşluğu enerjisi kadar bir foton ($h\nu$) gönderildiğinde değerlik bandındaki elektron iletkenlik bandına geçer. Böylece iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+) oluşur.

2.5.3. TiO₂ ve Kullanım Alanları

Metal oksit ailesine ait bir bileşik olan Titanyum dioksit 1900'lü yılların başında toksik oksitlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde biyoyumlu ve biyobozunabilir özelliği sayesinde tıp, eczacılık, gıda, kozmetik gibi birçok sektörde kullanılmaktadır (Carp ve ark. 2004).

Titanyum dioksit organik molekülleri kuvvetli oksitleme yeteneğine sahip olması, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, toksik olmaması, korozyona dayanıklılığı, düşük maliyetli olması ve süperhidrofilik davranış göstermesi nedeniyle günümüzde en fazla tercih edilen yarı-iletken fotokatalizörlerden birisidir (Gurkan ve ark. 2012).

TiO₂'in diğ er yarı-iletkenlere göre üstün özellikleri bulunmasına rağmen fotokatalitik aktivitesini sınırlayan bazı dezavantajları vardır.

- 1) Band boşluğu enerjisi ~3,2 eV gibi geniş bir aralığa sahip olmasından güneş ışığının çok az bir kısmını soğ urur ve yalnızca UV ışığıyla uyarılır.
- 2) TiO₂'in yük dağılım mesafesi kısa olduğ undan, oluşan (e⁻/h⁺) çiftlerinin tekrardan birleşme hızları yüksektir. Bu durum fotokatalizörün aktivitesini düşürür ve reaksiyonun verimini azaltır (Gurkan ve ark. 2013).
- 3) TiO₂ yarı-iletkenin adsorplama kapasitesi düşük olmasından organik kirleticilerin giderim hızı daha yavaş gerçekleşmektedir.

Bu engelleri azaltmak için son yıllarda yapılan çalışmalardan biri yük taşıyıcılar arasındaki mesafeyi artırarak fotokatalitik aktiviteyi artırmaktır. Böylece görünür bölgede UV ışığı yerine güneş ışığını daha aktif bir şekilde kullanmak mümkün olacaktır (Yalçın ve ark. 2010). TiO₂ hem kendini temizleme, steril etme hem de havayı ve suyu temizleyerek çevre dostu bir bileşik olmasıdır. En yaygın kullanılan türü ise Aeroxide TiO₂ (Degussa P25) adıyla bilinen, Degussa firması tarafından üretilen ticari bir bileşiktir. Titanyum dioksit, TiCl₄'ün 1200 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda hidrojen ve oksijen varlığında hidroliz edilmesiyle meydana gelmektedir (Litter 1999).

Çizelge 2.5. TiO₂'nin Özellikleri

Şekil	Toz
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Kaynama Noktası	1850 °C
Yoğunluk (20 °C)	~ 3,8 g/cm ³
Suda çözünürlüğü (20 °C)	Çözünmez
Toksosite	Yok
Zehirli Reaksiyonları	Yok
Termal Bozunma	>10,000 mg/kg

TiO₂ yarı-iletken fotokatalizörüyle yüzeyleri bakteri ve mikroplardan arındırmak mümkündür. Bu özelliğe sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanarak hastanelerde, evlerde, banyolarda, mutfak ve yer döşemelerinde daha hijyenik ortamlar oluşturulabilmektedir.

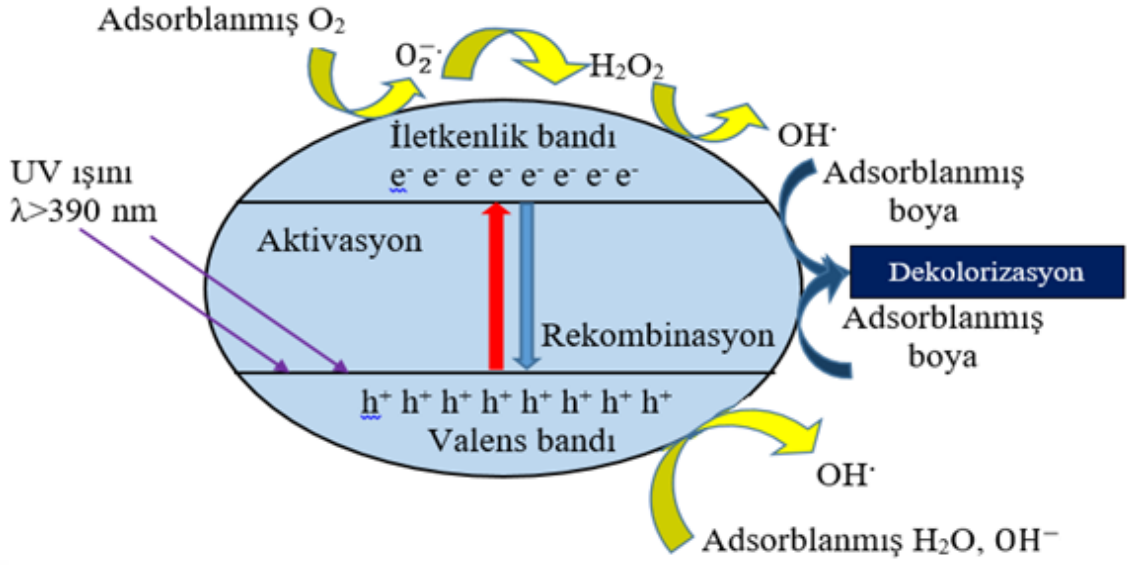
TiO₂ biyouyumlu bir malzeme olduğu için insan vücudunda biyomalzeme olarak da kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada ışıklandırılmış TiO₂ süspansiyonunun kanserli hücrelerin çoğalmasını önlediği tespit edilmiştir (Fujishima ve ark. 2000).

2.5.4. Fotokatalitik Sistem

Heterojen Fotokataliz prosesi düşük enerjili UV-A ($\lambda=320-400$ nm) ışığının yarı-iletkenle birlikte kullanılmasına dayanan bir ileri oksidasyon teknolojisidir. Yöntemin uygulanmasında ortamda güçlü bir oksitleyici ajanın (oksijen gibi) bulunması gerekir. Yarı-iletken bant boşluğu enerjisi kadar veya daha yüksek enerjili bir foton ($h\nu$) gönderildiğinde, değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına geçer. Değerlik bandında pozitif boşluklar (h^+), iletkenlik bandında ise elektron fazlalığından (e^-) kaynaklı elektron yoğunluğu oluşur.

Oluşan çiftler (e^-/h^+) fotokatalizörün yüzeyine göç ederek redoks reaksiyonlarını başlatır. Ard arda gerçekleşen zincir reaksiyonlarında önce $\bullet OH$ radikalleri gibi elektrofilik, serbest radikaller ve süperoksit anyon radikalleri oluşur.

Süperoksit anyon radikali de suyla reaksiyona girerek $\bullet OH$ radikalini oluşturur ve böylece ortamdaki radikalik hidroksil konsantrasyonu artırılmış olur. Fotokatalitik dekolorizasyon ve degradasyonun temel tanecığı olan $\bullet OH$ radikalleri son derece aktif ve seçimsiz bir şekilde organik moleküllere saldırarak CO₂, H₂O, CH₄ gibi küçük moleküllere dönüştürür (San ve ark. 2002).



Şekil 2.8. Küresel Bir Yarı-İletken Partikül Üzerinde Gerçekleşen Redoks Reaksiyonu

Şekil 2.8’de görüldüğü gibi oluşan boşluklar (h^+), yüzeydeki su moleküllerini ve hidroksil iyonlarını yükseltgeyerek güçlü bir oksitleyici parçacık olan $\bullet OH$ ’ni oluşturur. Elektronlar ise partikül yüzeyinde hapsolür ve adsorplanmış O_2 ’yi süperoksit anyon radikaline dönüştürür. Katalizör yüzeyinde bu reaksiyonlar devam ederken oluşan (e^-/h^+) çiftleri bant aralığının dar olması nedeniyle geri dönüşümlü olarak tekrar birleşebilir.

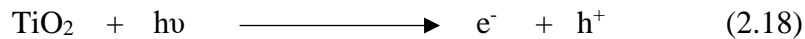


Bu durum $\bullet OH$ radikallerinin oluşum hızını azaltır. Mekanizmanın bu basamağını yavaşlatmak için oksijen gibi elektron çekici gruplara ihtiyaç duyulur (Soutsas ve ark. 2010).

2.5.4.1. Fotokatalitik Dekolorizasyon ve Degradasyon Mekanizması

Bir fotokataliz üzerinde gerçekleşen reaksiyon basamakları şu şekildedir:

1) Yarı-iletkeni uygun enerjili bir fotonla uyararak elektron-boşluk çiftlerinin oluşması sağlanır.



İletkenlik bandına geçen elektronlar indirgen, değerlik bandında oluşan boşluklar ise yükseltgen olarak davranmaktadır. Oluşan boşluklar da aynen elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bir yarı-iletken boşluğun yükseltgeme potansiyeli, elektronun indirgenme potansiyelinden daha fazladır. Bu yüzden bir yarı-iletken yüzeyinde adsorplanacak madde ilk önce boşluklarla etkileşir (Sayılkan 2007).

2) Yüzeğe göç eden elektron-boşluk çiftleriyle redoks reaksiyonlarının başlatılmasıdır. Değerlik bandında oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri ve OH^- iyonları ile reaksiyona girerek son derece aktif olan $\bullet OH$ radikallerini oluşturur. İletkenlik bandına göç eden elektronlar ise katalizör yüzeyine adsorbe olan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalini oluşturur (Kormann ve ark. 1988).



3) Organik moleküllerin fotokatalizör yüzeyinde parçalanmasıyla ürünlerin oluşmasıdır. Bu reaksiyonlar sonucunda organik bileşikler CH_4 , CO_2 ve H_2O 'ya yükseltgenir. Organik bileşikler ilk önce çok aktif tanecik olan hidroksil radikali ile hidroksillenerek aktif bir radikal oluşumu gerçekleşir. Oluşan bu radikalik yapı daha sonra yükseltgenerek CO_2 , CH_4 , H_2O ve küçük mineral asitlere dönüşür.

Reaksiyonun bu aşamasında oluşması istenmeyen durumlardan biri de iletkenlik bandına geçen elektronların rekombinasyonudur. Elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşmesiyle tepkimenin verimi azalır. Bu durum fotokatalitik prosesin aktivitesini sınırlayan en önemli faktördür (Lasa et al. 2005). Bunun için ortama fazla miktarda oksijen verilerek rekombinasyon oranı azaltılabilir.

2.5.4.2. Heterojen Fotokatalitik Prosesin Avantajları

1. Birçok organik kirleticiyi seçimsiz olarak parçalayabilmesi,
2. Atmosfer şartlarında doğal kaynaklarla kullanılabilmesi,
3. İlave bir kimyasal gerektirmemesi,
4. Kullanılan fotokatalizörün ucuz ve biyouyumlu olması,
5. Reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesi verilebilir.

2.5.4.3. Yöntemin Dezavantajları

1. Uzun süre kullanımı fotokatalizörün yapısını bozabilmektedir,
2. Katalizörün çözelti ortamından ayrılması zor ve pahalı olmaktadır,
3. Fotokatalizörün bant enerji aralığı düşük olduğu rekombinasyonla verimi azalmaktadır (Gogate ve Pandit 2004).

2.5.4.4. Heterojen Fotokataliz Prosesinde Modifiye Edilmiş Katalizörler

Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde kullanılan katalizörlerin bazı özellikleri taşıması gerekir.

- Fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olmalı
- Biyobozunabilir ve biyouyumlu olmalı
- Aktivitesi yüksek olmalı
- Mekanik dayanıklılığı yüksek olmalı
- Her türlü maddeye uygulanabilmelidir (Pirkanniemi ve Sillanpää 2002).

Üstün özellikleri sayesinde günümüzde en çok kullanılan katalizör TiO_2 'dir. Fakat son yıllarda TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla farklı prosesler geliştirilmektedir. Aktif karbon, silika, zeolit gibi maddeler TiO_2 'ye destek materyal olarak katkılandırıldığında adsorbanın fotokatalitik verimini etkilemediği görülmüştür. Fotokatalitik verimi arttırmanın başka bir yolu ise ametal atomlar kullanarak yüklü katalizörler hazırlamaktır. Bu sayede hem fotokatalitik verim hem de TiO_2 'nin görünür bölgedeki absorpsiyon aralığı artırılabilir (Torimoto ve ark. 1997, Moon ve ark. 2000, Carpio ve ark. 2005, Xu ve ark. 2006, Zaleska ve ark. 2008).

2.6. Polimerik Adsorbanlar

Karışım halinde bulunan maddeleri bileşenlerine ayırma işleminde birçok zorlukla karşılaşılır. Özellikle endüstriyel alanda organik kirleticileri gidermek oldukça maliyetli ve zahmetli bir işlemdir. Adsorpsiyon prosesi ise diğer ayırma yöntemlerine göre daha etkili ve hızlıdır. Bunun için toksik ve kanserojenik atıkların gideriminde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorbanın adsorplama kapasitesi ayırma işleminin kalitesini belirler. Bunun için adsorpsiyon proseslerinde yüksek verim elde etmek için adsorbanı iyileştirmek gerekmektedir.

Adsorplama kapasitesi yüksek olan aktif kömür, selüloz, kitin, kitosan, killer, pomza taşı, bazı boksitler, fosfojips, uçucu kül, üleksit, silikajeller, polimerler adsorban olarak fazlaca tercih edilmektedir. İyi bir adsorbanın yüzey alanı büyük, porözitesi yüksek olmalıdır (Yang 2003).

Günümüzde doğal adsorbanların kolay elde edilmeleri ve maliyetleri az olmalarına rağmen sentetik polimer adsorbanlar daha fazla kullanılmaya başlamıştır.

Bunun başlıca nedenleri:

- Polimerik adsorbanlar istenilen fonksiyonel gurupları içerecek şekilde kolayca modifiye edilmeleri
- Farklı kombinasyonlarda hazırlanabilmeleri
- Fiziksel ve kimyasal olarak daha kararlı bir yapıya sahip olmaları
- Yüzey alanı, gözenekliliği ve gözenek boyutunun kontrol edilebilir olması
- Giderim etkinlikleri yüksektir ve kolay rejenere edilebilir olmaları
- Mekanik dayanıklılığı yüksek olmaları
- Adsorbata özgü spesifik uzaklaştırmada oldukça başarılı olmalarıdır (Kara 2004, Uğuzdoğan ve ark. 2010).

2.7.1. Manyetik Polimerler

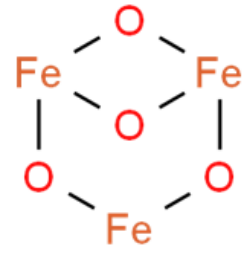
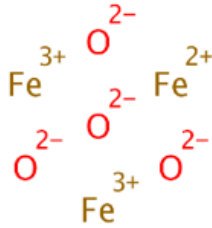
Manyetik polimerler, farklı gözenek ve yığın yapılarında hazırlanabilen ve boyutları nanometre mertebesinde milimetre boyutlarına kadar değişen, manyetik özelliğe sahip partiküllerdir. Yüzey özelliklerinin adsorpsiyon için ideal olması ve iyi kütle aktarımı nedeniyle, spesifik ayırmada başarılı sonuçlar vermektedir. (Denizli ve Küfrevioğlu 2010).

Manyetik partiküller üzerine bir manyetik alan uygulandığında hareket ettirilebilmeleri adsorpsiyon uygulamalarında birçok avantaj sağlamaktadır. 1970'ten itibaren kullanılmaya başlayan manyetik kompozitler; atık su arıtımı, enzim immobilizasyonu, protein saflaştırma, immünoteshis, MR görüntüleme ve kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi alanlarda daha fazla tercih edilmektedir (Öztürk ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2009). Farklı kimyasal reaksiyonlardan yararlanılarak farklı türde polimerik malzemeler elde edilebilir. Manyetik polimer küreleri hazırlamak için kullanılan yöntemler; süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, çapraz bağlama ve dağıtma fazında jelleşme teknikleridir.

Süspansiyon polimerizasyonu ile 10µm-100mm boyutlarında mikroküreler, emülsiyon polimerizasyonu ile 1 mm'den daha küçük mikroküreler, çapraz bağlama ve dağıtma fazında jelleşme prosesiyle ise 0.1 µm - 300 µm boyutlarında mikroküreler elde edilebilmektedir. Manyetik polimerlerin uygulanan manyetik alanla kolay ayrılması, adsorpsiyon basamaklarının süresini kısaltır ve adsorbanın çözelti ortamından uzaklaştırılmasını hızlandırır (Öztürk ve ark. 2010). Manyetik özelliklere sahip polimer adsorbanların kullanılmasının bir diğer üstünlüğü de küçük partiküllerden gelen dezavantajları ortadan kaldırmasıdır.

2.7.1.1. Manyetit (Fe₃O₄)

Kimyasal formülü FeO.Fe₂O₃ şeklinde de yazılabilen bu bileşik, bilinen en eski bir demir oksit bileşiğidir. Demir iki farklı değerliğe aynı anda sahip olduğundan (2⁺ ve 3⁺) bu şekilde gösterilmektedir. Yapısında farklı oranlarda Mn, Mg, Co, Ni, Cr, Ti, V, Zn, Al gibi elementler de bulundurulur. İlk manyetik madde manyetit olması nedeniyle birçok uygulamada önemi büyüktür. Demir oksitlerin en önemli türevleri: Fe₃O₄ (manyetit), Fe_xO (vustit), α-Fe₂O₃ (hematit), γ-Fe₂O₃ (maghemit)'dir (Aktaş 2008).



Şekil 2.9. Manyetit [Demir (II, III) Oksit] bileşiğinin yapısı

Nano boyuta sahip bu manyetit partiküller çevresel uygulamalarda oldukça başarılı sonuçlar verdiği için kullanımı her geçen gün daha da artmaktadır. Boyutları diğer partiküllere göre daha küçük olduğu için reaktiviteleri yüksektir. Nano yapıya sahip bu partiküller güçlü adsorpsiyon ve indirgeme kapasitesine sahiptir ve bir manyetik alan yardımıyla kolaylıkla çözelti ortamından uzaklaştırılabilmektedir.

Bu nedenle manyetit partiküllerin endüstriyel uygulamalarda adsorban olarak kullanılması büyük önem arz etmektedir. Manyetik özelliğe sahip nano partiküllerin kolloidal kararlılığı, yüzeye bağlanabilecek süperparamanyetik demir oksitle artırılabilir. Böylece adsorbanın kapasitesi ve seçiciliği iyileştirilmiş olmaktadır.

Manyetik polimerler üstün özellikleri sayesinde günümüz çevre problemlerinin çözümü için en etkili yöntemlerden biri olarak görülmektedir. Çünkü polimer malzemeler, uzaklaştırılması istenen kirleticiye özgü fonksiyonel gurupları içerecek şekilde tasarlanabilmekte ve yüksek verim alınabilmektedir. Ayrıca adsorban olarak kullanılan manyetik polimerler; zengin fonksiyonel grup içermeli, geniş yüzey alanına sahip olmalı, porözitesi ideal, toksisitesi az, biyouyumlu ve biyo çözünürlüğe sahip olmalıdır (Liu ve ark. 2003).

2.7.2. Polimer Kompozitler

Kompozit malzeme en genel tanımıyla iki ya da daha farklı maddenin kullanım amacına uygun olarak karıştırılmasıyla belli bir düzende hazırlanan sistemlerdir. Kompoziti oluşturan bileşenler arasında birincil kimyasal etkileşimler gerçekleşmez. Polimer kompozitlerin hazırlanmasında asıl amaç, farklı özelliklere sahip malzemeleri tek bir yapıda toplayabilmektir. Bu amaçla metal-polimer, seramik-polimer, polimer-polimer kompozit malzemeler hazırlanabilmektedir.

