

**FARKLI SENTEZ KOŞULLARINDA  
SIFIR DEĞERLE KLİDEMİR NANOPARTİKÜL  
ÜRETİMİ, OPTİMİZASYONU VE TEKSTİL  
BOYAR MADDELERİNİN GİDERİMİNE  
UYGULANMASI**

**UTKU BULUT M. EK**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2015**

**FARKLI SENTEZ KOŞULLARINDA  
SIFIR DEĞERLE KLİDEMİR NANOPARTİKÜL  
ÜRETİMİ, OPTİK ZASYONU VE TEKSTİL BOYAR  
MADDELERİNİN GÖRME NE UYGULANMASI**

**UTKU BULUT İMZA**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Meral TURAB K**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2015**

Utku Bulut ŞİMŞEK tarafından Doç. Dr. Meral TURABİK danışmanlığında “Farklı Sentez Koşullarında Sıfır Değerlikli Demir Nanopartikül Üretimi, Optimizasyonu ve Tekstil Boyar Maddelerinin Giderimine Uygulanması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

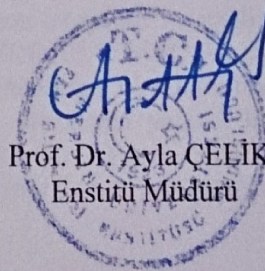
Doç. Dr. Meral TURABİK

Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Yakup CUCİ

M. Turabik  
K. Ocakoğlu  
Y. Cuci

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03./07./2015 tarih ve 2015.18./753 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Ayla ÇELİK  
Enstitü Müdürü

# **FARKLI SENTEZ KO ULLARINDA SIFIR DE ERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜL ÜRETİMİ, OPTİMUM ZASYONU VE TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN GİDERİMİNE UYGULANMASI**

**Utku Bulut M EK**

## **ÖZ**

Sıfır de erlikli demir nano partikül(SDDNP) çevresel ve di er uygulamalarda etkin bir malzeme olarak artan bir ekilde dikkat çekmektedir. Bu çalı mada, SDDNP demir(III)'ün borhidrür ile indirgenmesi yöntemi kullanılarak hazırlanmı tır. SDDNP üretimi farklı demir konsantrasyonu, borhidrür konsantrasyonu, stabilizer konsantrasyonu, borhidrür ilave hızı ve reaksiyon ortamının karı tırma hızı gibi farklı ko ullarda gerçeikle tirilmi tir. Bu parametrelerin tane boyutuna etkisini de erlendirmek için ANOVA istatistiksel model kullanılmı tır. Partikül boyutu ve boyut da ılımı Zeta sizer cihazı ile belirlenmi tir. SDDNP'nin yüzey bile imi ve özellikleri SEM, EDX, XRF, XRD ve FTIR ile saptanmı tır. Ayrıca BET yüzey alanı ve izo elektrik nokta ölçümü yapılarak sırasıyla 7,79 m<sup>2</sup>/g ve pH 8,5 olarak bulunmu tur. Optimum ko ullarda sentezlenen SDDNP tane boyutu 10-40 nm aralı nda saptanmı tır.

kisi de azo grubu tekstil boyarmadde olan Asit Red 42 (AR42) ve Bazik Red 18'in sulu çözeltilerinden, optimum ko ullarda sentezlenmi SDDNP üzerine adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmi tir. SDDNP'in adsorpsiyon kapasitesi farklı ba langıç boyarmadde konsantrasyonu, SDDNP konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve karı tırma hızlarında incelenmi tir. Box Behnken Dizaynı(BBD) ve cevap yüzey yöntemi (RSM) bu ko ulların birlikte etkilerini gözlemek amacıyla adsorpsiyon deneylerinin dizaynı için uygulanmı tır. ki izoterm model denge verilerine uygulanmı ve Langmuir izoterm modelinin Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyum sa ladı ı görülmü ve SDDNP üzerinde tek tabaka tutunum kapasitesi AR42 ve BR18 için sırasıyla 972 ve 633 mg/g olarak saptanmı tır. Ayrıca SDDNP üzerine AB42 ve BR18 adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci mertebe kinetik modele oldukça iyi uydu u belirlenmi tir. Termodinamik sonuçlar iki boyanın SDDNP üzerine adsorpsiyonunun egzotermik ve kendili inden oldu unu göstermi tir.