Günümüzde polimerik kompozitlerin hazırlanmasında daha çok lif yapılı maddelerden yararlanılır. Polimerik kompozitler kendi içlerinde nanokompozitler, lif katkılı kompozitler ve iç içe geçmiş ağ yapılı kompozitler olarak gruplandırılmaktadır (Saçak 2002). Polimer kompozitlere örnek olarak HEMA-EGDMA (Salih ve ark. 1997), HEMA-AP (El-Hamshary ve ark. 2007), Cu(II)- polimetakrilik (Dakova ve ark. 2006), HEMA-kitosan (Genç ve ark. 2002) verilebilir.

2.7.3. Fotokatalitik Özelliği Olan Manyetik Polimer Adsorbanların Boyarmadde Gideriminde Kullanımı

Nanopartikül veya mikropartikül olarak doğrudan kullanılabilen TiO_2 , yüksek fotokatalitik aktivitesinden dolayı organik kirleticilerin gideriminde diğer fotokatalizörlere oranla daha çok kullanılmaktadır. Ancak fotokatalitik amaçlı kullanım sonrası nano ve mikropartiküllerin geri kazanımı oldukça zordur. Manyetik özellikteki polimerik bir taşıyıcıya bağlanmış olan TiO_2 , güneş enerjisi varlığında atık sulardan boyarmaddelerin fotokatalitik gideriminde kullanılabilir ve bu işlemi uzun süreler tekrarlı olarak gerçekleştirebilir (Tezcan 2013).

Fotokatalitik özelliğe sahip polimer adsorbanlar, uygun pH aralığında boyarmaddeleri tutarken pH değiştirildiğinde tekrar serbest bırakılmaktadır. Bu şekilde hem adsorpsiyon etkisi hem de fotokatalitik etki sonucu çözelti ortamından boyarmadde giderimi yapılabilmektedir. Ayrıca polimerlerin manyetik özellikleri sayesinde ayırma işlemleri daha hızlı ve kolay yapılabilmektedir. (Uzun ve ark. 2009). Günümüzde manyetik adsorbanlar daha çok polimerlerden sentezlenmektedir. Çünkü fonksiyonel grupların istenilen adsorbata özgü tasarlanabilmesi, spesifik ayırma için eşsiz bir yöntem sunmaktadır.

Sunulan tez çalışmasında, fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)- TiO_2 mikrokürelerin adsorpsiyon, desorpsiyon parametreleri, UV ve güneş enerjisi varlığında organik kirleticilerin fotokatalitik gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla tez çalışması kapsamında fotokatalitik özelliğe sahip polimerler mikrokürelerin üretim yöntemleri ve katalitik aktivitesi hakkında bilgi verilmiş, literatürde yapılan çalışmalarla giderim etkinliği karşılaştırılmıştır.

2.6. Literatürde Boyarmadde Gideriminde Kullanılan Fotokatalitik Özelliğe Sahip Adsorbanlar.

Atık sulardan boyarmadde gideriminde kullanılan fotokatalitik yöntemler, çözelti ortamında organik kirleticilerin degradasyonuna imkan vermektedir. “İleri oksidasyon yöntemleri (AOP)” olarak bilinen bu yöntem, hidroksil radikalleri gibi güçlü yükseltgeyici aktif parçacıklar oluşturarak, seçimsiz bir şekilde organik kirleticileri dekolorize ve degrade etmektedir. Birçok organik kirleticinin gideriminde son derece etkili sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir (Stylidi ve ark. 2003).

Günümüze kadar yapılan fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon çalışmalarında değişik fotokatalizörler kullanılarak reaksiyon prosesleri incelenmiş ve her birinin giderim etkinliği belirlenmiştir. Çok farklı organik madde ile çalışılmasına rağmen, fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon araştırmaları daha çok aromatik toksik bileşiklerin giderimi üzerine yoğunlaşmıştır.

Muruganandham ve Swaminathan; Reaktif turuncu-4 (RO-4) boyarmaddesinin gideriminde en aktif fotokatalizörü belirlemek için (Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2)/UV prosesiyle fotokatalitik dekolorizasyon-degradasyon etkinliğini incelemişler. Dekolorizasyon ve degradasyon sırasında en aktif fotokatalizörün TiO_2 -P25 olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmalar sonunda boyarmaddenin fotokatalitik etki ile %70, fotokimyasal etki (H_2O_2) ile %57'sinin degrade olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca ortamın pH'sının değişimi ile boyarmadde adsorpsiyonunda önemli değişimlerin meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (Muruganandham ve Swaminathan 2004).

Marija Luc'ic' Škoric ve arkadaşları kitosan temelli mikropartiküller üzerine immobilize edilmiş TiO_2 nanopartikülleriyle tekstil boyarmaddelerinin fotokatalitik giderimini araştırmışlardır. Kitosan (Ch) ve poli (metakrilik asit) (PMA)'den oluşan mikroküreler (Ch/PMA/ TiO_2) ters süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve daha sonra simüle edilmiş güneş ışığı altında tekstil atık sularında giderim etkinliğine bakılmıştır.

Acid Orange 7, Acid Red 18, Acid Blue 113, Reactive Black 5, Direct Blue 78, boyalarını tamamen, Reactive Yellow 17 boyarmaddesinin %75'lik kısmını degrade ettiğini gözlemlemişlerdir.

(Ch/PMA/TiO₂) mikropartikülünün fotokatalitik aktivitesi üzerinde pH'nin önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüş ve pH=2 ve 8'de %100, pH=5,6'da %95 oranında boyarmaddeyi degrade ettiğini göstermişlerdir. Ayrıca mikropartiküller, fotokatalitik etkinliğini kaybetmeksizin yeniden kullanılabilirliğini ispatlamışlardır.

Çınar ve arkadaşları yarı-sentetik bir antibiyotik olan Cefazolin'in fotokatalitik gideriminde TiO₂ P25 suspansiyonun ve azot katkılı TiO₂ suspansiyonun hem UV ışığı hem de güneş ışığı altında etkisini ayrı ayrı incelemişlerdir. UV/TiO₂ solüsyonunda Cefazolin'nin % 53'ü, azot katkılı TiO₂ üzerinde ise Cefazolin'nin % 76'sı degrade olduğunu gözlemlemişlerdir. Güneş ışığı altında gerçekleştirilen denemelerde ise bu oran % 80 seviyesine ulaşmıştır (Gurkan ve ark. 2012).

Chunmei Li ve arkadaşları manyetik olarak ayrılabilir (Fe₃O₄ / p-(MAA-DVB) / TiO₂) mikroküreleriyle Rodamin B'nin (RhB) fotokatalitik dekolorizasyon ve degradasyonunu araştırmışlardır. Fotokatalitik degradasyonla boyarmaddenin tamamı dekolorize ve degrade olduğunu UV-vis absorpsiyon spektrofotometresiyle belirlemişlerdir. Ayrıca mikro kürelerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve mükemmel performansa sahip oldukları yapılan deneylerle kanıtlanmıştır (Chunmei Li 2015).

Kaolinit üzerinde reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında alternatif bir aktif karbon kaynağı olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Fizikokimyasal niceliklerden Gibbs serbest enerjisi, entalpi, entropi ve aktivasyon enerjisi gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon süreci spontan (kendiliğinden) olduğu, endotermik bir süreç olmadığı bulunmuş ve adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir (Karaoğlu ve ark. 2010).

Sol-Jel yöntemiyle sentezlenen manyetik metil trimetoksisilan titanyum dioksit ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-MTMOS}$) nanokompozitleri ile sulu ortamdan metilen mavisi giderimi için denge ve kinetik çalışmaları yapılmış. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm denklemine uygun olduğu belirlenmiş ve ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2\text{-MTMOS}$) nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitesi 11.5 mg/g^{-1} olduğu hesaplanmıştır. pH=9'da boyarmaddenin %96'lık kısmı dekolorize ve degrade olduğu gözlemlenmiştir (Eslami ve ark. 2018).

Titanyum oksitlerin fotokatalitik aktifliğini artırmak amacıyla bazı metal karışımların fotokatalitik etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla fenolün fotokatalitik degradasyonu; TiO_2 , $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, Si-Ti, Al- Ti_3O_7 ve Zr- Ti_3O_7 bileşiklerinin her birisiyle deneysel olarak yapılmış ve 24 saat sonunda Si-Ti fotokatalizörü en aktif parçalanma gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Si/Ti oranının 13 olduğu durumda fotokatalitik etkinin maksimum değere ulaştığı belirlenmiştir (Chenget ve ark. 1995).

$\text{TiO}_2/\text{poly}(\text{akrilamid-ko-akrilik asit})$, $\text{TiO}_2/\text{poli}(\text{metil metakrilat-ko-metil akrilat})$ (PMMAMA), $\text{TiO}_2/\text{poli}(\text{metil metakrilat-ko-etil akrilat})$ (PMMAEA) ve $\text{TiO}_2/\text{poli}(\text{metil metakrilat-ko-bütül akrilat})$ (PMMABA) kopolimer mikroküreleri ile yapılan çalışmada fotokatalitik oksidasyon kararlılığın PMMABA > PMMAEA > PMMAMA şeklinde olduğunu, ısıl kararlılığın ise alkil akrilat oranının artması bağlı olarak PMMAMA > PMMAEA > PMMABA sıralaması ile artış gösterdiği belirlenmiştir (Konaganti ve ark. 2009).

Yi-Hung Chen ve arkadaşları TiO_2 kaplı manyetik poly(metil metakrilat) ($\text{TiO}_2/\text{mPMMA}$) mikrokürelerle p-fenilendiaminin (PPD) sulu çözeltiden fotokatalitik degradasyon ile giderimini incelemişlerdir. PPD'nin fotokatalitik bozunmasına mikroküre miktarı, ışık etkisi, başlangıç PPD konsantrasyonu ve kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) parametreleri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyon hız sabiti $41.2 \text{ mg}/(\text{L min})$, Langmuir izoterminin adsorpsiyon denge sabiti $0.00671 \text{ L}/\text{mg}$ olarak bulunmuştur. $\text{TiO}_2/\text{mPMMA}$ mikrokürelerin yüksek fotokatalitik aktivite, manyetik ayrılabilirlik ve iyi dayanıklılık avantajlarıyla yeni bir fotokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Chen 2009).

Chiang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, insan sağlığı için çok tehlikeli olan ve ölümlerle sonuçlanabilen siyanürü sulu ortamdan gidermek için Cu katkılı TiO₂ süspansiyon çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti UV ışığına maruz bırakılarak siyanürün Cu iyonları ile verdiği reaksiyon incelenmiş ve Cu²⁺ iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak oksidasyon hızı takip edilmiştir. Fotooksidasyon sonucu siyanürün siyanata yükseltgendiği belirlenmiştir (Chiang 2002).

Yi-Hung Chen ve arkadaşları yeni bir fotokatalizör olarak platin katkılı TiO₂ / manyetik Poli (metil metakrilat) (PMMA) mikroküreleri, süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. 5-11 mikron boyutlarındaki süperparamanyetik Pt-TiO₂ / PMMA mikrokürelerin fotokatalitik aktivitesi, sulu bir çözelti içinde dimetil ftalatın (DMP) fotodegradasyonu kullanılarak incelenmiştir. En yaygın ftalik asit esterlerinden biri olan dimetil ftalatlar atık su ve nehirlerle doğaya çok fazla salındığı tespit edilmiştir. TiO₂ / PMMA mikroküreler ile Pt-TiO₂ / PMMA mikrokürelerin fotokatalitik aktivitesi karşılaştırıldığında platin doplu mikrokürelerin daha etkin sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir (Chen ve ark. 2009).

Yapılan başka bir çalışmada atık su ortamından metilen mavisi boyarmaddesinin fotokatalitik giderimi için modifiye edilmiş polipirrol-TiO₂ nanokompozit malzeme kullanılarak güneş ışığı altındaki etkisi incelenmiş. Güneş ışığı altında TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla iletken polipirrol ve türevleri kullanılarak, kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle PPy-TiO₂ nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu kompozit malzemenin boyarmadde gideriminde %93 daha fazla giderim sağladığı görülmüş ve deneysel çalışmalar SEM, FT-IR, UV-vis ve TGA ile takip edilmiştir (Sangareswari ve Sundaram 2017).

Karaoğlu ve Uğurlu RR 195 boyarmaddesinin fotokatalitik degradasyonu için TiO₂/Sep nanopartikülleri ve UV/NaOCl prosesi kullanılarak giderim etkinliğine bakılmıştır. pH, madde miktarı, oksidant ve başlangıç konsantrasyon etkisi parametreleri her iki durum içinde incelenmiştir. Maksimum dekolizasyon ve kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) sırasıyla % 99.9 ve %78 olduğu belirlenmiş ve reaksiyon kinetiğinin görünür birinci mertebeden hız denkleminde uygun olduğu tespit edilmiştir (Karaoğlu ve Uğurlu 2010).

Özbay ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada modifiye edilmiş polianiline (PANI) TiO_2 ve ZnO katkılandırılarak Sunfix kırmızı (S3B) reaktif boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyon ve degradasyonu incelenmiş. Oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen nanokompozit malzemenin önce karakterizasyonu yapılmış daha sonra fotokatalitik aktivite üzerine ışık etkisi, fotokatalizör miktarı, zaman, boya konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. PANI/ TiO_2 ve PANI/ ZnO nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri birbirine yakın olduğu görülmüştür (Özbay ve Genç 2015).

Fotokimyasal bozunma özelliği gösteren polistiren (PS)- TiO_2 nanokompozit filmi sentezlenmiş ve TiO_2 verici donör (graft) olarak modifiye edilip PS-G- TiO_2 filminin polimerizasyonu sağlanmış. Hazırlanan filmlerin karakterizasyonu GPC, SEM, UV-vis ve FT-IR ile yapılarak fotokatalitik aktivitesi incelenmiş. Yüksek degradasyon gücüne sahip olmasına rağmen fotokatalitik etki sonucu kompozit filmin ağırlığında %29'luk azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir (Zan 2006).

Dalaran ve arkadaşları 2-(N,N-dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA), 2-akrilamido-2- metilpropan sülfonik asit (AMPS) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerleri kullanarak sentezledikleri poli (DMAEMA-AMPS – HEMA) terpolimer / MMT nanokompozit hidrojellerle sulu çözeltilerden asidik boya (carmino indigo) giderimini incelemişlerdir. Hidrojelin optimum adsorpsiyon şartlarını belirlemede farklı parametreler kullanılmış ve deneysel çalışmalar UV-vis spektrofotometresi ile takip edilmiştir. Adsorpsiyon verileri hem Langmuir hem de Freundlich için uygun olduğu belirlenmiştir. Süper emici bu hidrojeller, düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve hidrofilik polimer yapısına sahip olduklarından, sulu çözeltilerde kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar boyarmaddeyi adsorbe ettiği gözlemlenmiştir (Dalaran ve ark. 2009).

Güneş ışığı altında yüksek oranda fotokatalitik özellik gösteren TiO_2 - poly-(p-phenylene) (PPP) kompozit mikrokürelerle Malahit yeşili boyarmaddesinin degradasyonu incelenmiş. PPP'nin varlığı TiO_2 'nin bant boşluğunu değiştirdiğinden gün ışığında malahit yeşili boyarmaddesinin % 98,2'lik kısmını degrade ettiği belirlenmiştir.

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan bu mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve beş döngü sonunda %85,6 oranında aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen mikrokürelerin, atık sularda bulunan aromatik organik bileşikleri gidermede etkin bir şekilde kullanılabileceğini önermişlerdir (Bai ve ark. 2018).

Tez çalışması kapsamında fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Süspansiyon polimerizasyon metoduyla sentezlenen fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikroküreler ile organik bir kirletici olan reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon, desorpsiyon, UV ve güneş ışığı altında fotokatalitik dekolorizasyonu incelenmiştir.

Adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyonun pH=3'te maksimum olduğu belirlendi. Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyonda artış olduğu gözlemlendi. Adsorpsiyon dengesi 120 dk içinde gerçekleşirken UV ışığıyla fotokatalitik dekolorizasyon 40 dk içinde tamamlandı. Gün ışığında ise 90 dk'da tamamen dekolorize olduğu gözlemlendi. Sentezlenen kompozit polimer mikroküreler yapısında yarı-iletken metal oksit taşıdığından, metal-ligand kompleksli boyarmaddeleri daha hızlı adsorbe ve dekolorize ettiği gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyumlu olması, adsorban yüzey alanlarının homojen yapıda olduğunu göstermektedir. Polimer mikroküreler çapraz bağlı gözenekli yapıda olduğundan boyarmadde molekülleri hem yüzeyde hem de gözeneklere adsorbe olabilmektedir. Homojen adsorpsiyon prosesinde Langmuir izoterm, Freundlich izoterm eğrilerine göre daha doğru sonuçlar vermektedir. Freundlich izoterm modeli daha çok adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir.

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek amacıyla yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uygun olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)	Merck
Vinil fosfonik asit (VPA)	Merck
Poli vinil alkol (PVA; MA: 72.000, %98 hidrolize edilmiş)	Merck
Manyetit (Fe ₃ O ₄ , 20-30 nm boyutunda)	Sigma-Aldrich
Toluen (C ₇ H ₉)	Merck
Etil Alkol (C ₂ H ₅ OH)	Merck
Nitrik Asit (HNO ₃)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck
TiO ₂ P25 Aeroxide (Degussa P25),	Merck
Reaktif Mavi 221 (RB 221)	Sigma-Aldrich
Benzoil Peroksit	Merck

3.2. Yöntem

3.2.1. Fotokatalitik Özelliği Olan Manyetik Poli(Etilenglikoldimetakrilat-Vinil fosfonik asit) [m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂] Mikrokürelerin Sentezlenmesi

Süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) ve vinil fosfonik asit (VPA) monomerlerinden, fotokatalitik özelliği olan m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler sentezlenmiştir. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler, dispersiyon faz ve organik faz olmak üzere iki ayrı aşamada hazırlanır.

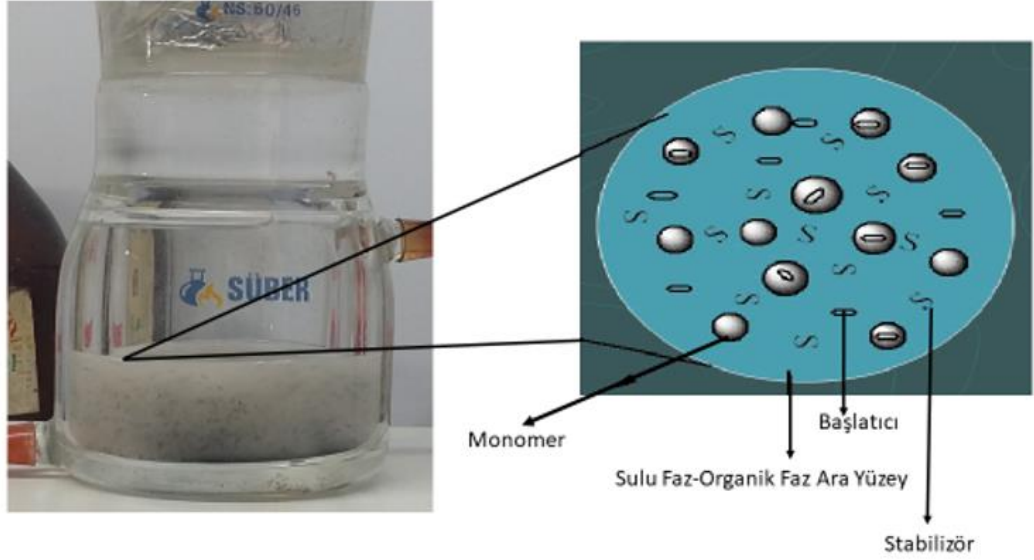
Dispersiyon fazı hazırlamak için; 50 ml distile suya 0,2 gram PVA stabilizörü eklenir ve manyetik karıştırıcı ısıtıcıda çözünene kadar ısıtılır. Organik fazın hazırlanması ise; başlatıcı olarak 0,2 g benzoil peroksit üzerine 10 mL toluen (gözenek yapıcı) eklenerek 5 dakika karıştırılıp çözünmesi sağlanır. Daha sonra çapraz bağlayıcı EGDMA'dan 5,4 mL ve VPA monomerinden 3,2 mL eklenerek homojen faz hazırlanmış olur.

Hazırlanan bu karışım, 65°C sabit sıcaklığa ayarlanmış polimerizasyon reaktörüne (pyrex camdan yapılmış kapalı silindirik reaktör ve electromantle ceketli ısıtıcı, İngiltere) önce dispersiyon fazı devamında 0,5 g manyetit, 0,5 g TiO₂ ve organik faz eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılması sağlanmıştır. Polimerizasyon, 65°C sıcaklıkta 24 saat ve 800 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonrası sentezlenen polimer mikrokürelerden dispersiyon fazı dekante edilmiş ve kalan polimerler üzerine etil alkol-su karışımı eklenerek bir gün bekletilmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer veya çözücünün uzaklaştırılması için polimer mikroküreler su ve etil alkol karışımında yıkanmıştır. Karışım daha sonra dekante edilmiş ve 70°C sıcaklığındaki vakum etüvde 48 saat bekletilerek kurutulması sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin sentez prosedürü ve polimerizasyon koşulları.

Sulu Dispersiyon Fazı	Organik Faz
Distile Su: 50 mL PVA: 200 mg	EGDMA: 5,4 mL VPA: 3,2 mL Toluen: 10 mL Benzoil peroksit: 0,2 mg Manyetit: 0,5 g TiO ₂ : 0,5g
Polimerizasyon Prosedürü Reaktör Hacmi: 100 mL Karıştırma Hızı: 800 rpm Sıcaklık ve Zaman: 65°C'de 24 saat	



Şekil 3.1. Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemiyle Mikroküre Üretim Prosesi

3.2.2. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Mikrokürelerin Karakterizasyonu

3.2.2.1. Boyut Dağılımı, Spesifik Yüzey Alanı ve Gözenek Hacmi Analizi

Fotokatalitik özellikteki m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerinin ortalama ebatları ve boyut dağılımları farklı mesh numaralı elek seti kullanılarak belirlenmiştir. (AS200, Retsch Gmb & Co., KG, Haan, Almanya). Mikrokürelerin ortalama boyları N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm tekniğiyle incelenmiştir. Polimer mikrokürelerin spesifik yüzey alanı, kuru halde iken çok nokta Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemiyle belirlenmiştir. (Quantachrome, Autosorb-6, ABD). Bir gram mikrokürede bulunan toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı modeli BJH (Barret-Joyner-Halenda) yardımıyla tespit edilmiştir.

3.2.2.2. Yüzey Morfolojisi Analizi

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerinin yüzey morfolojileri, yüksek oranda büyütme sağlayan taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40, Cambridge, İngiltere) ile incelenmiştir.

İlk etapta mikroküreler, iletken bir yapıştırıcı eşliğinde SEM plakası üzerine yerleştirilmiş, daha sonra, mikrokürelerin yüzeyi vakum altında 200 Å kalınlığındaki metalik altın ile kaplanarak iletken hale getirilmiş ve nümune yuvasına yerleştirilerek fotoğrafları alınmıştır.

3.2.2.3. Manyetik Özellik Analizi (Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR))

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin manyetizma analizi elektron spin rezonans tekniği ile yapılmıştır. ESR yöntemi, nümüne içinde bulunan ortaklanmamış elektronların spinleri kullanılarak incelenen spektroskopik bir yöntemdir ve eser miktarlarda paramanyetik merkezlerin tespit edilmesinde kullanılmaktadır. ESR spektrumunun elde edilmesi için örneğin paramanyetik özelliğe sahip olması gerekir. NMR tekniğine benzer bir şekilde, manyetik alan rezonansının yakalanması prensibiyle çalışır ancak NMR yönteminden farklı olarak çekirdek spinleri yerine elektron spinleri kullanılır. Bruker ELEXSYS E580 marka cihaz ile yüksek manyetik alan içinde bulunan fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler mikrodalga frekansı ile uyarılır. Manyetik alana bağlı olarak elektronların spin momentleri rezonansa gelir ve dışarıdan verilen mikrodalga frekansı üzerinde oluşturduğu değişiklik gözlemlenerek, ESR spektrumunu oluşturulur. Ayrıca bu yöntem ile polimer mikroküreler içindeki bozukluklar da tespit edilebilmektedir.

3.2.2.4. Şişme Testi

100 mL hacmindeki kapaklı bir şişeye başlangıçta kuru olan 1 g polimer örneği konularak üzerine 50 mL distile su ilave edildi. Daha sonra 25°C'lik izotermal su banyosunda 2 saat bekletildi. Nümune, mavi bant filtre kağıdıyla süzülerek tartıldı. Su ile şişen polimer mikrokürelerin tartımı yapılarak şişme kapasiteleri Eşitlik 3.1 bağıntısıyla hesaplandı.

$$\text{Denge şişme oranı} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100 \quad (3,1)$$

m_1 ; mikrokürelerin kuru ağırlığı, m_2 ; mikrokürelerin şişme sonrasındaki ağırlığı göstermektedir.

3.2.2.5. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi (FT-IR)

IR spektroskopisi ile nitel ve nicel analizler yapmak mümkündür. Nitel analizle polimer mikrokürelerde bağların durumu, bağlanma yerleri ve molekülün yapısı hakkında bilgiler edinilmektedir. P=O bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri 1320-1140 cm^{-1} aralığındadır. Dolayısıyla vinil fosfonik asit polimer zincirine, çapraz bağlanan etilenglikoldimetakrilat'ın P=O bağına ait 1220 cm^{-1} karakteristik gerilme piki, bu monomerin düz zincirli polimer yapıya çapraz bağlandığını göstermektedir.

3.2.2.6. TG-DTA Analizi

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin TG eğrisinde 100-120 °C arasında endotermik pik fiziksel olarak bağlı suyun ayrıldığını gösterir. Polimer mikrokürelerin 280-400 °C arasında tamamen bozunduğu keskin endotermik eğriden anlaşılmaktadır. 400 °C'dan sonra nümene kütlelerinin yaklaşık %30'u kalması yapıda TiO₂ ve Fe₃O₄ minerallerin varlığını göstermektedir. Kristal yapılu bu metal oksitlerin bozunmaları 1000 °C'nin üzerindedir.

3.2.2.7. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

Katı ve toz numuneler için kullanılabilen bu proses, numunenin çeşitli kristal formları veya fazları hakkında bilgi veren analitik bir yöntemdir. Polimer mikrokürelerin XRD ölçümleri CuK _{α} ışınması $\lambda=0,154$ nm kullanılarak (Rigaku Ultimate-IV, ABD), oda sıcaklığında $2\theta = 0-70^\circ$ aralığında ve 1°/dk tarama hızında kaydedilmiştir. Yöntem numunenin kristal boyutu, kristal olmayan fazların miktarı, içerdiği fazlar ve konsantrasyonu hakkında bilgi vermektedir. XRD tek kristal kırınımı tekniği ile atomlar arası uzaklıklar, atomların konumları ve bağlanma açılarını belirlemek mümkündür. Bu amaçla metaller ve polimerin fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında XRD, önemli bilgiler vermektedir (Ersöz 2010).

3.2.2.8. X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS)

XPS, elementel analiz, elementlerin oksidasyon durumu ve bir fazın diğerine dönüşümü hakkında bilgi veren spektroskopik yöntemdir. PHI 5000 VersaProbe marka cihaz kullanılarak, X-Ray sayesinde üretilen elektronlar VersaProbe enerji analizatörü tarafından toplanıp örnek yüzeyinin topolojik ve yüzey kimyası hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Fotoelektrik etki sayesinde bir materyalden yayınlanan fotoelektronların kinetik enerjisi ölçülür. Atomun iç elektron veya bağlanma enerjisine sahip değerlik elektronu belli bir kinetik enerjiye sahip fotonu absorbe ettiğinde uyarılır. Fotoemisyon prosesine katılan fotoelektronların kuantum sayıları kullanılarak spektrum pikleri tanımlanabilir (Watts ve Wolstenholme, 2003). Materyallerin (örn. Polimer, cam) yüzeyindeki element içeriklerinin (H ve He dışında) belirlenmesi, elementlerin kimyasal durumları ve derinlik profili hakkında bilgiler sağlanabilmektedir.

XPS’de fotoelektronların yoğunluğu kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak ölçülebilir ve spektrum, bağlanma enerjisine karşı fotoelektron yoğunluğunun bir grafiğidir. Mg K α (1253.6 eV) ve Al K α (1486.3 eV) en yaygın olarak kullanılan X-ışını kaynaklarıdır (Niemantsverdriet, 2007).

3.2.2.9. Zeta Potansiyel Ölçümü

Shear düzlemindeki Zeta potansiyeli bir elektriksel potansiyel olup tanecik etrafındaki difüze çift tabakanın büyüklüğünü belirlemek için son derece önemlidir. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin izoelektrik noktaları ve zeta potansiyelleri, bir mikroişlemci ünitesine sahip Zeta-sizer (MALVERN Nano ZS90, Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak pH 3-12 aralığında belirlendi. Cihaz, parçacıkların elektroforetik hareketliliğini otomatik olarak hesaplar ve Smoluchowski denklemini kullanarak bunu zeta potansiyeline dönüştürür (Kara A. ve ark. 2006). Zeta potansiyeli ile tanecikler üzerindeki elektriksel yük ve potansiyelin belirlenmesi mümkündür. Bu değerler sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektronik nokta olarak tanımlanır (Vermöhlen K. ve ark.).

3.2.3. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Mikrokürelerin Boyarmadde Üzerinde Adsorpsiyon ve Fotokatalitik Dekolorizasyon Koşulların İncelenmesi

Süspansiyon polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen çapraz bağlı, gözenekli polimer mikro küreler ile sulu çözeltiden Reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolozizasyonu üzerinde çalışıldı. Proseste hem kesikli adsorpsiyon hem de fotokatalitik dekolozizasyon birlikte kullanıldı. Her iki proses içinde pH, boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık, zaman çalışması, madde miktarı (polimer miktarı) parametreleri incelendi. Deneysel çalışmaların tamamı aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimerin tekrar kullanılabilirliği ve desorpsiyon koşulları da araştırıldı. Çalışmanın her aşaması birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirildi ve her bir parametrenin boya giderimi üzerine etkisi belirlendi.

3.2.3.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Denyde kullanılan Reaktif mavi 221 boyarmaddesinin optimum pH'sini belirlemek için pH=2-12 arasında 50 ppm'lik stok çözeltiler hazırlandı ve ölçümler Mettler-Toledo pH metre ile sürekli ölçüm yapıldı. Optimum pH=3 olduğu belirlendi. UV-vis spektrofotometresi ile 200-800 nm aralığında dalgaboyu taraması yapılarak absorpsiyon maksimumu, $\lambda_{max} = 617$ nm olarak belirlenmiştir. Bütün spektroskopik çalışmalar bu dalga boyunda yapılmıştır. Stok çözeltilerden seyreltmeler yapılarak (10-15-20-25-30-40-50 ppm) konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanıp kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve regresyon değeri hesaplandı. Seyreltmeler her çözeltinin kendi pH'sındaki çözücüyle yapıldı. Adsorpsiyon denemeleri karanlıkta gerçekleştirilip daha sonra UV-vis spektrofotometresi ile ölçümler yapıldı.

3.2.3.2. RB 221 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna pH Etkisi

pH haricinde diğer tüm parametreler (sıcaklık, zaman, polimer miktarı vb) sabit tutularak farklı pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırıldı. pH=3-7-12'de 50 ppm'lik boyarmadde çözeltileri hazırlandı.

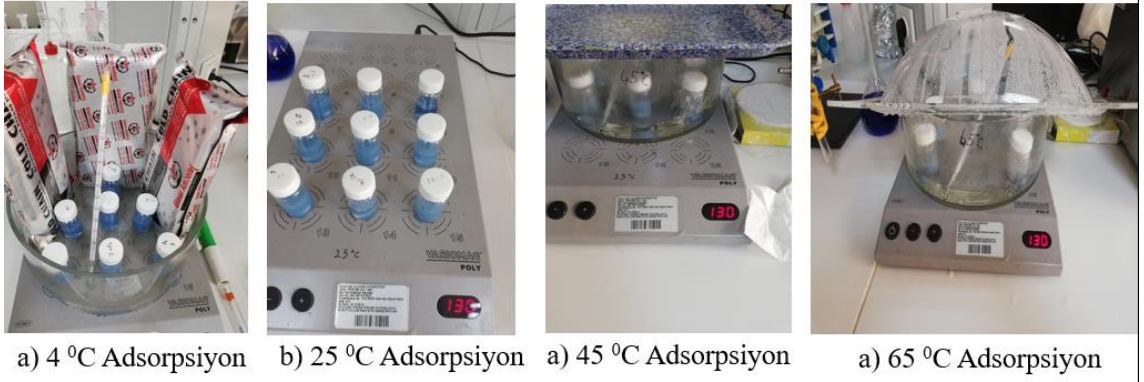
25ml'lik vial şişelerde hazırlanan bu çözeltilere, oda sıcaklığında 50 mg fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikro küreleri eklendi. 24 saat sonra mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek absorpsiyonları, Shimadzu-2100 UV-vis, Japonya markalı UV-vis spektrofotometresi ile ölçüldü. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki derişim değerleri hesaplanarak ideal olan pH değeri belirlendi.

3.2.3.3. RB 221 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Polimer Miktarı Etkisi

Adsorpsiyonun en yüksek olduğu pH değeri tayin edildikten sonra, optimum polimer miktarını belirlemek için pH=3'te hazırlanan 50 ppm'lik boyarmadde çözeltisi sekiz adet vial tüpe, sırasıyla (5-10-15-20-25-30-40-50) mg polimerler ilave edildi. Adsorpsiyonun tamamlanması için 24 saat bekletildikten sonra çözeltiler mavi bant filtre kağıdı ile süzüldü. Adsorpsiyon başlangıcı ve son durumu arasındaki fark UV-vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin 20 mg polimer sonrası için absorbans değerleri aynı olduğundan optimum polimer miktarı 20 mg olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon üzerine etki eden diğer parametreler belirlenirken bu miktar kullanıldı.

3.2.3.4. RB 221 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklık ve Zaman Faktörü Etkisi

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi manyetik karıştırıcılı ortamda incelendi. Çalışmalar 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 360, 540. dakikalarda ve 4, 25, 45 ve 65°C'de sıcaklıklarda yapıldı. Her bir işlem sonunda örnekler süzülerek başlangıç ve son durum absorbansları ölçüldü.



Şekil 3.2. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)- TiO₂ mikrokürelere adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi

Buna göre adsorpsiyonun tamamlanma süresi belirlendi. Sıcaklık çalışmalarında ise Julabo marka su banyosunda diğer parametreler sabit tutularak çalışıldı. Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyonun da arttığı gözlemlendi. Yapılan tüm çalışmalar aynı koşullar altında gerçekleştirildi. Boyarmaddenin m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelere adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak grafikler oluşturuldu. Böylece adsorpsiyonun uygunluk gösterdiği kinetik model belirlenmiş oldu.

3.2.3.5. RB 221 Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu Üzerine Boyarmadde Konsantrasyonu Etkisi

RB 221 boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek için, diğer optimum parametreler sabit tutularak deneyler tamamlandı. Hazırlanan 2000 ppm'lik boyarmadde çözeltisinden seyreltme yapılarak 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm'lik çözeltiler hazırlandı. Sadece boyarmadde konsantrasyonu artırılarak adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelendi. Polimerleri çözeltilerden ayırma işlemi tamamlandıktan sonra UV-vis spektrofotometresi ile adsorpsiyonları ölçüldü. Kullandığımız polimer miktarının maksimum tutabildiği boyarmadde miktarı belirlenmiş oldu.

3.2.3.6. RB 221 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Giderimine Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerle sulu çözeltilerden boyarmaddenin daha hızlı dekolorize ve degrade edilmesi için, adsorpsiyon prosesine ilave olarak fotokatalitik proseste de kullanılmıştır. Bunun için fotokatalitik yöntemle boyarmadde giderimi adsorpsiyon çalışmalarına benzer şekilde yapılmıştır. Çalışmalarda CAMAG UV Lamp/UV Cabinet 4 Switzerland model, UV-A (315-400 nm) dalga boyuna sahip cihaz kullanıldı. Yapılan çalışmada hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik yöntem bir arada kullanıldığı için, sulu ortamdan boyarmadde giderimi daha hızlı ve yüksek verimde gerçekleşmektedir. Manyetik özelliğe sahip çapraz bağlı polimer mikroküreler boyarmaddeyi daha iyi adsorpladığından fotokatalitik etkinin verimini artırmaktadır. Bu iki prosesin bir arada kullanılmasıyla atık sulardan boyarmadde giderim etkinliği artırılmış olacaktır.

3.2.3.7. RB 221 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

Fotokatalitik dekolorizasyon çalışmalarında CAMAG UV Lamp/UV Cabinet 4 Switzerland model cihazla işlem gerçekleştirildi. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikroküreler, pH=3'de hazırlanan 50 ppm'lik 10 ml boyarmadde çözeltilerine eklenerek UV-A kabine yerleştirildi. Çalışmalar 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 dakikalarda ve 4, 25, 45 ve 65°C'de sıcaklıklarda yapıldı. Hazırlanan seri çözeltiler belirlenen aralıklarda alınarak süzüldü ve UV-vis spektrofotometresi ile absorpsiyon ölçüldü. Fotokatalitik dekolorizasyonun optimum tamamlanma süresi belirlenmiş oldu. Sıcaklık çalışmalarında ise sirkülasyonlu reaktör, UV kabini içine konularak verilen sıcaklıklarda fotokatalitik dekolorizasyon işlemi uygulandı ve optimum sıcaklık aralığı belirlenmiş oldu.

3.2.3.8. RB 221 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna pH Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına benzer şekilde, pH=3-7-11'de çalışmalar yapıldı. 25 ml'lik viallerde hazırlanan 50 ppm'lik 10 ml boyarmadde çözeltilerine, 20 mg m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikroküreler eklendi.

UV kabine yerleştirilen vialler fotokatalitik için belirlenen optimum süre bekletildikten sonra süzülerek UV-vis spektrofotometresinde ölçüm alındı. Fotokatalitik dekolorizasyon için optimum pH aralığı belirlenmiş oldu.

3.2.3.9. RB 221 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Polimer Miktarı Etkisi

Belirlenen optimum Őartlarda hazırlanan boyarmadde zltilerine 10, 20, 30, 40, 50 mg m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikroküreler eklendi. Daha sonra UV kabine yerleştirilen vialler, optimum süre UV-A ışığına maruz bırakıldıktan sonra süzülerek UV-vis spektrofotometresinde ölçüm alındı. Fotokatalitik dekolorizasyon için optimum polimer miktarı belirlenmiş oldu.

3.2.3.10. RB 221 Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Boya Konsantrasyonu Etkisi

Fotokatalitik dekolorizasyon için belirlenen optimum parametrelerde hazırlanan 2000 ppm'lik boyarmadde zltisinden seyreltme yapılarak 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 1500, 2000 ppm'lik zltiler hazırlandı. UV kabine yerleştirilen vialler, optimum süre UV-A ışığına maruz bırakıldıktan sonra süzülerek UV-vis spektrofotometresinde ölçüm alındı. Fotokatalitik dekolorizasyonla giderilebilen maksimum boyarmadde miktarı belirlenmiş oldu.