**Anahtar Kelimeler:** Sıfır De erlikli Demir Nanopartikül, Adsorpsiyon, Yüzey Cevap Yöntemi, Asit Red 42, Bazik Red 18.

**Danı man:** Doç. Dr. Meral TURAB K, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve leri Malzemeler Ana Bilim Dalı

## **PRODUCTION OF ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES AT DIFFERENT SYNTHESIS CONDITIONS, OPTIMIZATION AND APPLICATION FOR THE TEXTILE DYES REMOVAL**

**Utku Bulut M EK**

### **ABSTRACT**

Zero valent iron nano particle (nZVI) is increasingly gaining attention as an efficient material for environmental and other applications. In this study, nZVI was prepared using the ferric iron reduction method by borohydride. The production of nZVI were carried out different synthesis condition such as ferric iron concentration, borohydride concentration, stabilizer concentration, adding speed of borohydride and stirring speed of reaction medium. The ANOVA statistical modeling was performed to evaluate the effect of these conditions to particle size. Particle size and size distribution were determined by Zeta sizer apparatus. Surface composition of nZVI samples were characterized by SEM, EDX, XRF, XRD and FTIR. BET surface area and iso-electric point (IEP) were also measured and found as 7,79 m<sup>2</sup>/g and pH 8,5 respectively. The size of nZVI particles synthesized at optimal conditions was predominantly within the range of 10–40 nm.

The adsorption of two azo textile dyes aqueous solutions, Acid Red 42(AR42) and Basic Red (BR18), onto nZVI that synthesized at optimal condition were also investigated in a batch mode. Dye adsorption capacity of nZVI was tested under various experimental conditions like initial dye concentration, nZVI concentration, pH, temperature and agitation rate of reaction medium. The Box Behnken Designed (BBD) and response surface methodology(RSM) were applied in designing the adsorption experiments for evaluating the interactive effects of these condition. Two Isotherm models were applied to equilibrium data and the results showed that Langmuir isotherm model more suitable than Freundlich model and maximum monolayer coverage capacities of nZVI for AR42 and BR18 were found as 972 and 633 mg/g, respectively. It was also determined that the processes of AR42 and BR18 adsorption onto nZVI well fitted to pseudo first order kinetic model. Thermodynamic results showed that the two dyes adsorption onto nZVI were exothermic and spontaneous in nature.

**Key Words:** Zero Valent Iron Nanoparticle, Adsorption, Response Surface methodology (RSM), Acid Red 42, Basic Red 18.

**Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Meral TURAB K, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, University of Mersin

## TE EKKÜR

Yüksek lisans ö renimim boyunca beni sürekli te vik eden, her türlü deste ini benden esirgemeyen tez konumun seçilmesinde ve konumla ilgili yapımı oldu um çalı malarda bana yol gösteren de erli hocam Doç. Dr. Meral TURAB K' e

Yüksek lisans e itimim boyunca fikir ve görü lerinden istifade etti im de erli hocalarım Doç. Dr. Kasım OCAKO LU ve Doç. Dr. Belgin GÖZMEN' e,

Yüksek lisans tezimdiki analizlerin yapılmasında büyük emekleri olan Mersin leri Teknoloji E itim Ara tırma ve Uygulama Merkezi personelleri Uzman Aynur GÜRBÜZ, Uzman Sevda ÖZMEN, Uzman Cihan GEÇGEL, Uzman Dr. Mustafa Serkan YALÇIN'a

Tezimi maddi anlamda destekleyip projelendirerek ortaya daha iyi bir tez çıkarmamı sa layan üniversitemiz Bilimsel Ara tırma Projeleri birimine,

Bugüne kadar bana göstermi oldukları sonsuz sevgi ve güven için annem ve babama, benim bugünlere ula mamda en büyük pay sahibi olan anneannem ve dedeme,

Her zaman yanımda olan benden deste ini esirgemeyen Hilal BAYINDIR' a tüm kalbimle te ekkür ederim.

Yapımı oldu um çalı manın ülkemiz için yararlı olmasını ve sürdürülebilir bir katkı sa lamasını temenni ederim.

## Ç NDEK LER D Z N

### Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TE EKKÜR .....	iii
Ç NDEK LER D Z N .....	iv
Ç ZELGELER D Z N .....	viii
EK LLER D Z N .....	x
S MGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
1. G R .....	1
2. KAYNAK ARA TIRMASI .....	3
2.1. NANOMALZEMELER VE ÖZELL KLER .....	3
2.2. NANOPART KÜL ÜRET M YÖNTEMLER .....	3
2.2.1. Fiziksel Üretim Metotları .....	4
2.2.1.1. nert gaz (Asal Gaz) yo unla ması.....	4
2.2.1.2. iddetli Plastik ekil De i imi.....	4
2.2.1.3. Yüksek Enerjili Bilyeyle Ö ütme.....	4
2.2.1.4. Ses Ötesi Atı la Dövme.....	5
2.2.2. Kimyasal Üretim Yöntemleri .....	5
2.2.2.1. Ters Misel.....	5
2.2.2.2. Kontrollü Kimyasal Çöktürme .....	5
2.2.2.3. Kimyasal Buhar Yo unla ması .....	6
2.2.2.4. Sıvı Alev Püskürtme.....	6
2.2.2.5. Gaz Fazda ndirgeme.....	6
2.2.2.6. Sıvı Fazda ndirgeme.....	7
2.3. TEKST L ENDÜSTR S NDE KULLANILAN BOYAR MADDELER.....	8
2.3.1. Azo Boyalar.....	9
2.4. RSM YANIT YÜZEY YÖNTEM .....	12
2.5. ADSORPS YON.....	14

2.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	14
2.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	15
2.5.3. yonik Adsorpsiyon .....	16
2.5.4. Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar ..	16
2.6. ADSORPS YONA ETK EDEN FAKTÖRLER .....	17
2.7. ADSORPS YONUN KULLANIM ALANLARI .....	18
2.8. ADSORBS YON ZOTERMLER .....	18
2.8.1. Langmuir zotermi.....	19
2.8.2. Freundlich zotermi .....	20
2.9. ADSORPS YON K NET .....	20
2.10. K NET K MODELLER.....	21
2.10.1. Yalancı Birinci Derece Tepkime Kinetik Modeli .....	21
2.10.2. Yalancı İkinci Derece Tepkime Kinetik Modeli .....	22
2.11. ADSORPS YON TERMOD NAM .....	22
2.12. SIFIR DE ER L KL DEM R NANOPART KÜL KARAKTER ZASYONU Ç N KULLANILAN METOTLAR VE C HAZLAR ...	24
2.12.1. Dinamik I ık Spektroskopisi (Zeta Sizer) .....	24
2.12.2. X I ını Kırınımı (XRD) .....	25
2.12.3. Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM) .....	26
2.12.4. BET Yüzey Alanı Ölçümü .....	28
2.12.5. X I ını Floresans Spektrometresi (XRF).....	28
2.12.6. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) .....	29
2.12.7. Görünür Bölge (UV-VIS) Spektoroskopisi .....	31
2.13. L TERATÜRDE SDDNP ÜRET M VE BOYAR MADDE G DER M LE LG L YAPILAN ÇALI MALAR .....	32
<b>3. MATERYAL - METOD .....</b>	<b>39</b>
3.1. SDDNP ÜRET M NDE KULLANILAN MATERYALLER .....	39
3.1.1. Kimyasal Materyaller .....	39
3.2. Boyar Maddeler .....	39
3.2.1. Asit Red 42.....	39
3.2.2. Bazik Red 18 .....	40