3.2.3.11. RB 221 Boyarmaddesinin Dekolorizasyonuna Gün Işığı Etkisi

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin gün ışığı altında dekolorizasyon etkisini incelemek için, optimum parametreler belirlendi. UV-A ışığına göre gün ışığının etkisini karşılaştırmak için aynı koşullar altında çalışmalar gerçekleştirildi. Gün ışığına maruz bırakılan nümuneler 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 360, 540 dakikalar sonunda süzülerek UV-vis spektrofotometresinde ölçümler alındı. Polimer mikrokürelerin gün ışığı altındaki aktivitesi ve boyarmaddeyi ne kadar sürede dekolorize ettiği belirlenmiş oldu.

3.2.3.12. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Polimer Mikrokürelerin Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitelerini hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / M_p \quad (3.2)$$

Q (mg/g); Adsorpsiyon kapasitesi,

C₀ (mg/L); Başlangıç boyarmadde derişimi,

C_e (mg/L); Adsorpsiyon işleminden sonra çözelti ortamında kalan boyarmadde derişimi,

V (mL) ; Boyarmadde çözeltisinin hacmi,

M_p (g) ; m-poli(EGDMA-VPA) polimer mikrokürelerin miktarını ifade etmektedir.

3.2.3.13. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Polimer Mikrokürelerden Boyarmadde Desorpsiyonu ve Polimerlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Adsorpsiyon işleminde kullanılan polimerlerin adsorplama kapasiteleri yüksek olması istenirken aynı zamanda rejenere edilerek tekrardan kullanılması da son derece önemlidir. Adsorban olarak kullanılan polimerler pH değişimine bağlı olarak adsorbe edilen boyayı tekrar ortama salabilmektedir. Böylece polimer mikroküreler çift yönlü çalışarak farklı pH'larda adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerini yapabilmektedir. Polimer mikroküreler boyarmaddeyi pH=3 te tamamen adsorpladığı ve pH=12'de tekrar desorbe ettiği belirlendi.

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılmasında, 50 ppm'lik 10 ml boyarmadde çözeltilerine 20 mg polimer madde eklendi. Adsorpsiyon için gerekli olan süre bekletildikten sonra ortamın pH'sı bazik yapılarak desorpsiyon işlemi yapıldı. Vial tüpler süzülerek UV-vis spektrofotometresi ile absorpsiyonları ölçüldü. Kalan polimerlere başlangıçtaki işlemler tekrar edilerek her defasında süzülüp absorpsiyonları alındı ve on kez tekrarlandı.

Her bir adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen verilerden % desorpsiyon hesaplandı. Adsorpsiyon verimi 10 tekrar sonunda % 28 azaldığı gözlemlenmiştir.

$$\text{Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan boyarmadde miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan boyarmadde miktarı (mg)}} \times 100 \quad (3,3)$$



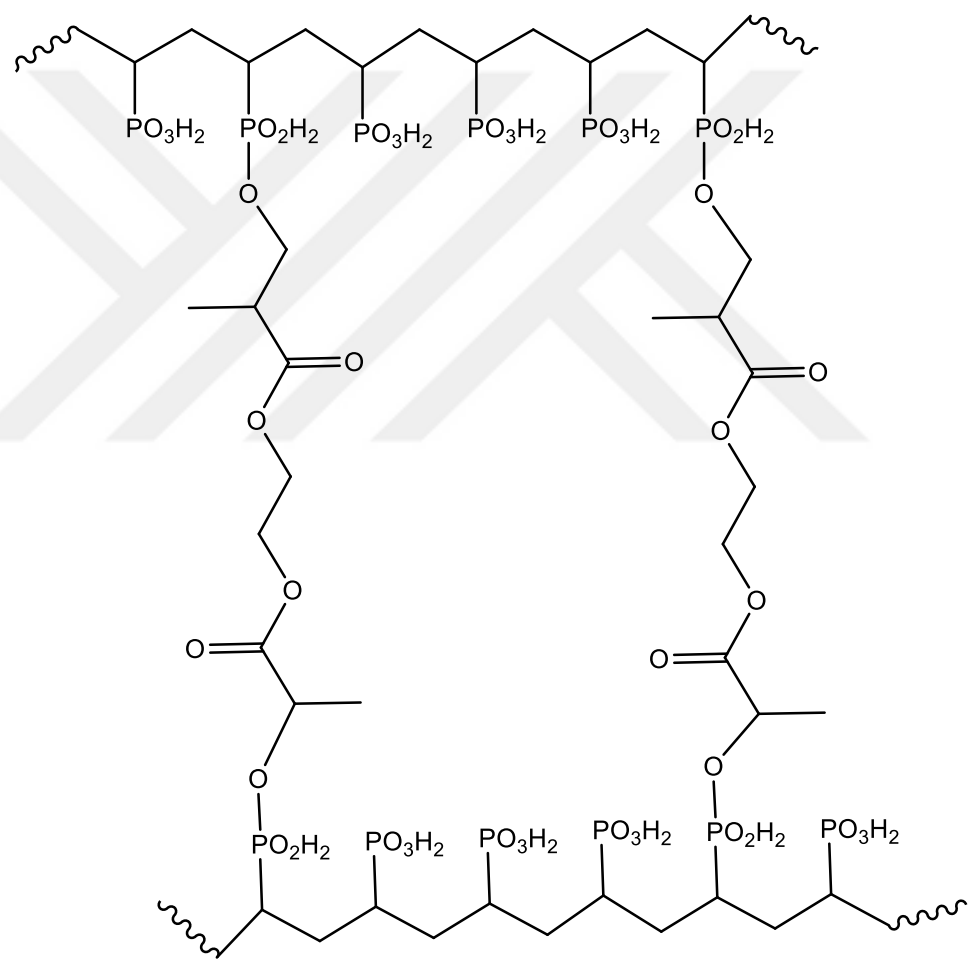
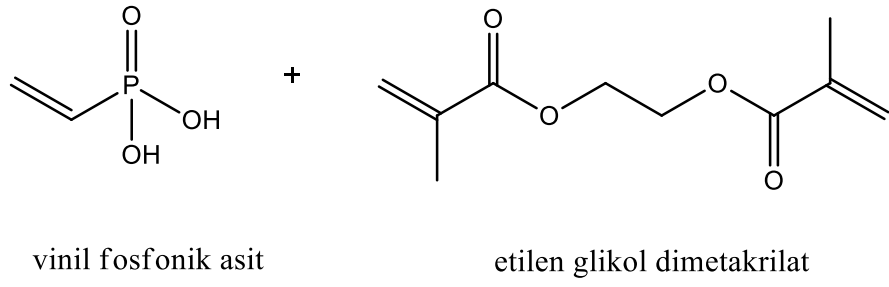
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fotokatalitik Özelliğe Sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Mikroküreleri

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin fotoğrafı şekil 4.1’de görülmektedir. Polimer mikrokürelerin beyaz-gri renkte görülmeleri içindeki magnetit ve TiO₂ partiküllerinden kaynaklanmaktadır. Ağ yapılı polimer mikrokürelerde çapraz bağ yoğunluğu fazla olduğu için manyetik partiküller oldukça serttir ve sulu ortamda suyu emerek şişerler. Bu tür mikroküreler suda çözünmediğinden kromatografik uygulamalarda fazlaca kullanılmaktadır.



Şekil 4.1. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin fotoğrafı

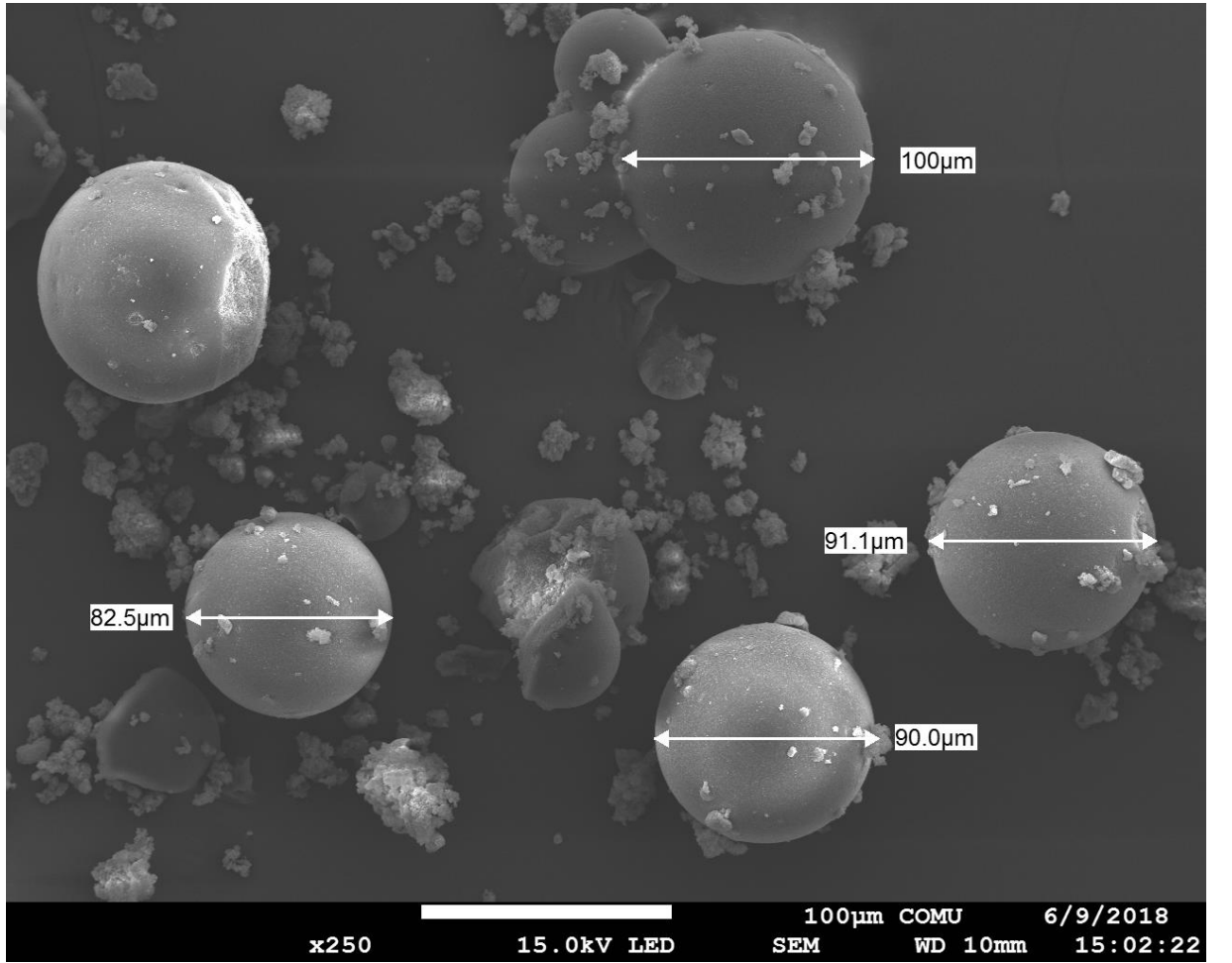


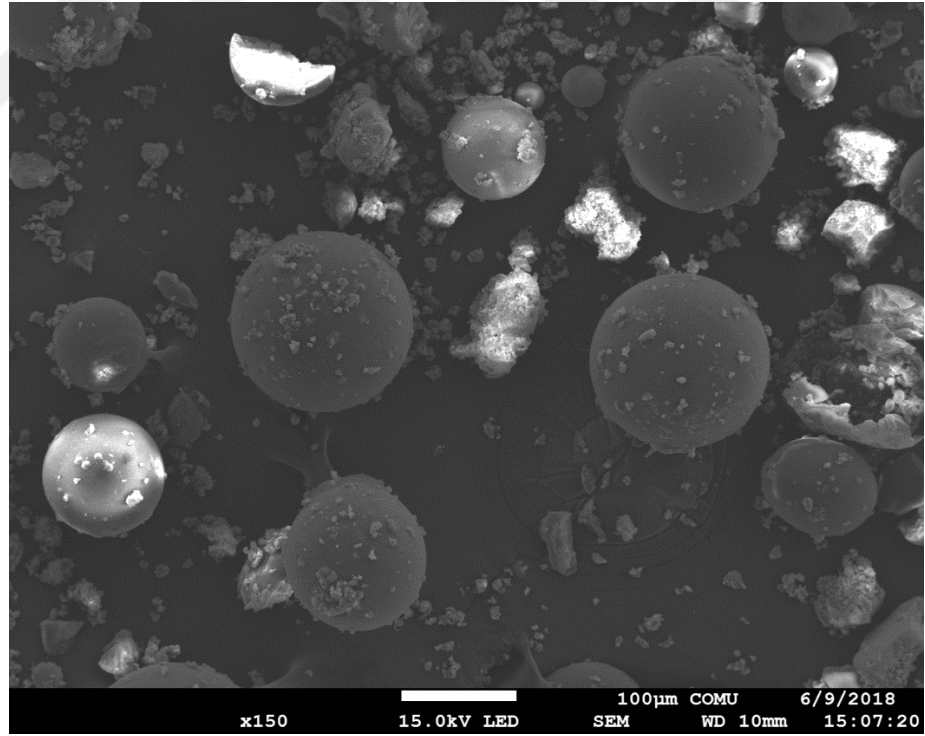
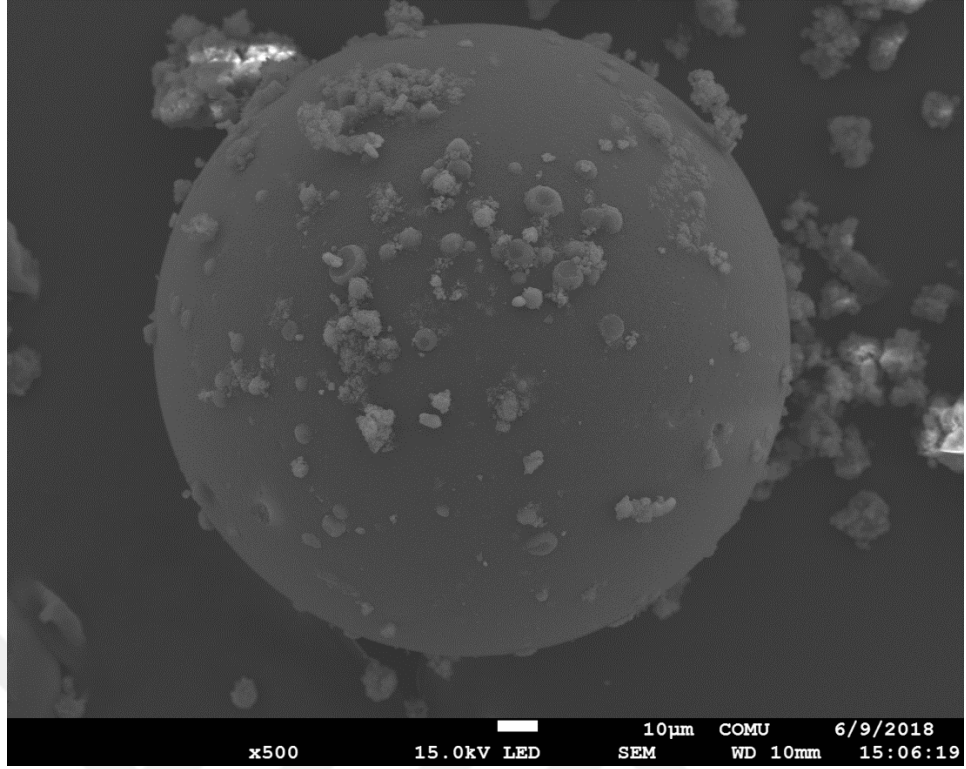
Şekil 4.2. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ çapraz bağlı polimerin kimyasal yapısı

4.2. Fotokatalitik Özelliğe Sahip m-poli(EGDMA-VPA)- TiO₂ Mikrokürelerin Karakterizasyonu

4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin yüzey fotoğrafları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla alındı. Sentezlenen fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelere ait görüntüler (Şekil 4.3)'te verilmiştir.

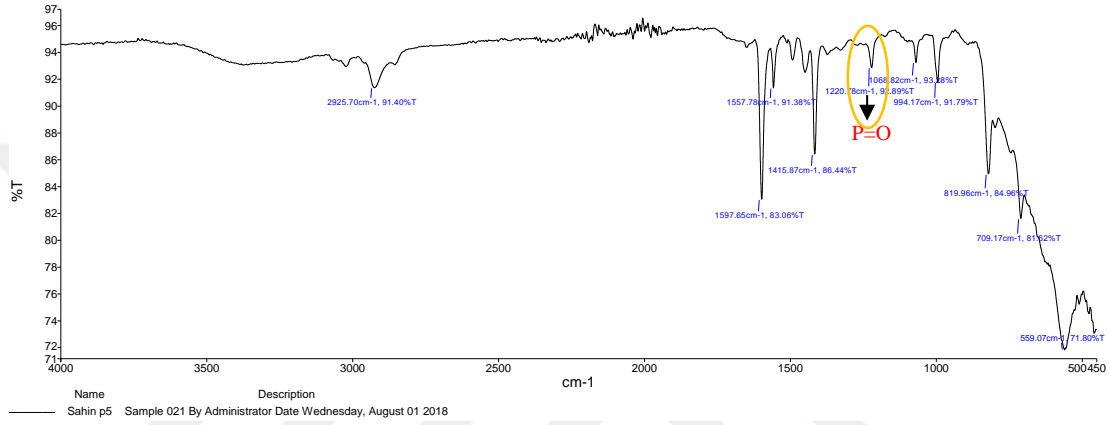




Şekil 4.3. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelere ait SEM görüntüleri

4.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrumları (FTIR)

Infrared spektrometresinde detektöre ulaşan sinyaller genellikle zayıftır. Dolayısıyla bu spektrometrelerinin ayırma gücü çok düşüktür. Oluşan bu sinyaller bilgisayar ortamında biriktirilerek ortalaması alınır ve Fourier dönüşümü sağlanır. Bu spektrometrelerin hem ayırım gücü çok yüksektir hem de daha doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir. Ayrıca spektrum alma süresi çok kısadır.

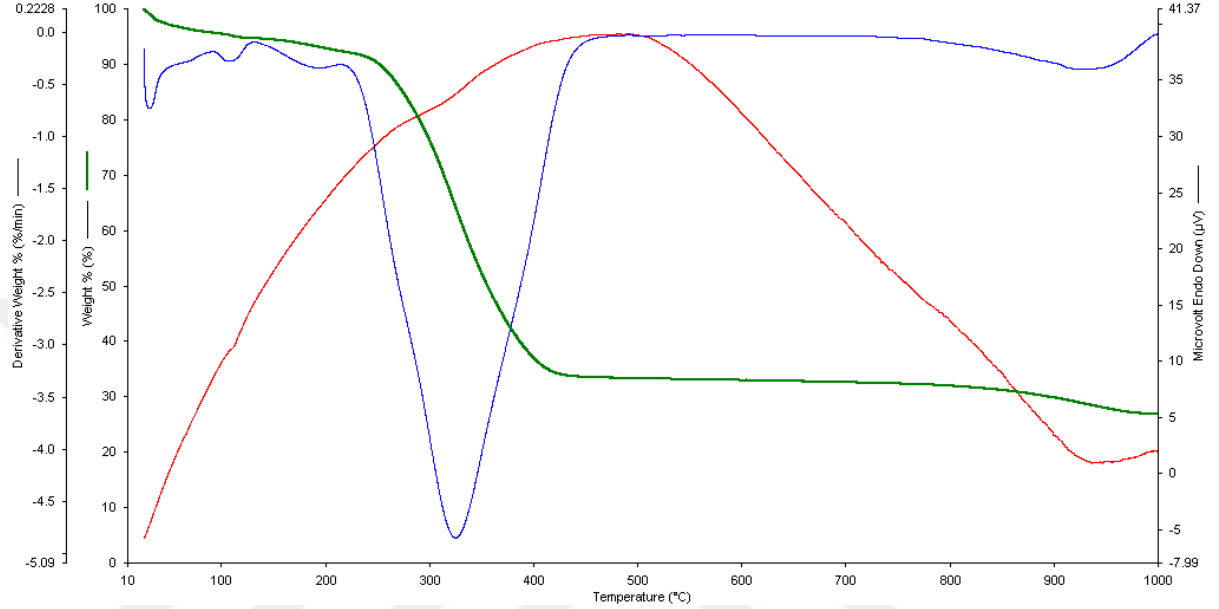


Şekil 4.4. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO₂ mikrokürelere ait IR spektrumları

P=O bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri 1320-1140 cm⁻¹ aralığındadır. 1220 cm⁻¹ aralığında gelen pik karakteristik P=O bağına ait olduğunu göstermektedir. 1068 cm⁻¹ aralığında gelen pik ise asetillenmiş VPA (P-O-C(O)CH₃) bağına aittir. 2925 cm⁻¹ de gelen pik ise HPO₃ gibi asit grupları ile ilgilidir. Dolayısıyla vinil fosfonik asit polimer zincirine çapraz bağlanan etilenglikoldimetakrilat'a ait 1220 cm⁻¹ aralığında gelen sinyal P=O bağına ait olduğunu göstermektedir.