3.3. METOT .....	41
3.3.1. Sıfır De erlikli Demir Nanopartikül (SDDNP) Sentezi.....	41
3.3.2. SDDNP'nin zoelektrik Noktasının Belirlenmesi.....	42
3.3.3. SDDNP'nin Karakterizasyonu.....	43
3.3.4. Boyar Maddelerin Karakterizasyonu.....	43
3.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması .....	44
3.5. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Deneyleri .....	44
<b>4. BULGULAR VE TARTI MA .....</b>	<b>46</b>
4.1. Sıfır De erlikli Demir Nano Partikül Üretimine Etki Eden Parametrelerin ncelenmesi ve Karekterizasyonu .....	46
4.1.1. Yüzey Aktif Madde(HTAB) Konsantrasyonunun Etkisi ve RSM Analizi .....	46
4.1.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi ve RSM Analizi .....	50
4.1.3. Sodyum Bor Hidrür Konsantrasyonunun Etkisi ve RSM Analizi.....	53
4.1.4. NaBH <sub>4</sub> Ekleme Hızının Etkisi ve RSM Analizi .....	56
4.1.5. Karı tırma Hızının Etkisi ve RSM Analizi .....	59
4.1.6. Sıcaklı ın Etkisi ve RSM Analizi .....	62
4.2. Optimum Ko ullarda SDDNP Üretimi ve Karakterizasyonu .....	66
4.2.1. SDDNP'ın zoelektrik Noktasının Belirlenmesi.....	66
4.2.2. SEM Analizi .....	67
4.2.3. XRD Analizi.....	69
4.2.4. Zeta Sizer Parçacık Boyut ve Parçacık Boyut Da ılım Analizi.....	70
4.2.5. BET Yüzey Analizi .....	72
4.2.6. FT-IR Analizi .....	72
4.2.7. XRF Analizi .....	73
4.3. AR42 ve BR18'in SDDNP Üzerine Adsorpsiyon Ko ullarının Etkilerinin ncelenmesi ve Optimizasyonu .....	74
4.3.1. RSM ile Optimizasyon .....	74
4.3.1.1. AR42 ve BR18 Boyarmaddelerinin RSM ile Optimizasyonu ...	75
4.3.1.2. BR18 Boyasının RSM ile Optimizasyonu .....	88
4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Ko ulların Deneysel Olarak Belirlenmesi .....	100

4.5. AR42 ve BR18 için Farklı Ba langıç Boyar Madde konsantrasyonunun Etkisi .....	100
4.6. AR42 ve BR18 için Farklı Adsorbent Miktarının Etkisi .....	101
4.7. AR42 ve BR18 için Farklı pH Miktarının Etkisi .....	102
4.8. AR42 ve BR18 için Farklı Çalkalama Hızının Etkisi .....	103
4.9. AR42 ve BR18 için Farklı Sıcaklı ın Etkisi .....	104
4.10. Denge Modelleri .....	105
4.10.1. Langmuir zotermi Modeli .....	105
4.10.2. Freundlich zotermi Modeli .....	106
4.11. Adsorpsiyon Kineti i .....	108
4.11.1. AR42 ve BR18 Boyarmaddelerinin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli .....	109
4.11.2. AR42 ve BR18 Boyarmaddelerinin Yalancı kinci Dereceden Kinetik Modeli .....	113
4.12. Termodinamik Çalış malar .....	115
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNER LER .....</b>	<b>118</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>123</b>
<b>ÖZGEÇM VE ESERLER L STES .....</b>	<b>131</b>

## Ç ZELGELER D Z N

### Sayfa

<b>Çizelge 1.</b> Boyama atık sularının karakteristikleri[Manu ve Chaudhari, 2002]. .....	10
<b>Çizelge 2.</b> Asit Red 42 etiket bilgileri.....	40
<b>Çizelge 3.</b> Bazik Red 18 etiket bilgileri .....	40
<b>Çizelge 4.</b> Farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları .....	46
<b>Çizelge 5.</b> Farklı HTAB konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesi .....	49
<b>Çizelge 6.</b> Farklı demir konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları .....	50
<b>Çizelge 7.</b> Farklı demir konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesi .....	52
<b>Çizelge 8.</b> Farklı sodyum bor hidrür deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları da ılımı.....	53
<b>Çizelge 9.</b> Farklı NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesi.....	55
<b>Çizelge 10.</b> Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları.....	56
<b>Çizelge 11.</b> Farklı NaBH <sub>4</sub> Ekleme Hızının Anova statiksel Modellemesi .....	58
<b>Çizelge 12.</b> Farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılımları .....	59
<b>Çizelge 13.</b> Farklı karı tırma hızının Anova istatistiksel modellemesi .....	61
<b>Çizelge 14.</b> Farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları.....	62
<b>Çizelge 15.</b> Farklı sıcaklı ın Anova istatistiksel modellemesi.....	65
<b>Çizelge 16.</b> SDDNP optimum üretim ko ulları .....	66
<b>Çizelge 17.</b> Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin EDX analizi .....	68
<b>Çizelge 18.</b> Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin zeta sizer de erleri.....	70
<b>Çizelge 19.</b> Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin XRF analizi.....	73
<b>Çizelge 20.</b> SDDNP ile AR42 giderimi için Box-Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen giderim de erleri. ....	75
<b>Çizelge 21.</b> AR42 için ANOVA Varyans Analizi .....	77
<b>Çizelge 22.</b> SDDNP ile BR18 giderimi için Box-Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen giderim de erleri .....	88
<b>Çizelge 23.</b> BR18 için ANOVA Varyans Analizi .....	90
<b>Çizelge 24.</b> AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait langmuir sabitleri... 106	

<b>Çizelge 25.</b> AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri .	107
<b>Çizelge 26.</b> AR42'nin SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik model verileri ve regrasyon de erleri .....	111
<b>Çizelge 27.</b> BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik model verileri ve ve regrasyon de erleri.....	112
<b>Çizelge 28.</b> AR42'nin SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.	116
<b>Çizelge 29.</b> BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler...	116



## EK LLER D Z N

### Sayfa

<b>ekil 1.</b> Cevap yüzey sonuçları .....	13
<b>ekil 2.</b> Üç de i kenli optimizasyon için Box Behnken tasarımı .....	14
<b>ekil 3.</b> FT-IR çalı ma prensibi .....	30
<b>ekil 4.</b> HTAB'ın molekül yapısı .....	39
<b>ekil 5.</b> Asit Red 42 molekül formu .....	40
<b>ekil 6.</b> Bazik Red 18 molekül formu.....	41
<b>ekil 7.</b> SDDNP sentez a amaları .....	42
<b>ekil 8.</b> Farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılım grafi i.....	47
<b>ekil 9.</b> Farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri .....	47
<b>ekil 10.</b> Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve HTAB miktarı analizi .....	49
<b>ekil 11.</b> Farklı demir deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılımları .....	50
<b>ekil 12.</b> Farklı demir deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri .....	51
<b>ekil 13.</b> Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve demir miktarı analizi.....	52
<b>ekil 14.</b> Farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonunun partikül boyut da ılımları..	53
<b>ekil 15.</b> Farklı sodyum bor hidrür deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri .....	54
<b>ekil 16.</b> Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve NaBH <sub>4</sub> miktarı analizi.....	55
<b>ekil 17.</b> Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları da ılımı .....	56
<b>ekil 18.</b> Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri .....	57
<b>ekil 19.</b> Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve NaBH <sub>4</sub> ekleme hızı analizi..	59
<b>ekil 20.</b> Farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılımı .....	60
<b>ekil 21.</b> Farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri .....	60
<b>ekil 22.</b> Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve karı tırma hızı analizi .....	61
<b>ekil 23.</b> Farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılımı .....	62
<b>ekil 24.</b> Farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri.....	63