4.2.3. TGA-DTA Eğrileri

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikro kürelere ait termogram Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikro kürelere ait termogram

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikro kürelerin termal stabilitesi TG analiz ile yapıldı. Polimer malzemenin DTA eğrisinden 300-340°C civarında eridiği, TG eğrisinden 400 (°C) civarında tek basamakta bozunduğu anlaşılmaktadır. Makromer yapı sayısız C-O bağlarından oluğu için, polieterlerin bozunmasına çok benzer. 400 °C'dan sonra nümene kütesinin yaklaşık %30'u kalması yapıda TiO₂ ve Fe₃O₄ minerallerin varlığını gösterir. Termal kararlılık ve ürün verimi yapıda fosfor varlığı nedeniyle VPA artışına bağlı olarak arttığı gözlemlendi (Najafi ve ark. 2012).

4.2.4. Şişme Testi

Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler, çapraz bağlı bir yapıya sahip olduğu için suda çözünmezler. Ayrıca gözenekli ve hidrofilik yapılarından dolayı ortamdaki suyu belli oranda bünyelerine alarak şişerler.

$$\text{Denge şişme oranı} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100$$

Eşitlik yardımıyla polimer mikro kürelerin şişme oranı % 48 olarak hesaplanmıştır.

Şişme oranı, sentezlenen polimer mikrokürelerin çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça mikro küreler daha sert olmakta ve şişme kapasiteleri azalmaktadır. Çapraz bağlı, gözenekli polimer mikro kürelerin üstün performanslarından dolayı kolon uygulamalarında kullanımını büyük önem arz etmektedir.

4.2.5. Boyut Dağılımı, Spesifik Yüzey Alanı ve Gözenek Hacmi Analizi

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerinin boyut dağılımını standart elekler yardımıyla 53-212 µm aralığında belirlendi. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm testi sonucunda fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerinin belirlenen spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve BJH gözenek çapı değerleri Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelere ait fiziksel özellikler

m-poli(EG-VPA)- TiO ₂	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Gözenek Çapı (nm)
	195,0	0,986	1,477

Yüzeyin gözenekli yapıda olması, polimer adsorbanın yüzey alanını artırmaktadır. Polimer adsorbanın büyük gözenek hacmine ve geniş yüzey alanına sahip olması boyarmaddenin difüzyonunu kolaylaştırmakta ve daha fazla adsorbatın adsorban tarafından tutulmasını sağlamaktadır.

4.2.6. Manyetik Özellik Analizi (Elektron Spin Rezonans Spektrometresi (ESR))

Kompozit yapıya eklenen manyetik bileşenin özelliğine bağlı olarak substrata manyetik özellik kazandırılabilir. Bunun için Fe₃O₄ malzemelere güçlü manyetik özellik kazandırmakta ve manyetik kompozitlerin hazırlanmasında büyük önem arz etmektedir.

Elektron spin rezonans (ESR) spektrometresi (EL 9, Varian, ABD) ile m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin manyetizma ölçümleri yapıldı. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin sulu ortamdaki yoğunluğu 25°C'de 1,43 g/mL olarak ölçüldü. Benzer şekilde 25°C'de Fe₃O₄ partiküllerin yoğunluğu 4,89 g/mL olduğu belirlendi. Manyetik olmayan poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin yoğunluğu ise; 25°C'de 1,12 g/mL olduğu belirlendi. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerdeki manyetik partiküllerin hacim oranı aşağıdaki denklemle hesaplanabilmektedir:

$$\phi = (\rho_C - \rho_M) / (\rho_C - \rho_A) \quad (4.1)$$

Denklemdaki ρ_A , ρ_C ve ρ_M sırasıyla manyetik olmayan poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin, Fe₃O₄ nanopartiküllerin ve m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin yoğunluklarını göstermektedir. Yukarıda verilen yoğunluk bilgilerinden hareketle, polimer malzemenin manyetik mikrokürelerdeki hacim oranı % 91,8 olduğu belirlenmiş ve m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerdeki ortalama Fe₃O₄ içeriği 8,2 olarak bulunmuştur. Polimerik yapıda bulunan manyetite ait ESR piki şekil 4.6'da gösterilmiştir.

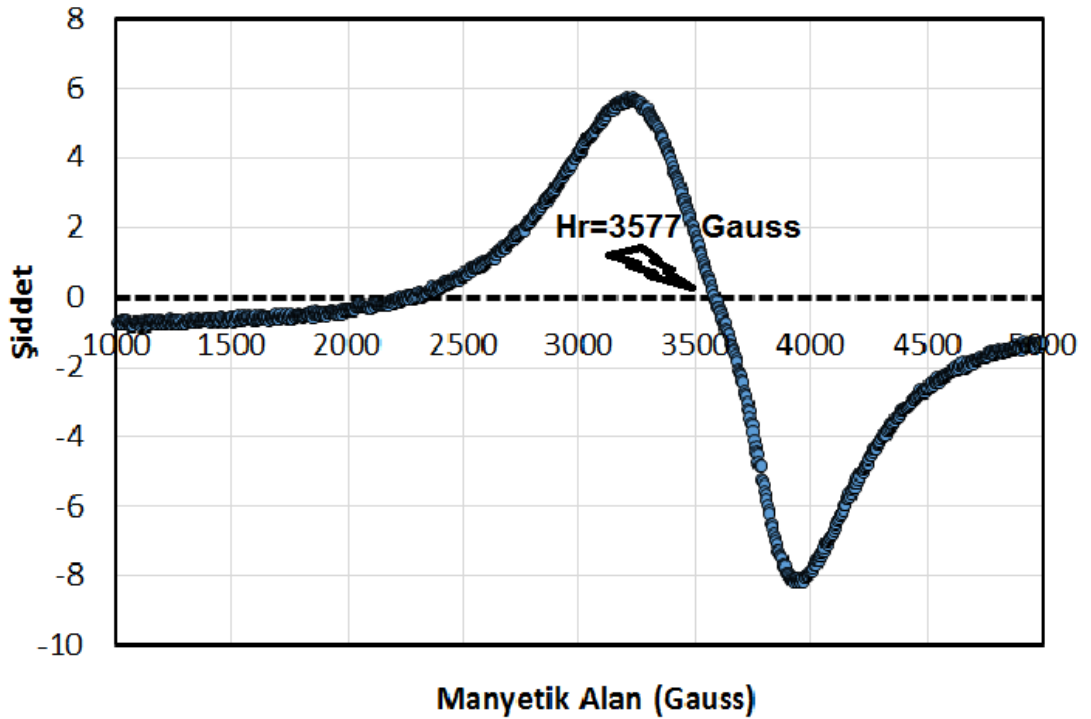
Karakteristik bir özellik olan manyetik alana (Gauss) karşı manyetik pik yoğunluğu grafiği, manyetik malzemelerin dış manyetik alan varlığındaki değişimlere karşı yanıt verebilme özelliğini göstermektedir. Manyetik özelliği bulunmayan materyaller ise manyetik alan karşısında mıknatıslanma özelliği göstermezler.

g faktörü, ortaklanmamış elektronları bulunan moleküllerin nicel özelliğinin belirlenmesinde kullanılır.

$$g = \frac{h\nu}{\beta Hr} \quad (4.2)$$

Denklemdaki h Planck sabitini (6.626×10^{-27} erg/s); ν frekansı (9.707×10^9 Hz); β evrensel sabiti (9.274×10^{-21} erg/G) ve Hr manyetik alan rezonansını göstermektedir.

Herhangi bir sinyal için g faktörünün ölçümü; sinyal kaynağının tanımlanmasında önemli bilgiler sağlamaktadır. Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarına sahiptir. Herhangi bir manyetik materyalin içindeki Fe^{3+} iyonlarının ESR spektrumu oda sıcaklığında kolayca gözlemlenebilir. Fe^{3+} için literatürde verilen g faktörü, düşük spin komplekslerinde 1,4–3; yüksek spin komplekslerinde 2,0–9,7 aralığındadır (Kara ve ark. 2017). m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikroküreleri için g faktörü 1,94 olarak belirlenmiştir. Bu değer sentezlenen m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ polimer kompozitin manyetik özellik kazandığını göstermektedir.

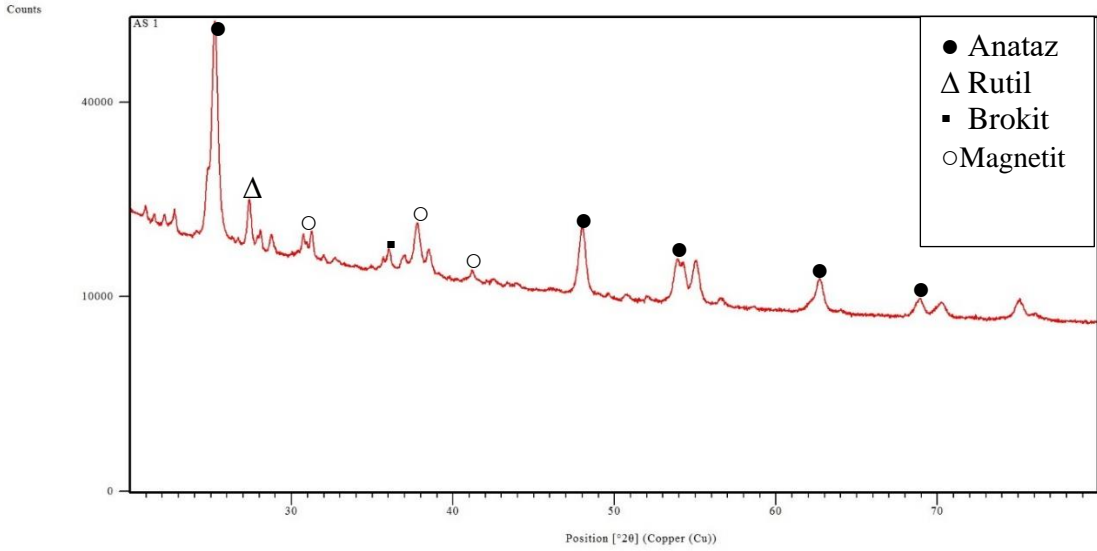


Şekil 4.6. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerine ait ESR spektrumu

4.2.7. X- Işığı Kırınımı (XRD)

Sentezlenen m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelere yapısal karakterizasyonu X- Işığı Kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Polimer yapıda Fe₃O₄ ve TiO₂ varlığını doğrulamak için hazırlanan örneklerin XRD spektrumu sürekli modda 10° ile 80° arasında 2θ (θ; Bragg açısı) açısıyla çekilen fotoğrafla alınmıştır. 15 – 21° aralığında görölen şiddetli pik TiO₂’nin anataz fazında olduğunu göstermektedir (Çakıroğlu 2011).

Anataz formundaki TiO₂ çözelti içerisindeki organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılan etkin bir fazdır. Rutil fazı ise fotokatalitik degradasyonu azalttığından fotokatalizörde bulunması istenmemektedir. Fe₃O₄’ün diyagramı, JCPDS kart numaralı 19-0629 standartla karşılaştırıldığında; yüzey merkezli bir kübik yapıya sahip manyetit olduğu belirlenmiştir (Yin 2018).

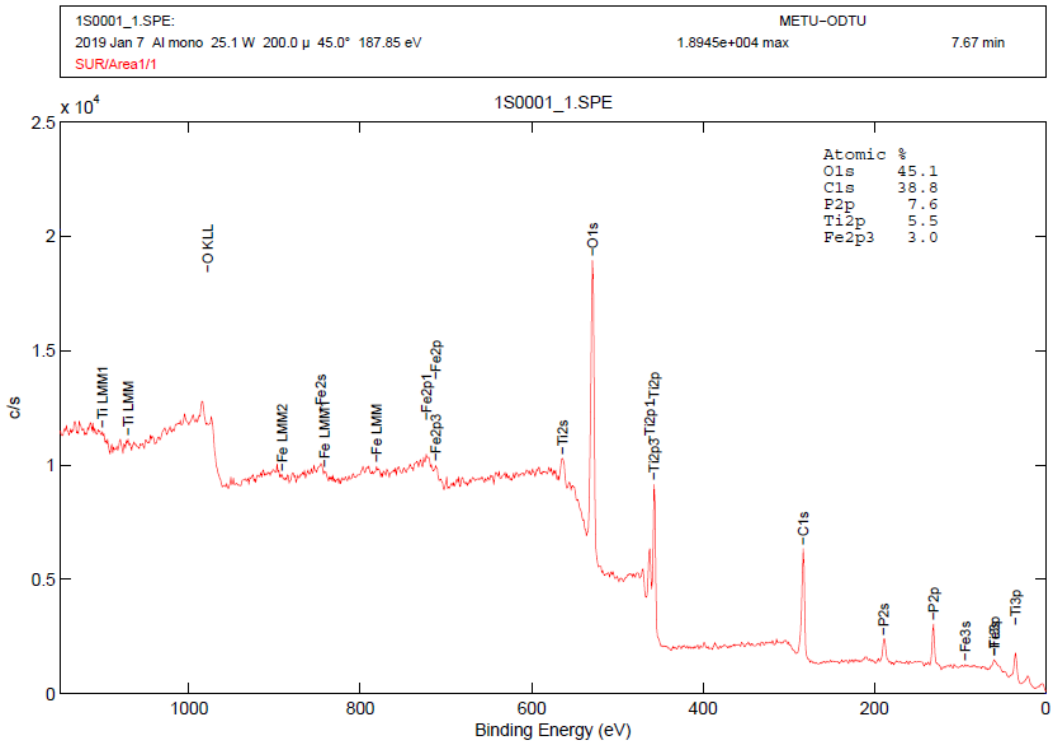


Şekil 4.7. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO₂ kürelere ait XRD grafiği

Ayrıca grafiğin başlangıcından itibaren eğimli devam etmesi polimerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

4.2.8. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS analizi, ileri modifikasyon reaksiyonları ve yapısal düzenlemelerde önemli bilgiler sağladığı açıktır. Açısal momentum kuantum sayısı 0'dan büyük olan orbitallerden elde edilen pikler, genellikle iki farklı sinyale bölünür. XPS spektrumunda m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin yüzeyinde elementlerin atomik yüzdeleri O(1s) %45,1, C(1s) %38,8, P(2p) %7,6, Ti(2p) %5,5 ve Fe(2p³) %3,0 olması, polimer kompozit yapının oluştuğunu göstermektedir.

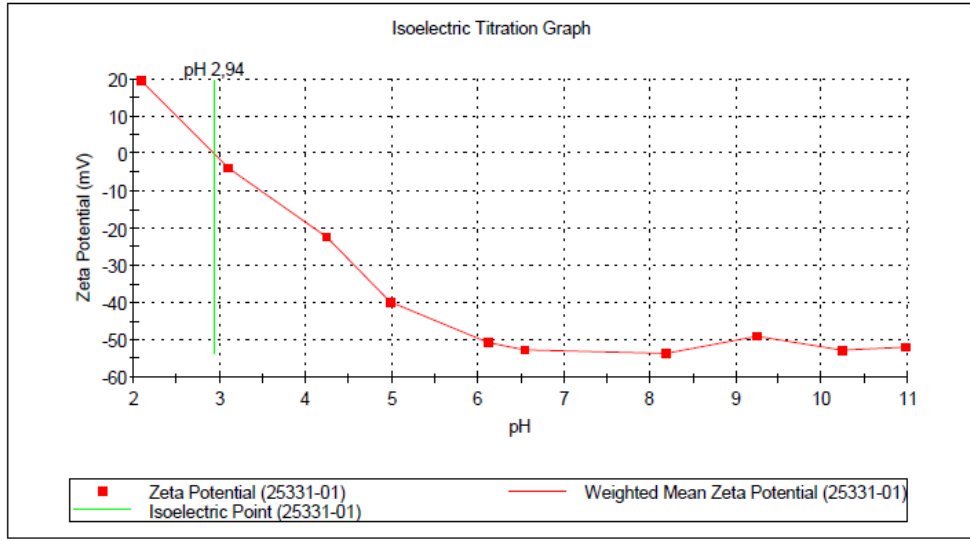


Şekil 4.8. m-poli(EGDMA-VPA)- TiO₂ kürelere ait XPS grafiği

XPS analiz sonucuna göre VPA'nın polimer yapıya katıldığı ve TiO₂ ile Fe₃O₄'ün kompozit kürelere bağlandığı Şekil 4.6'da görülmektedir. C fazlalığı yüzeyin gözeneklilik ve kirliliğini gösterir. Ayrıca piklerin keskin oluşu gönderilen ışının tamamen absorplandığını göstermektedir.

4.2.9. Zeta Potansiyeli Analizi

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelere yüzey yüklerinin belirlenmesi amacıyla Zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’dan görüleceği gibi polimer mikrokürelere izoelektrik noktası yaklaşık pH 3 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu noktanın altındaki pH’lerde mikrokürelere yüzey yükü pozitif, üstündeki pH’larda ise negatif yüklüdür.



Şekil 4.9. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelere ait Zeta Potansiyel eğrisi

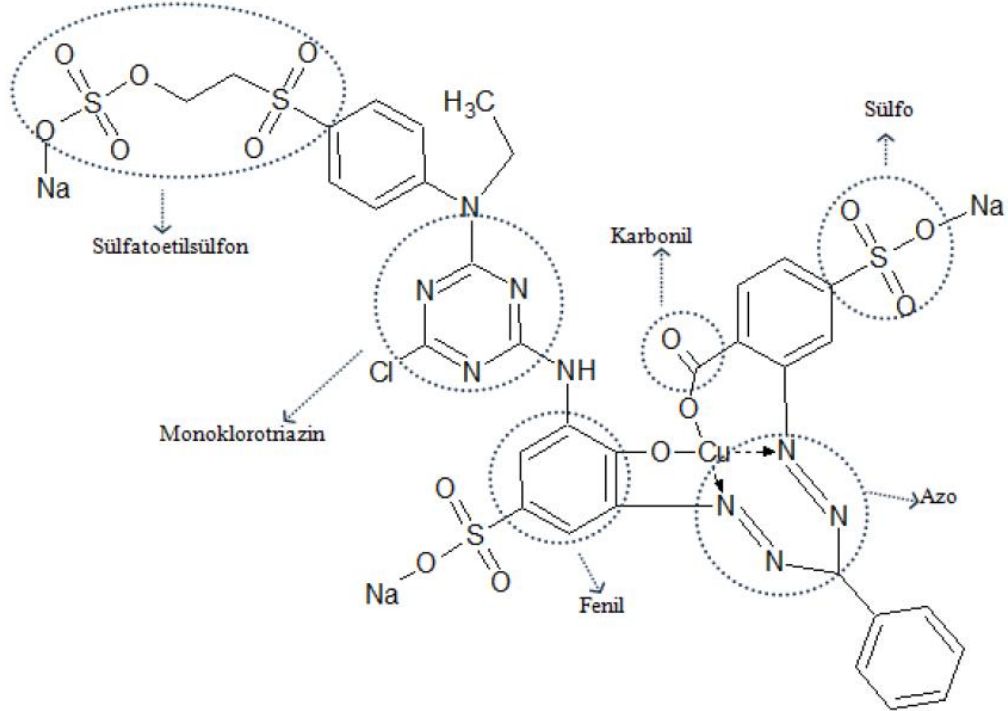
Grafikten de anlaşılacağı üzere mikrokürelere izoelektrik pH’sı 2.94 olduğu için bu pH’nin altındaki değerlerde mikroküreleredeki fosfor grupları pozitif yükseltgenme basamağındadır ve yüzey yükü pozitifdir. Reaktif Mavi 221 boyarmaddesi asidik (anyonik) karakterde olduğundan mikrokürelere aralarında elektrostatik çekime neden olmakta ve yüzeye kolayca tutunabilmektedir. İzoelektrik pH’nin üzerinde ise yüzey yükü negatif olduğundan reaktif boyarmaddenin adsorpsiyonu azalmaktadır.