<b>ekil 25.</b> Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve karı tırma hızı analizi .....	65
<b>ekil 26.</b> SDDNP izoelektrik noktası .....	67
<b>ekil 27.</b> Optimum artlarda üretilen SDDNP.....	67
<b>ekil 28.</b> Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin EDX spektrumu .....	68
<b>ekil 29.</b> Optimum ko ulla rda üretilen SDDNP'ninXRD analizi .....	70
<b>ekil 30.</b> Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin parçacık boyut da ılımı .....	71
<b>ekil 31.</b> Optimum ko ulla rda üretilen SDDNP için FT-IR analizi .....	72
<b>ekil 32.</b> AR42 boyası için deneysel ve tahmini giderim.....	78
<b>ekil 33.</b> SDDNP miktarı ve boya konsantrasyonunun AR42 giderimi üzerine etkisi (sıcaklık 37 °C, pH 3,0, çalkalama hızı 5 ).....	79
<b>ekil 34.</b> SDDNP miktarı ve sıcaklı ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (pH 3,0, çalkalama hızı 5, boya konsantrasyonu 900 mg/L).....	80
<b>ekil 35.</b> SDDNP miktarı ve pH'ın AR42 giderimi üzerine etkisi (T 37°C , çalkalama hızı 5, boya konsantrasyonu 900 mg/L).....	81
<b>ekil 36.</b> Çalkalama hızı ve SDDNP miktarının AR42'nin giderimi üzerine etkisi (pH 3,0, T 37°C , boya konsantrasyonu 900 mg/L).....	81
<b>ekil 37.</b> Boya konsantrasyonu ve sıcaklı ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (pH 3,0, çalkalama hızı 5, SDDNP miktarı 0,5 g).....	82
<b>ekil 38.</b> Boya konsantrasyonu ve sıcaklı ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0,5 g, T: 37°C , çalkalama Hızı 5) .....	83
<b>ekil 39.</b> Boya konsantrasyonu ve hızın AR42 giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, T 37°C , pH 3) .....	84
<b>ekil 40.</b> pH ve sıcaklı ın AR42 giderimi üzerine etkisi SDDNP miktarı (0,2g, boya konsantrasyonu 900 mg/L, hız 5).....	84
<b>ekil 41.</b> Çalkalama hızı ve sıcaklı ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0.2g, boya konsantrasyonu 800 mg/L, pH 3.0) .....	85
<b>ekil 42.</b> Çalkalama hızı ve pH'ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0.2 g, boya konsantrasyonu 950 mg/L, T 35°C) .....	86
<b>ekil 43.</b> Test edilen tüm de i kenlerin giderim üzerine etkisi .....	86
<b>ekil 44.</b> AR42 boyası için optimum çalı ma ko ulla rı.....	87
<b>ekil 45.</b> BR18 boyası için tahmini ve deneysel giderim verileri.....	91
<b>ekil 46.</b> SDDNP miktarı ve boya konsantrasyonunun BR18'in giderimine etkisi (Hız 5, pH 10,0, T 40°C).....	92
<b>ekil 47.</b> SDDNP miktarı ve hızın BR18 giderimine etkisi (boya konsantrasyonu 800 mg/L, pH 10,0, T 25°C) .....	93