4.3. Fotokatalitik Özelliğe Sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Mikrokürelere Boyarmadde Adsorpsiyonunun İncelenmesi

4.3.1. Reaktif Mavi 221 (RB 221)

RB 221, molekül formülü C₃₃H₂₅ClCuN₉Na₃O₁₅S₄, molekül ağırlığı 1083,83 g/mol olan bir boyarmadde. Şekil 4.10'da RB 221'in molekül yapısı görülmektedir. Monoklorotriazin ve sülfatoetilsülfon gibi iki reaktif grup içeren heterobifonksiyonel bir boyarmadde.

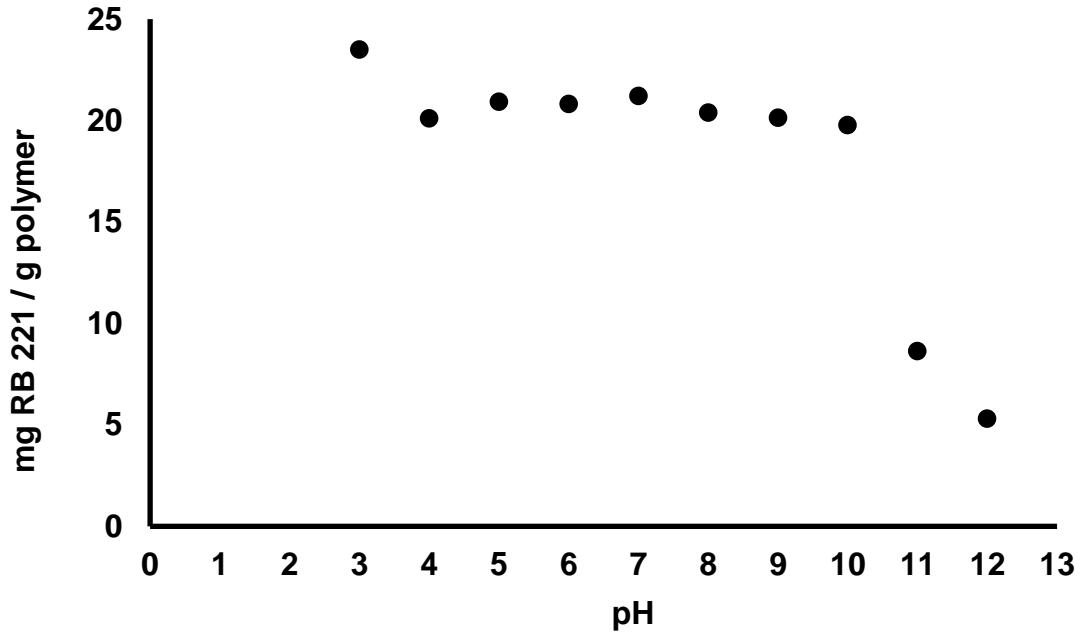
Boyarmadde de bulunan diğer gruplar ise azo, karbonil, sülfato ve fenil gruplarıdır. RB 221'in kromoforu azo grupları oluşturmaktadır. Uçlarda bulunan sülfato grupları ise oksokromu meydana getirmektedir. RB 221'in UV spektrumunda maksimum dalga boyu 617 nm'dir ve bu pik azo bağına aittir. Fenil gruplarına ait pikler ise 200 nm civarında olup vakum UV bölgesine tekabül etmektedir (Özgür, 2013).



Şekil 4.10. RB 221'in molekül yapısı

4.3.2. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH Etkisi

Ortamın pH'si adsorbanın yüzey yükünü, adsorplanan türleri, iyonlaşma derecesi ve denge durumunun yönünü belirler. Bu amaçla m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin, farklı pH değerlerinde adsorpsiyon olayına etkisini araştırmak için diğer parametreler sabit tutularak optimum pH belirlendi. 50 ppm pH=3-4-5-6-7-8-9-10-11-12'de boyarmadde çözeltileri hazırlanarak 20 mg polimer her bir vial tüpe eklendi. Maksimum adsorpsiyonun pH=3 te olduğu görülmüştür. Adsorplanan boyarmadde miktarı ile pH arasındaki ilişki Şekil 4.11'de verilmiştir. pH artışına bağlı olarak adsorplanan boyarmadde miktarının azaldığı gözlemlendi.



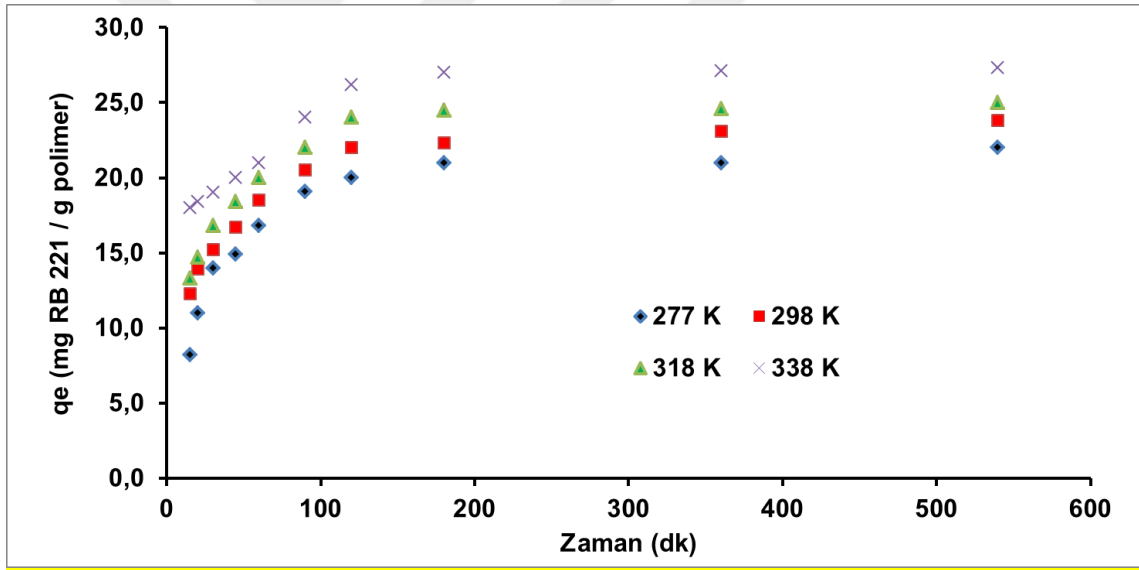
Şekil 4.11. RB 221 boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3.2. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi birlikte incelendi. Bunun için belirlenen optimum pH'de diğer parametreler sabit tutularak deneyler yapıldı.

+4/ +25/ +45/ +65 °C'deki su banyolarına 50 ppm'lik boyarmadde çözeltileri yerleştirilerek adsorpsiyon için gerekli süre bekletildi. Sıcaklığın 4°C'den 65°C'ye çıkarılmasıyla RB 221 adsorpsiyonunun 22,00 mg/g değerinden 27,30 mg/g değerine yükseldiği görülmektedir. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerin fosfonik asit grupları tüm sıcaklıklarda belli bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda bu grupların protonlanma derecesi azaldığından RB 221'in bağlanma kapasitesinde biraz artış olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon üzerine zaman etkisi incelendiğinde, ilk 90 dakikada adsorpsiyonda hızlı bir artış olduğu fakat zamanla adsorpsiyonun yavaşlayarak belli bir değere ulaştığı ve sabit kaldığı gözlenmektedir. Adsorpsiyon denge süresinin tüm sıcaklıklarda 180 dk. olması bu zamanın sıcaklıktan bağımsız olduğunu göstermektedir.

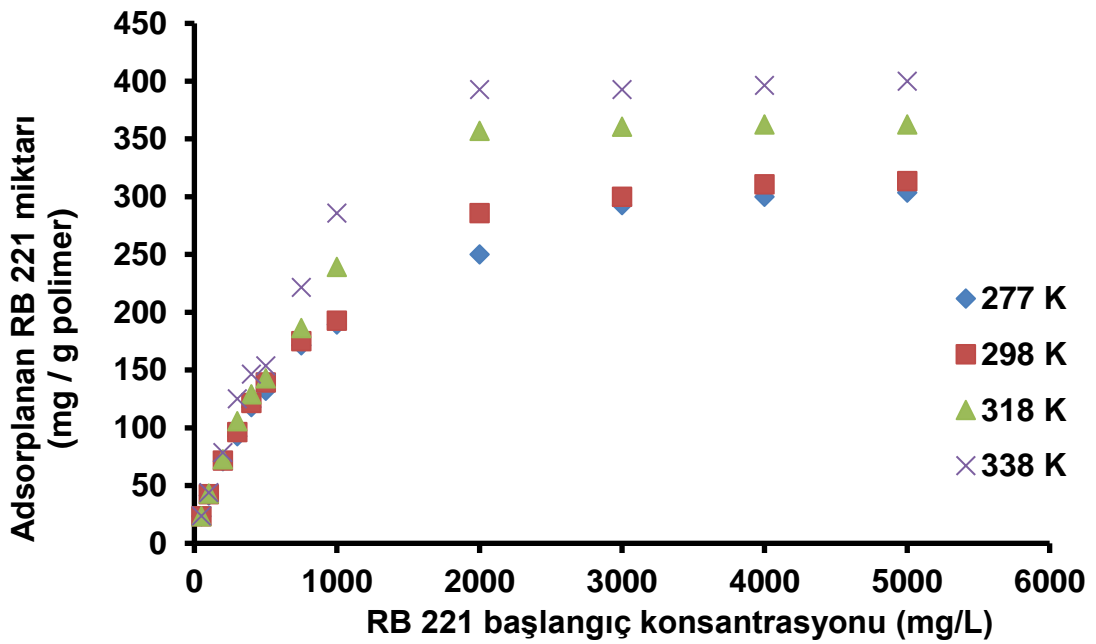


Şekil 4.12. RB 221 boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi

4.3.3. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Belirlenen optimum parametrelerde Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisine bakıldığında, yaklaşık 3000 ppm'de doygunluğa ulaştığı görülmektedir.

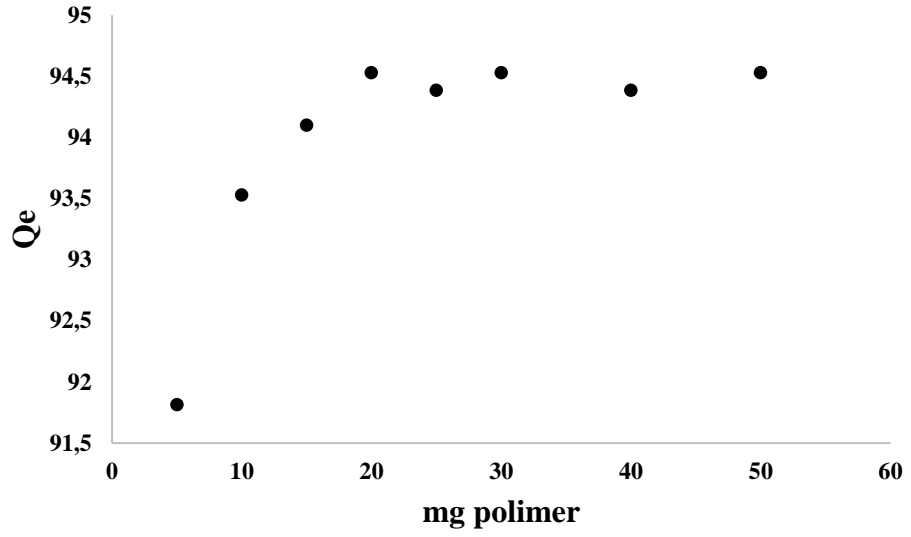
Şekil 4.13’de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu artışına bağlı olarak adsorpsiyon önce artmakta, daha sonra dengeye geldiği için adsorpsiyonun tamamlandığı görülmektedir. Boyarmadde, yapısında bulunan bakır katyonundan dolayı başlangıç konsantrasyonlarda yüksek afiniteden dolayı manyetik mikrokürelere daha fazla tutunabildiği gözlemlenmiştir. RB 221 başlangıç konsantrasyonunun 50 mg/L’den 5000 mg/L’ye çıkarılmasıyla adsorplanan RB 221 miktarı 277, 298, 318 ve 333 K’de sırasıyla 23,42 mg/g’dan 303,6 mg/g’a; 23,53 mg/g’dan 313,6 mg/g’a; 23,56 mg/g’dan 362,5 mg/g’a; 23,60 mg/g’dan 399,9 mg/g’a yükselmiştir.



Şekil 4.13. RB 221 adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonu etkisi

4.3.5. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonuna, Adsorban Miktarı Etkisi

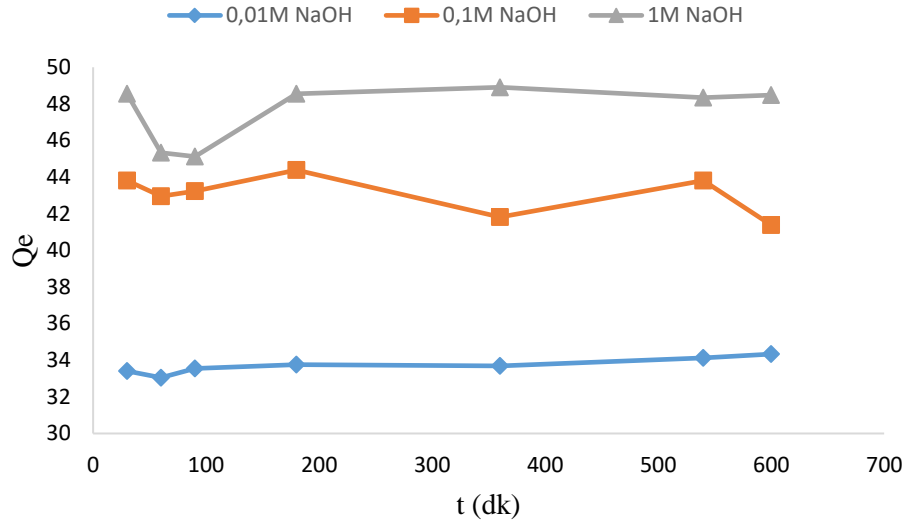
Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi şekil 4,14’te verilmiştir. Diğer değişkenler sabit tutularak adsorban miktarı 5 mg’dan 20 mg’a artırıldığında adsorpsiyon hızla artmakta sonra sabit kalmaktadır. Adsorban miktarı artırılmasına rağmen adsorpsiyonun sabit kalması, ortamdaki boyarmaddenin tamamının polimer adsorban tarafından tutulduğunu gösterir. Böylece ortamdaki boyarmaddeyi tutması gereken minimum adsorban miktarı belirlenmiş olmaktadır.



Şekil 4.14. RB 221 adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi

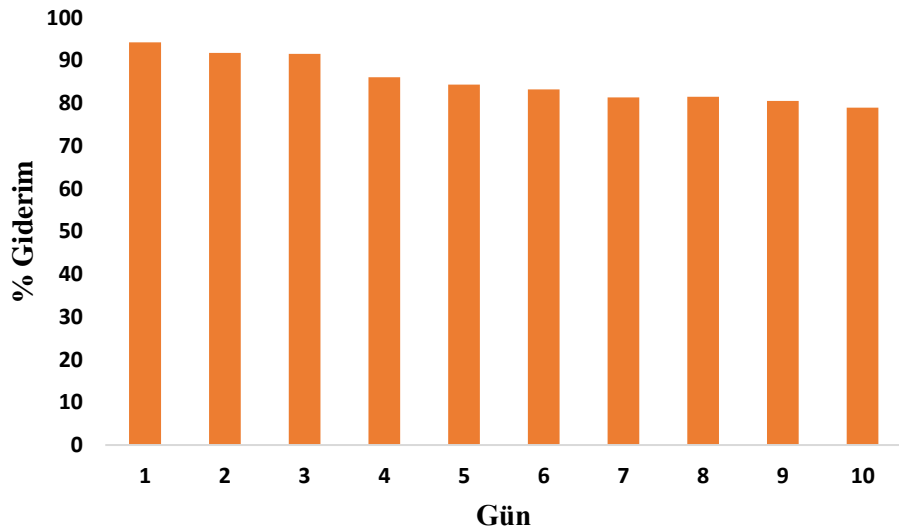
4.3.6. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Desorpsiyonu ve Polimer Adsorbanın Tekrar Kullanılabilirliği

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelere adsorplanan boyarmaddenin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği kesikli deneysel yöntemle incelendi. Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin desorpsiyon deneylerinde 0,01 mol/L, 0,1 mol/L, 1,0 mol/L NaOH çözeltileri kullanıldı. Maksimum desorpsiyonun 0,01mol/L NaOH çözeltisi tarafından gerçekleştiği UV-vis spektrofotometresiyle belirlenmiştir.



Şekil 4.15. RB 221 boyarmaddesi desorpsiyonu

m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerle yapılan deneyler adsorpsiyon–desorpsiyon işleminin ortam pH'sına bağlı olarak tersinir bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Polimer mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek için adsorpsiyon-desorpsiyon denemeleri 10 kez tekrarlandı. m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi, 10 döngü sonunda sadece %16 oranında azaldığı belirlenmiştir.

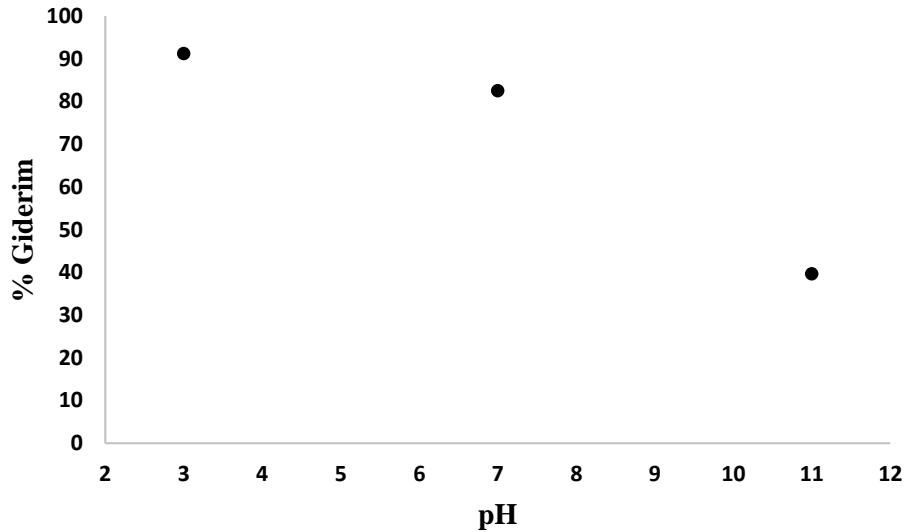


Şekil 4.16. RB 221 boyarmaddesi desorpsiyonunda polimer mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliği

4.3.7. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ Mikrokürelerle Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonu

4.3.7.1. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna pH Etkisi

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin, farklı pH değerlerinde fotokatalitik etkisini araştırmak için diğer parametreler sabit tutularak optimum pH belirlendi. 50 ppm'lik pH=3/7/11 boyarmadde çözeltileri hazırlanarak 20 mg polimer her bir vial tüpe eklendi. UV-A ışığına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra maksimum dekolorizasyonun pH=3'te olduğu görülmüştür. Dekolorize olan boyarmadde ile pH ilişkisi Şekil 4.17'de verilmiştir. pH artışına bağlı olarak fotokatalitik bozunan boyarmadde miktarının azaldığı gözlemlenmiştir.

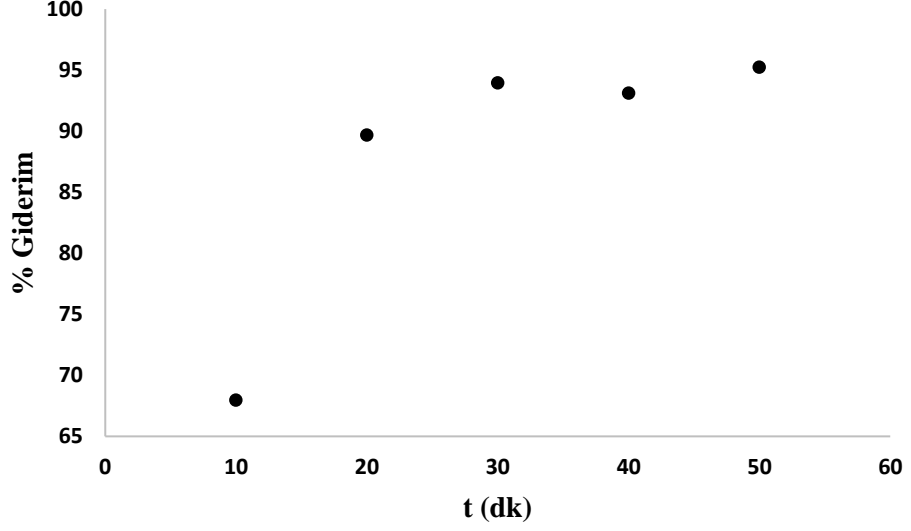


Şekil 4.17. RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna pH etkisi

4.3.7.2. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Adsorban Miktarı Etkisi

Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna adsorban miktarının etkisi şekil 4.18'de verilmiştir. Diğer değişkenler sabit tutularak adsorban miktarı 5 mg'dan 20 mg'a artırıldığında dekolorizasyon hızla artmakta sonra sabit kalmaktadır.

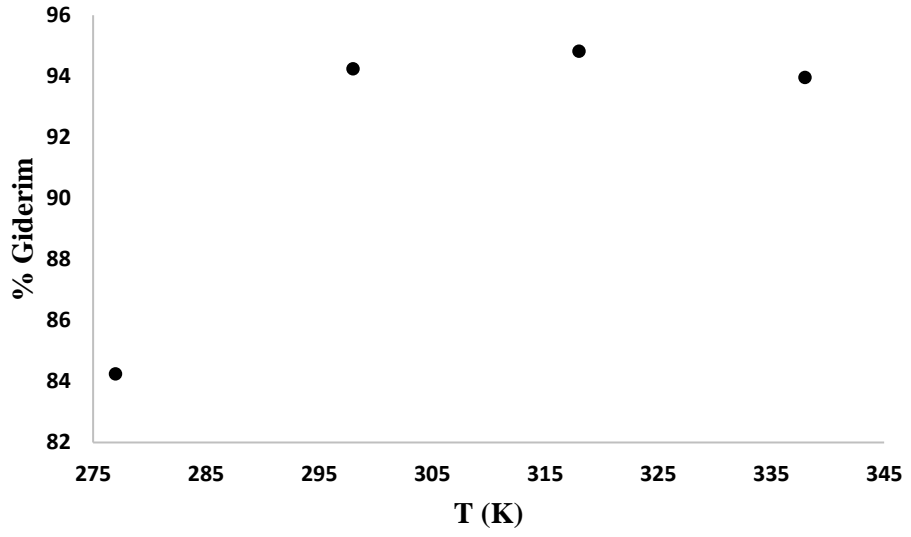
Adsorban miktarı artırılmasına rağmen fotokatalitik dekolorizasyonun sabit kalması, ortamdaki boyarmaddenin tamamının polimer adsorban tarafından dekolorize-degrade edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.18. RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna adsorban miktarı etkisi

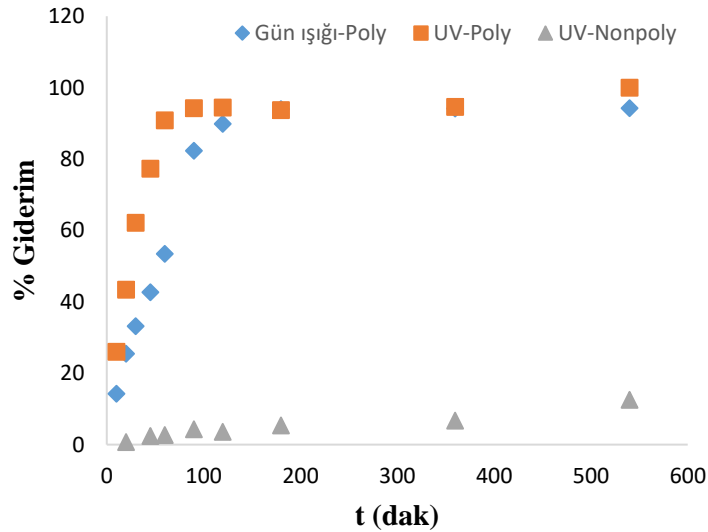
4.3.7.3. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Sıcaklık ve Zaman Etkisi

Polimer mikrokürelerin fotokatalitik dekolorizasyonuna sıcaklık ve zaman etkisini incelemek için belirlenen optimum pH'da diğer parametreler değiştirilmeden ölçümler yapıldı. +4 , +25 , +45 , +65⁰C'deki su banyolarına 50 ppm'lik boyarmadde çözeltileri yerleştirilerek UV-A ışığına maruz bırakıldı. Sıcaklık artışına bağlı olarak dekolorize olan boyarmadde miktarında artış olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.19. RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna sıcaklık etkisi

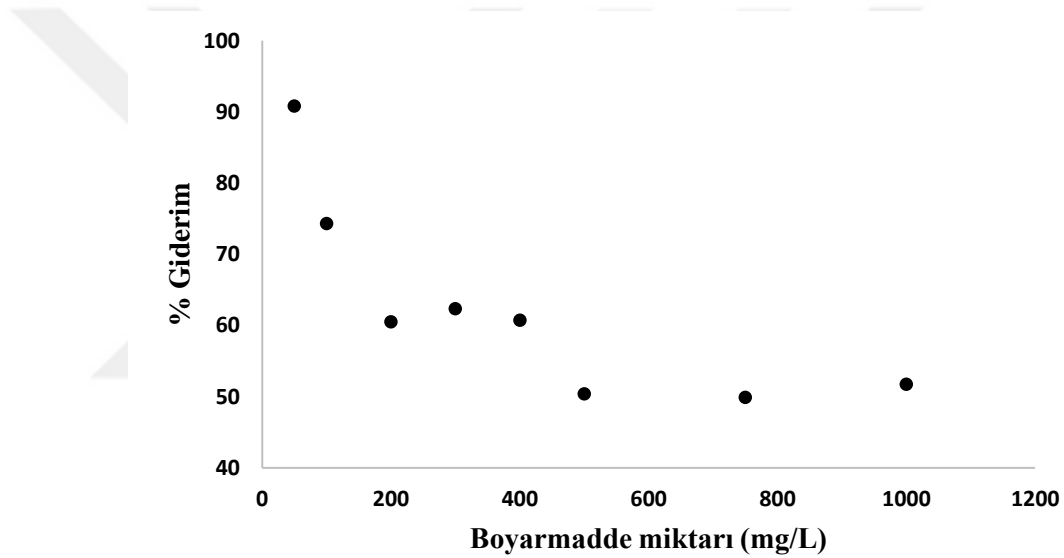
Fotokatalitik dekolorizasyon üzerine zaman etkisi incelendiğinde, optimum parametrelerde hazırlanan çözeltiler 10'ar dakika aralıklarla UV-A, Güneş ışığı ve UV-A (polimersiz boya) ışığına maruz bırakıldı ve herbiri için absorpsiyon ölçümü yapıldı. UV-A ışığında dekolorizasyonun 50. dk'da tamamen, güneş ışığında ise 90.dk'da gerçekleştiği şekil 4.20'de görülmektedir. Boyarmaddenin polimersiz UV-A ışığına maruz bırakıldığında ise dekolorizasyonun çok az olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonuna UV-A, Güneş ışığı ve UV-A (polimersiz boya) etkisi

4.3.7.4. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmaddesinin Fotokatalitik Dekolorizasyonuna Boyarmadde Konsantrasyonu Etkisi

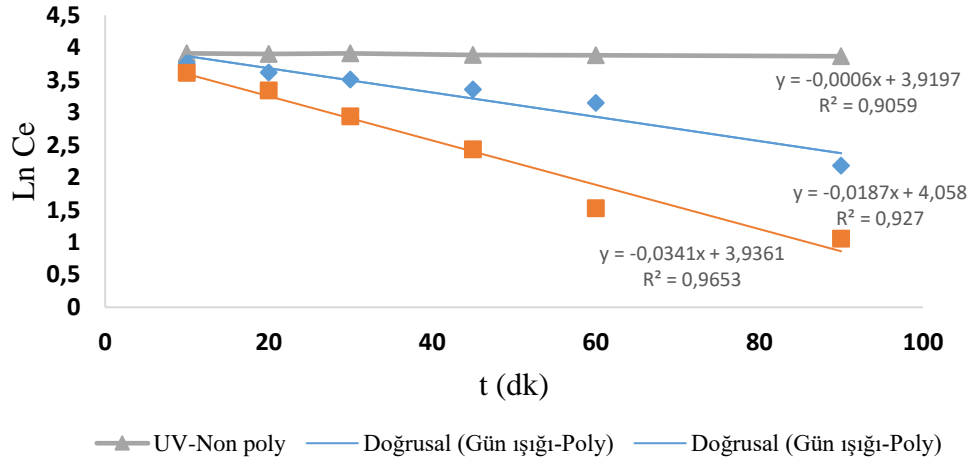
Belirlenen optimum parametrelerde Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin konsantrasyonu 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 ppm olacak şekilde hazırlandı. Boyarmadde konsantrasyonunun fotokatalitik dekolozizasyona etkisi incelendiğinde, 500 ppm'den daha yüksek konsantrasyonlarda fotokatalitik aktivitenin sabit kaldığı görülmüştür. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu artışına bağlı olarak fotokatalitik proses sonucu ortamdaki boyarmadde konsantrasyonu önce artmakta, daha sonra dengeye geldiği görülmektedir.



Şekil 4.21. RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolozizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi

4.3.7.5. Fotokatalitik Dekolorizasyon Kinetiği

Polimer mikrokürelerin fotokatalitik dekolozizasyon kinetiği incelendiğinde RB 221 boyarmaddesinin dekolozizasyonu yarı-logaritmik $\ln[Ce]-t$ grafiği çizilerek reaksiyonu için uygun bir kinetik model belirlenmiştir.



Şekil 4.22. RB 221 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyon kinetiği UV-A, Güneş ışığı ve UV-A (polimersiz boya) etkisi

RB 221 boyarmaddesinin logaritmik konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi düzgün bir doğru vermektedir. Şekil 4.22’de görülen grafik, fotokatalitik reaksiyonların birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığını göstermektedir. Boyarmadde gideriminde UV ışığıyla etkileştirilmiş fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin hız sabiti yüksek olduğundan dekolorizasyon-degradasyon prosesi diğer iki dekolorizasyon yöntemine göre daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Birinci mertebeden doğru denkleminde eğim k hız sabitini verdiği için, deneysel sonuçlar RB 221’nin dekolorizasyon hızınının başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermeleri olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Bu izotermeler adsorban-adsorbat arasındaki etkileşim şeklini ifade eder ve adsorbanların optimizasyonları için kullanılmaktadır. Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için deneysel verilerle Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri çizilerek izoterm sabitleri hesaplandı. RB 221 adsorpsiyonu için bu sabitler sırasıyla Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri				Freundlich izoterm sabitleri		
	$K_L \times 10^3$ (L/mg)	Q_L (mg/g)	R^2	R_L	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
277	3,833	322,6	0,9942	0,0500-0,8403	16,08	2,967	0,9872
298	4,159	333,3	0,9952	0,0459-0,8279	16,81	2,688	0,9851
318	4,373	384,6	0,9943	0,0437-0,8206	16,43	2,504	0,9782
338	5,901	416,7	0,9969	0,0328-0,7722	19,31	2,505	0,9512

Çizelge 4.2'den görüleceği gibi m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunda Langmuir izotermine R^2 değerinin daha yüksek olması, adsorpsiyon prosesinin Langmuir izoterm eğrisine uygun olduğunu göstermiştir.

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği modeli belirlemek için elde edilen sonuçlar, yalancı birinci derece'den hız ifadesi (Eşitlik 2.5), yalancı ikinci derece'den hız ifadesi (Eşitlik 2.6) ve parçacık içi difüzyon modeli (Eşitlik 2.7) kullanılarak incelendi. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model					Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model		
Sıcaklık (K)	DeneySEL q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^3$ (1/dk)	q_e (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^3$ ((g/mg)/dk)	q_e (mg/g)	R^2
277	21,00	7,830	8,847	0,7501	2,121	22,73	0,9993
298	22,30	13,36	12,37	0,9459	2,362	24,45	0,9998
318	24,50	10,59	8,888	0,8027	2,690	25,71	0,9997
338	27,00	12,67	9,781	0,8576	2,769	28,01	0,9994

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
Sıcaklık (K)	DeneySEL q_e (mg/g)	k_i ((mg/g)/dk ^{1/2})x10 ²	R^2
277	21,00	61,00	0,7014
298	22,30	56,46	0,7754
318	24,50	57,73	0,7230
338	27,00	53,70	0,7796

Adsorpsiyon prosesinin uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için regresyon katsayısı ve hesaplanan q_e değerlerine bakılır. Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere R^2 değerlerinin 0,99'dan büyük olması ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olması adsorpsiyonun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu göstermektedir.

4.5. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmadde Adsorpsiyonunun Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği model yalancı ikinci derece'den kinetik modele uygun olduğu için Eşitlik 4.3 yardımıyla $\ln k_2$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi hesaplanır.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (4,3)$$

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti (g/mg)/dk

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

R : Gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T : Ortam sıcaklığı (K)

RB221 boyarmaddesi için hesaplanan Ea değeri 3,593 kJ/mol olarak belirlendi.

4.6. Reaktif Mavi 221 (RB 221) Boyarmadde Adsorpsiyonunun Termodinamik Açından İncelenmesi

Eşitlik 2.10'a göre $\ln K_L$ değeri $1/T$ değerine karşı grafiğe aktarıldığında elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve doğrunun y- eksenini kestiği noktadan da ΔS° değeri bulunur. Grafikten hesaplanan değerler ise RB 221 için Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerinin RB 221 adsorpsiyonunda kullanılan sıcaklıklar için elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
RB 221	5,016	87,00

ΔH° değerinin pozitif çıkması adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu, ΔS° değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon prosesinin düzensizliğinde bir artış olduğunu göstermektedir. Eşitlik 2.9 yardımıyla m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikrokürelerine RB 221 adsorpsiyonu sonucu Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. m-poli(EGDMA-VPA)]-TiO₂ mikroküreleriyle RB 221 adsorpsiyonunda, farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerleri

Sıcaklık (K)	RB221 ΔG° (kJ/mol)
277	-19,19
298	-20,85
318	-22,38
338	-24,63

Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)- TiO₂ mikrokürelerin Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmadde adsorpsiyonunda ΔG° değerinin negatif çıkması adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini ve bu işlemin termodinamik açıdan mümkün olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ

Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler; etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), vinil fosfonik asit (VPA), başlatıcı olarak benzoil peroksit ve stabilizör olarak da poli vinil alkolün (PVA) polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

Çapraz bağlı, gözenekli ve hidrofilik karakterde olan bu mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon denemeleri 10 defa tekrarlandı. Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi, 10 kez tekrarlanma sonucunda %17 oranında azaldığı gözlenmiş ve su tutma kapasitesi % 38,19 olarak belirlenmiştir.

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerinin spesifik yüzey alanı BET yöntemiyle 195,0 m²/g olarak belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı sırasıyla 0,986 cm³/g ve 1,477 nm aralıklarında bulunmuştur.

Fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerinin FT-IR analiz sonuçlarına göre fosforun yapıya girmesi, 1050-1200 cm⁻¹ aralığındaki karakteristik gerilme titreşimlerinden anlaşılmaktadır. TiO₂ ve Fe₃O₄ 'ün polimer yapıya katıldığı XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Ayrıca mikrokürelerin yapısında bulunan manyetit nanopartiküllerin (Fe₃O₄) varlığı ESR tekniğiyle belirlenmiştir. Manyetit partiküller polimere güçlü manyetik özellik kazandırdığı için bu özellik polimer malzemenin çözelti ortamından ayrılmasında büyük avantaj sağlamaktadır. Manyetik alan varlığında etkili olan bu özellik, manyetik alan kaldırıldığında malzeme manyetik özellik göstermemektedir.

XPS spektrumu ise m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ polimer mikrokürelerin yüzeyinde bulunan elementlerin atomik yüzdelere vermektedir. Yüzeyde C oranının fazla olması yüzey kirliliği olarak ifade edilir. Spektrumda TiO₂ ve Fe₃O₄ 'ün polimer mikrokürelerin yüzeyinde bulunması, metal oksitlerin kompozit yapıya bağlandığını göstermektedir.

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerle yapılan bu çalışmalarda pH 3,0 - 12,0 aralığında değiştirilerek adsorpsiyon için optimum pH değeri pH 3,0 olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi incelenerek boyarmadde adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Yalancı ikinci mertebeye kinetik model için hesaplanan regresyon katsayısının yalancı birinci derece ve partikül içi difüzyon modelleri için hesaplanan R² değerinden daha büyük olması nedeniyle boyarmadde adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece'den kinetik modele uygun olduğunu belirlenmiştir.

lnK_L değerlerinin 1/T değerlerine karşı çizilen grafikten ΔH° ve ΔS° değerleri ve boyarmadde adsorpsiyon işlemlerinin 4, 25, 45, 65°C sıcaklıklardaki ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu verilere göre boyarmadde adsorpsiyonunun endotermik olduğu ve kendiliğinden meydana geldiği belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ΔG° değerini düşürdüğü için adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelme eğilimini arttırmaktadır. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin de değil, su moleküllerinin serbest hale gelmesiyle ortam düzensizliğinde artış olduğunu göstermektedir.

Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin hem manyetik hem de fotokatalitik özellikleri nedeniyle sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde çok aktif performans gösterdikleri yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Ayrıca adsorplanan boyarmaddeyi çözelti ortamından kolayca ayıracak manyetik özelliğe sahip olması tekstil atık suların arıtılmasında avantaj sağlamaktadır.

Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikroküreler üzerine adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorezyon üzerine etki eden faktörler incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. RB 221'in adsorpsiyonu asidik ortamda (pH=3) % 99 oranında gerçekleşmiş ve adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon denklemi ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

UV-A ışığı altında Reaktif mavi 221 (RB 221) boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorezyonu 40 dak. sonunda % 100 gerçekleşmektedir. Dekolorezyon reaksiyonunun k hız sabiti başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı belirlenmiştir.