<b>ekil 48.</b> SDDNP miktarı ve pH'ın BR18'in giderimine etkisi (boya konsantrasyonu 800 mg/L, çalkalama hızı 2, T 25°C).....	93
<b>ekil 49.</b> SDDNP miktarı ve sıcaklı ın BR18'in giderimine etkisi (boya konsantrasyonu 800 mg/L, çalkalama hızı 2, pH 10).....	94
<b>ekil 50.</b> Boya konsantrasyonu ve çalkalama hızının BR18'in giderimine etkisi (pH 10,0, SDDNP 0,2 g, T 25°C).....	95
<b>ekil 51.</b> Boya konsantrasyonu ve pH'ın BR18'in giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, çalkalama hızı 2, T 25°C).....	95
<b>ekil 52.</b> Boya konsantrasyonu ve sıcaklı ın BR18'in giderimine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, çalkalama hızı 2, pH 10).....	96
<b>ekil 53.</b> pH ve çalkalama hızının BR18'in giderimine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, T 25°C, boya konsantrasyonu 600 mg/L). ....	97
<b>ekil 54.</b> Sıcaklık ve çalkalama hızının giderime etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, boya konsantrasyonu 600 mg/L, pH 10).....	97
<b>ekil 55.</b> Sıcaklı ın ve pH'ın BR18'in giderimine etkisi (SDDNP 0,2 g, boya konsantrasyonu 800 mg/L, hız 5).....	98
<b>ekil 56.</b> Test edilen tüm de i kenlerin giderime etkisi.....	98
<b>ekil 57.</b> BR18 için optimum çalı ma ko ulları .....	99
<b>ekil 58.</b> AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonuna ba langıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi .....	100
<b>ekil 59.</b> AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi.....	101
<b>ekil 60.</b> AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi .....	102
<b>ekil 61.</b> AR42 ve BR18 için farklı çalkalama hızının etkisi .....	103
<b>ekil 62.</b> AR42 ve BR18 için farklı sıcaklı ın etkisi.....	104
<b>ekil 63.</b> AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait langmuir izoterm do ruları (AR42 için pH 3,0, SDDNP 0,4 g/L, sıcaklık 37 °C , BR18: ba langıç pH 10,0, SDDNP miktarı 0,4 g/L, sıcaklık 25°C) .....	105
<b>ekil 64.</b> AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait freundlich izoterm do ruları (AR42: ba langıç pH: 3,0, SDDNP 0,4 g/L,sıcaklık 37°C: ba langıç pH 10,0, SDDNP miktarı 0,4 g/L, sıcaklık 25°C) .....	107
<b>ekil 65.</b> SDDNP üzerine birim adsorbent ba ına adsorplanan AR42 miktarının zamanla de i imi (ba langıç pH 3,0, sıcaklık 37 °C, adsorbent konsantrasyonu 0.4 g/L).....	109

- ekil 66.** SDDNP üzerine birim adsorbent ba ına adsorplanan BR18 miktarının zamanla de i imi (ba langıç pH 10,0, sıcaklık 25°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4g/L) ..... 109
- ekil 67.** AR42' nin SDDNP'ye adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH 3,0, sıcaklık 37°C, adsorbent konsantrasyonu 0.4g/L) ..... 110
- ekil 68.** BR18' in SDDNP adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH 10,0, sıcaklık 25°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L) .. 111
- ekil 69.** AR42' nin SDDNP adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH 3,0, sıcaklık 37°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L, temas süresi 150 dakika) ..... 113
- ekil 70.** BR18' in SDDNP adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH:10, sıcaklık 25°C, adsorbent konsantrasyonu 0.4 g/L, temas süresi 150 dakika) ..... 113
- ekil 71.** AR42 boyasına ait Van't Hoff e itli i ile elde edilen do rular (ba langıç boyar madde konsantrasyonu 650 mg/L pH: 3, adsorbent konsantrasyonu : 0.4 g/L, temas süresi 120 dakika) ..... 115
- ekil 72.** BR18 boyasına ait Van't Hoff e itli i ile elde edilen do rular (ba langıç boyarmadde konsantrasyonu 400 mg/L, pH: 10, adsorbent konsantrasyonu : 0.4 g/L, temas süresi 150 dakika) ..... 116



## S MGELER VE KISALTMALAR

SDDNP	: Sıfır de erlikli demir nanopartikül
d.nm	: Nanopartikül çapı
$C_d$	: Dengede çözültide adsorblanan kalan madde boyar konsantrasyonu
$C_0$	: Ba langıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
$q_d$	: Dengede adsorbentin birim kütesinde adsorblanan boyarmadde miktarı
$Q^0$	: Adsorbentin maksimum adsorblama kapasitesi (mg/g)
$X_0$	: Adsorbent konsantrasyonu (g/L)
$K_c$	: Adsorpsiyon denge sabiti
$K_f$	: Adsorbentin adsorplama kapasitesi
n	: Heterojenlik faktörü (Adsorpsiyon yo unlu u)
b	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
AR42	: Asit Red 42 boyar maddesi
BR18	: Bazik Red 18 boyar maddesi
RSM	: Cevap yüzey yöntemi
ANOVA	: Varyans analizi test metodu
$k_1$	: Yalancı birinci mertebe hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
$k_2$	: Yalancı ikinci mertebe hız sabiti (g/mg.dk)
H	: Entalpi de i imi (J/mol)
G	: Serbest Gibbs enerji de i imi (J/mol)
S	: Entropi de i imi (J/mol)
T	: Sıcaklık (K, °C)
t	: Zaman