Boyarmaddenin adsorpsiyon ve dekolorizasyon reaksiyonlarının hız sabitleri belirlenmiş, reaksiyon kinetiğinin görünür ikinci mertebeden hız modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen fotokatalitik m-poli(EGDMA-VPA)-TiO₂ mikrokürelerin adsorpsiyon ve fotokatalitik dekolorizasyon özellikleri incelendiğinde, ekosisteme salınan reaktif boyarmaddelerin gideriminde hızlı ve etkili sonuç verdiği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Ayrıca çözelti ortamından kolaylıkla uzaklaştırabilecek manyetik özelliğe sahip olması zaman tasarrufu sağladığından adsorbanın boyarmadde gideriminde kullanılmasını desteklemektedir.



KAYNAKLAR

- Adaklı, F. E. 2015.** Boyar madde içeren suların heterojen fotokatalitik arıtımında zeolit yapılı plakaların katalizör olarak kullanılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Aksu, Z., Gönen, F. 2000.** Atıksularda ikili ağır metal ve fenol-ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak incelenmesi. TÜBİTAK-YDABÇAG 198Y097 Nolu Proje Raporu, Ankara.
- Aksu, Z. 2001.** Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling. *Biochemical Engineering Journal*, 7: 79-84.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001.** A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Mono-Chlorinated Phenols onto Various Sorbents. *Waste Management*, 21: 695-702.
- Aktaş Uygun, D. 2008.** Protein saflaştırılması için magnetik nano yapıların hazırlanması ve karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen S.J. ve Ahmad, M.N., 2000.** “Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent”. *Water research*, 34: 927-935.
- Al-Degs, Y.S., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. ve Ahmad, M.N., 2009.** “Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon”. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 944–949.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R., 1999.** “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”. *Catalysis Today*, 53: 51–59.
- Ateş, A. 2006.** Otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi. *Doktora Tezi*, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.
- Ateş, Y. 2009.** Farklı kil yüzeylerine çeşitli polimerlerin adsorpsiyonu ve yüzey özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, KÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli.
- Bai, W., Yao, R., Tian, X., Guan, M., Lai, N., Chen, Q., Xu, Y., Lin, J. 2018.** Sunlight highly photoactive TiO₂@poly- p -phenylene composite microspheres for malachite green degradation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87: 112–116.
- Bağda, E. 1976.** Polimer Kimyası. Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, pp: 65-71.

Basıbuyuk, M. and Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.

Bayat, B., 2002. Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes: I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95(3): 251-273.

Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 332 s.

Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1977. Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı: 2345. Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, s. 787-816.

Bütün, M. 2006. Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.

Carp O., Huisman C.L. ve Reller A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33-177.

Carpio, E., Zuniga, P., Ponce, S., Solis, J., Rodriguez, J. and Estrada, W. 2005. Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228: 293-298.

Carraher, C. E. 2007. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 186 pp.

Chen H. Y., Liub Y. Y., Linb H., R., Yen S.,F., 2009. Photocatalytic degradation of p-phenylenediamine with TiO₂-coated magnetic PMMA microspheres in an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 163: 973-981.

Chen H. Y., Franzreb M., Lin R. H., Chen L. L., Chang Y. C., Yu H. Y., Chiang C. P., 2009. Platinum-Doped TiO₂/Magnetic Poly(methyl methacrylate) Microspheres as a Novel Photocatalyst". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: 16-31.

Cheng, S., Tsag, S.J., Lee, Y.F., 1995. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures. *Catalysis Today*, 26(1): 87-96.

Chiang, K., Amal, R., & Tran, T. 2002. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research*, 6(4): 471-485.

Chu, H. C., Chen, K. M., 2002. Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass. *Process Biochemistry*, 37: 1129-1134.

Clarke, N. ve Knowles, G., 1982. "High purity water using H₂O₂ and UV radiation". *Effluent and Water Treatment Journal*, 9: 335-341.

Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J., 1994. “Characterisation of Textile Wastewaters-A Review”. *Environmental Technology*, 15: 917-929,

Çakıroğlu, E. 2011, Titanyum dioksit esaslı (TiO₂) fotokatalizör kullanılarak toksik madde içerikli atık suların detoksifikasyonu. *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir.

Dabrowski, A. 2001, Adsorption-From Theory to Practise. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224.

Dakova, I., Karadjova, I., Ivanov, I., Georgieva, V., Evtimova, B., Georgiev, G. 2006. Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads. *Analytica Chimica Acta*, 584: 196-203.

Dalaran, M., Emik, S., Güçlü, G., İyim, B. T., Özgümüş, S. 2009. Removal of acidic dye from aqueous solutions using poly(DMAEMA–AMPS–HEMA) terpolymer/MMT nanocomposite hydrogels. *Polymer Bulletin*, 63: 159–171.

Demirbel, E. 2011. Manyetik Poli(Divinilbenzen-N-Vinil İmidazol) Mikrokürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonları Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.

Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ. 2010. Manyetik polimerler: Protein kromatografisi ve yeni nesil polimerik sistemler, Editörler: Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ., Pozitif Matbaacılık, Ankara, s.73-99.

El-Hamshary, H., El-Sigeny, S., Taleb, M., F., A., El-Kelesh, N., A. 2007. Removal of phenolic compounds using (2-hydroxyethyl methacrylate/ acrylamidopyridine) hydrogel prepared by gamma radiation. *Separation Purification Technology*, 57: 327-335.

Elias, M. 1977. John Wiley & Sons, New York, pp: 331-348.

Erbakov, E. 2005. Polimer kimyası ve polimer teknolojisi lisans ders notları. Cumhuriyet Üniversitesi, Bursa, 147 s.

Erkurt, H. 2006. Tekstil endüstrisi boyar maddelerinden levafix brilliant blue eb ve cibacron blue cr'nin aktif ve inaktif *Aspergillus oryzae*'ye adsorpsiyonunun araştırılması. *Doktora tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin

Ersöz, A. 2010. Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 378 s.

Esencan Türkaslan, B. 2006. İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.

Eslami A. P., Kamboh A. M., Nodeh R. H., Ibrahim W. A., 2018. Equilibrium and kinetic study of novel methyltrimethoxysilane magnetic titanium dioxide nanocomposite for methylene blue adsorption from aqueous media. *Organometal Chemistry*, 32: 4331.

Fujishima A., Rao T.N. ve Tryk D.A., 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 1: 1-21.

Genç, Ö., Arpa, Ç., Bayramoğlu, G., Arıca, M., Y. ve Bektaş, S. 2002 Selective recovery of mercury by Procion MX 5BR immobilized poly(hydroxyethyl-methacrylate/chitosan) composite membranes. *Hydrometallurgy*, 67: 53-62.

Gregg, J., Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York, 104 pp.

Gogate, P.R. and Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8: 553-597.

Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A. ve Herrmann, J.M., 2005. Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. *International Journal of Photoenergy*, 7: 145-164.

Gurkan, Y.Y., Turkten, N., Hatipoğlu, A. ve Cinar, Z., 2012. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight 118 irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184: 113– 124.

Gurkan Y., Kasapbasi E. ve Çınar Z., 2013. Enhanced Solar Photocatalytic Activity of TiO₂ by Selenium (IV) Ion-Doping: Characterization and DFT Modeling of the Surface. *Chemical Engineering Journal*, 214: 34-44.

Güçlü, K. 1999. pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi, *Doktora Tezi*, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34: 451-465,

Ho, Y. S., Wang, C. C., 2004. Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium Ion onto Tree Fern. *Process Biochemistry*, 39: 759-763.

Hunger, K., 2003. Industrial Dyes, First Edition, Wiley-VCH, Weinheim. Legrini, O., Oliveros, E., ve Braun, A.M., (1993), "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chemical reviews*, 93: 671-698.

Hunkeler, D. and Hamielec, A.-E. 1992. Heterophase Synthesis of Acrylic Water Soluble Polymers, Polyelectrolyte Gels Properties, Preparation and Applications. *American Chemical Society*, 107-120.

Iemma, F., Cirillo, G., Spizzirri U. G., Puoci, F. Parisi, O. I., Picci, N. 2008. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives. *European Polymer Journal*, 44: 1183–1190.

- Kabaş, G., 2007.** Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kara, A. 2004.** Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa.
- Kara, A., Tekin, N., Kadıncı E., Demirbaş Ö., Alkan M., Doğan M., 2006.** Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite. *Microporous and Mesoporous Materials* 93: 125-133.
- Kara, A., Akay, S.K., Peksoz A., 2017.** Magnetic Responses of Divinylbenzene-Fe₃O₄ Composite Film Deposited by Free Radical Polymerization Method. *Journal Of Superconductivity And Novel Magnetism*, 31: 849-854.
- Karaoğlu M. H., Doğan M., Alkan M., 2010.** Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination* 256: 154–165.
- Karaoğlu, M.H. ve Uğurlu, M., 2010.** Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep Photocatalysed Degradation of Reactive Red 195. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 864–871.
- Kertmen, M. 2006.** Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyarmadde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Kahramanmaraş,
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., 2003.** Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39: 179-183,
- Kirk O. 1997.** Encyclopedia of Chemical Technology, A.John Wiley-Interscience Publication, Fourth Edition, USA, 24, 1039 pp.
- Kolasinski, K. W. 2008.** Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, Second Edition, Department of Chemistry, West Chester University, West Chester, PA, USA pp: 687-698.
- Konstantinou, I.K. ve Albanis, T.A., 2004.** TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B:Environmental*, 49: 1–14.
- Kormann, C., Bahnemann, D.W. ve Hoffmann, M.R., 1988.** Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO and Desert Sand. *Environmental Science & Technology*, 22: 792-798.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, H.İ. 1997.** Polimer ve Plastikler Teknolojisi, Konya, 135 s.

Kurbanova, R. , Mirzaoğlu, R. , Ahmedova, G. , Seker, R. , Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, 263 s.

Kurimura, Y. and Kaneko, M. 1996. Metal-Polymer Complexes, ed. Salamone, Polymeric materials encyclopedia, 6 (M-O): 4149-4155.

Kuruloğlu, H. E., 2006. Aspergillus oryzae ile procion blau boyar maddesinin renk giderimi. *Yüksek lisans tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin

Lasa, H., Serrano, B. and Salaices, M. 2005. Photocatalytic reaction engineering. New York, U.S.A., 185 pp.

Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M., 1993. “Photochemical Processes for Water Treatment”, *Chemical Reviews*, 93: 671-698.

Li C., Tan J., Fan X., Zhang B., Zhangn H., Zhang Q., 2015. Magnetically separable one dimensional Fe₃O₄/P(MAA-DVB)/TiO₂ Nano chains: Preparation, characterization and photocatalytic activity *Ceramics International*, pp: 41: 3860–3868

Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 1995: 735-758.

Litter, M. I., 1999. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B:Environmental*, 23: 89–114.

Liu, X., Liu, H., Xing, J., Guan, Y., Ma, Z., Shan, G., Yang, C. 2003. Preparation and characterization of superparamagnetic functional polymeric microparticles. *China Particuology*, 1(2): 76-79.

Machado, R.A.F., Pinto, J.C., Araújo, P.H.H, ve Bozlan, A., 2000, Mathematical Modelling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization. *Brazilian Journal Chemical Engineering*, 17: 4-7.

Marck, H.F and Gaylord, N.G. 1985. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, ed. Mac. *Grow Hill, John Willey & Sons*, New York, pp: 765-787.

Mahmoodia, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y. ve Tabrizi, N.S., 2005. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 112: 191–196.

Matthews, R. V. 1993. Photocatalysis in water purification. problem and prospects in photocatalytic purification and treatment of water and air. *Elsevier Science Publishers*, 121-138.

Mills, A. ve Le Hunte, S., 1997. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. *Solar Energy Materials*, 24: 564–583.

Moon, S.-C., Mametsuka, H., Tabota, S. and Suzuki, E. 2000. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂. *Catalysis Today* 58: 125-132.

Muruganandham, M. ve Swaminathan, M. 2004. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81: 439–457.

Najafi V., Kabiri K., Ziaee F. Omidian H. Zohuriaan-Mehr M. J., Bouhendi H., Farhadnejad H. 2012. Synthesis and characterization of alcogels based on ethylene glycol methyl ether methacrylate-vinyl phosphonic acid copolymers. *Journal of Polymer Research*, 19: 9866

Needles, H. L. 1986. Textile Fibers, Dyes, Finishes And Processes. William Andrew, U.S.A, 243 pp.

Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., Mckay, G., 2003. Equilibrium Studies for the Sorption of Lead From Effluents Using Chitosan. *Chemosphere*, 52: 1021-1030.

Niemantsverdriet, J.W. 2007. Spectroscopy in Catalysis, 3rd Edition, Wiley, Mörlenbach, 452 pp.

Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992. Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control. *Lewis Publishers Inc, Michigan*, 347-361.

Nomura, M., Ikoma, J. and Fujita, K. 1993. Kinetics and mechanisms of emulsion polymerization initiated by oil-soluble initiators. Kinetic modeling of unseeded emulsion polymerization of styrene initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31: 2103-2113.

Odián, G. 1991. Principles of Polymerization. A Wiley-Interscience Publication, New York, USA, 42 pp.

Özgür, S. 2013. Reaktif Azo Boyarmaddenin TiO₂ Nanopartikülleri İle Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

Özkan, Y. 2005. Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli Bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

Ömeroğlu, Ç., 2007. Reaktif mavisi boyarmaddesinin organo-kil üzerine adsorpsiyonun incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dumlupınar Üniversitesi.

Özbay İ. ve Genç, N. 2015. Fermentative Hydrogen Production in Batch Experiments Using Molasses, Potaato processing Industry Wastewater and Chocolate Waste: Influence of Acidic-Hydrolyzation. *Asian Journal Of Chemistry*, 27(6): 2184-2188.

Öztürk, N., Türkmen, D., Karakoç, V., Akgöl, S. 2010. Manyetik Polimerler. Editörler: Denizli, A., Küfrevioğlu, Ö. İ., Ankara, s. 80-98.

- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G., 1995.** A Demonstration of Reuse of Spent Dye bath Water Following Color Removal with Ozone. *Textile Chemist and Colorist*, 28(1): 31-37,
- Pirkanniemi, K. and Sillanpaa, M. 2002.** Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: A review. *Chemosphere*, 48: 1047-1060.
- Pişkin, E. 1987.** Polimer teknolojisine giriş, İnkılap Kitabevi, 412 s.
- Robertson, P. K. J. 1996.** Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *Journal of Cleaner Production*, 4(3): 203-212.
- Saçak, M. 2002.** *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 483s.
- Saçak, M. 2006.** Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 2-10.
- Saçak, M. 2008.** Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 181-182.
- Salih, B., Denizli, A., Kavaklı, C., Say, R. ve Bişkin, E. 1997.** Absorption of heavy metal ions onto dithizone-anchored poly(EGDMA-HEMA) microbeads. *Talanta*, 46: 1205-1213.
- San, N., Hatipoğlu, A., Koçtürk, G. ve Çınar, Z., 2002.** Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146: 189–197.
- Sangareswari M., Sundaram M. M. 2017.** Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. *Applied Water Science*, 7: 1781–1790.
- Sarıkaya, Y. 2007.** Fizikokimya, Genişletilmiş Sekizinci Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1146 s.
- Sayılkan, F. 2007.** Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Sevimli, M. F. 2000.** Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi. *Doktora Tezi* İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sewekow, U. 1993.** Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate. *Melliand Textilberichte*, 74: 153-156.
- Skoric M. L., Terzic I., Milosavljevic N., Radetic M., Saponjic Z., Radoic M., Krusic M. K., 2016.** Chitosan-based microparticles for immobilization of TiO₂ nanoparticles and their application for photodegradation of textile dyes. *European Polymer Journal* 82: 57–70.

Smith, J.M. 1981. Chemical Engineering Kinetics”. McGraw-Hill International Book London, 685 pp.

Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga, A., Ntampeglotis, K., Spiliotis, X. ve Papapolymerou, G., 2010. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, 250: 345-350.

Stylidi, M., Kondarides, D.I. ve Verykios, X.E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40: 271–286.

Şahan A. 2007. Farmosett Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Tezcan, M. 2013. Fotokatalitik Özellikli TiO₂/Polimerik Jel Kompozit Yapıların Üretilmesi Ve Atık Suların Arıtımında Kullanılabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Muğla.

Tike, B. 2007. Titanyum dioksit süspansiyon ve ince filmleri ile bakteriyel giderim. *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Torimoto, T., Okawa, Y., Takeda, N. and Yoneyama, H. 1997. Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 103: 153-157.

Yiğit, F. 1986. Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara 389 s.

Uzun, I. 1997. Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetiği ile İzotermelerinin İncelenmesi ve Diğer Bazı Adsorptörlerin İle Yüzde Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Uzun, L., Kara, A., Osman, B., Yılmaz, E., Beşirli, N., Denizli, A. 2009. Removal of Heavy Metal ions by Magnetic Beads Containing Triazole Groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 2246-2253.

Vermöhlen K., Lewandowski H., Narres H.D., Schwuger M.J. 2000. Adsorption Of Polyelectrolytes Onto Oxides-The Influence Of Ionic Strength, Molar Mass, And Ca²⁺ İons, Colloids and Surfaces A. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 163: 45-53.

Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochemistry*, 39: 693-702.

Watts, J.F., Wolstenholme, J. 2003. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley, West Sussex, pp: 413-431.

Xu, T., Song, C., Liu, Y. and Han, G. 2006. Band structures of TiO₂ doped with N, C and B. J. Zhejiang Univ. SCIENCE B 7 (4): 299-303.

Vigo, T. L. 1994. Textile Processing And Properties: Preparation, Dying, Finishing And Performance. Elsevier Science, Amsterdam, 479 p.

Yalçın, Y., Kılıç M. ve Çınar Z., 2010. Fe³⁺ Doped TiO₂: A Combined Experimental and Computational Approach to the Evaluation of Visible Light-Activity. *Applied Catalysis B:Environmental*, 99: 469-477.

Yang, R. T. 2003. Adsorbents Fundamentals and Applications. John Wiley&Sons Hoboken, New Jersey, USA, pp: 1-2.

Yıldız, A. 2008. Reaktif Azo Boyanın Kitosan İle Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli.

Yin, X., Long, J., Xi, Y., Luo,X., 2018. Recovery of Silver from Wastewater Using a New Magnetic Photocatalytic Ion-Imprinted Polymer. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 5: 2090–2097.

Yörükoğulları, E. 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No 988, Fen Fakültesi Yayınları: No:7, Eskişehir, 147 s.

Zaleska, A., Sobczak, J.W., Grabowska, E. and Hupka, J. 2008. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 78: 92-100.

Zan L. 2006. Novel photodegradable low-density polyethylene- TiO₂ nanocomposite film. *Environmental Science & Technology*, 5: 1681-1685.

Zhang, J., Yu, D., Chen, W., Xie, Y., Wan, W., Liang, H., Min, C. 2009. Preparation of poly(styrene-glucidylmethacrylate)/Fe₃O₄ composite microspheres with high magnetite contents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (6): 572-577.

Zollinger, H. 1991. Color Chemistry, VCH, Weinheim, Germany, 496 pp.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şahin Özel
Doğum Yeri ve Tarihi : Şiran / 22.01.1987
Yabancı Dil : İngilizce
Eğitim Durumu : Şiran Fatih Sultan Mehmet Çok Prog. Lisesi, 2003
Lise : Şiran Fatih Sultan Mehmet Çok Prog. Lisesi, 2003
Lisans : 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, 2005-2009
Yüksek Lisans : 19 Mayıs Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Kimya Öğretmenliği, Samsun, 2009-2012
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019
Çalıştığı Kurum/Kurumlar :
İletişim (e-posta) : sahinozel@uludag.edu.tr
Yayınları : Ozel, S. and A. Kara. “Manyetik ve Fotokatalitik Özelliği Olan Poli- Fonksiyonel Mikrokürelere Sentetik Reaktif Mavi 221 (RB221) Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu ve Fizikokimyasal Parametrelerin İncelenmesi”, International Journal of Life Sciences and Biotechnology, 2018. 1(2): pp. 84-95.