## 1. G R

Do anın ve suların kirlili i modern dünyada teknik bir tanım olmaktan çıkmı büyük bir sorun haline gelmi tir. Kirlili e çe itli organik kimyasallar (benzen, toluen, hidrokarbonlar, boyarmaddeler vb.), inorganik maddeler ve a ır metaller sebep olmaktadır. Günümüzde uygulanan arıtma yöntemlerinin, bazı kirleticilerin gideriminde yetersiz kalması nedeniyle yeni yöntemler ve malzemelerin geli tirilmesi ve uygulanması ara tırılmaktadır. Son yıllarda nanoteknolojinin geli mesiyle birlikte nanomalzemelerin sentezi ve kirleticilerin gideriminde kullanımı ile ilgili çok sayıda çalı ma yürütülmektedir.

Demir do ada en çok bulunan 6.elementtir. Do ada hematit ( $Fe_2O_3$ ) ve magnetit ( $Fe_3O_4$ ) yapıda bulunmaktadır. Demir element olarak oldukça reaktif olup atmosferik artlar altında kolaylıkla oksitlenebilmektedir. Sıfır de erlikli demir nanopartiküller (SDDNP), fiziksel ve kimyasal üretim metotlarıyla elde edilebilmektedir. Sıfır de erlikli demir nanopartiküller organik kirleticilere kar ı olan reaktiviteleri ve çe itli bile ikleri parçalama potansiyellerinden dolayı, son yıllarda atıksuların arıtılması ve temiz su hazırlama i lemlerinde artan bir ilgiye sahiptir.

Bu çalı mada uygun ko ullarda kimyasal indirgeme metoduna dayalı bor hidrür indirgenmesi metoduyla sıfır de erlikli demir nanopartikül üretilmi tir. Sıfır de erlikli demir nanopartikülü optimum ko ullarda üretebilmek için tüm sentez parametreleri belli ko ullar altında de i tirilerek ve elde edilen verilerin RSM programının öngördü ü optimum üretim eması ile kar ıla tırılarak deney parametreleri için optimum ko ullar belirlenmi ve tekrardan sentez i lemi gerçekleştirilmi tir. Optimum ko ullarda üretilen SDDNP ile tekstil endüstrisinde kullanılan ve azo grubu içeren Asit Red 42 ve Bazik Red 18 boyar maddelerinin sulu çözeltilerinden giderim etkinli i incelenmi tir. Elde edilen veriler RSM paket programı kullanarak deney ko ulları optimize edilmi ve üretim için en uygun ko ullar elde edilmi tir.

Çalı ma kapsamında sıfır de erlikli demir nanopartikülün sentez a amasına ve boyutuna etki eden; demir konsantrasyonu, sodyum bor hidrür konsantrasyonu,

yüzey aktif maddedenin konsantrasyonun, borhidrür ilave hızı ve reaksiyon ortamının karı tırma hızının etkisi incelenmi tir. Bu parametreler daha sonra RSM ile optimize edilerek en uygun deney artları belirlenmi tir. SDDNP'nin karakterizasyonunu ve tanecik boyutunu belirlemek için; SEM, XRD, XRF, FT-IR ve Zeta Sizer (Tane boyut da ılım ölçüm cihazı) kullanılarak boyut, elementsel analiz ve morfolojik analizler yapılmı tir. Ayrıca SDDNP' nin yüzey alanını ve gözenek özellikleri BET yüzey alanı metoduna göre incelenmi tir.

Optimum ko ullarda elde edilen SDDNP'nin giderim etkinli ini ara tırmak için azo grubu tekstil boyarmaddelerden olan Asit Red 42 ve Bazik Red 18'in sulu çözeltilerinden adsorpsiyon metodu ile giderimi ara tırılmı tır. Adsorpsiyon çalı malarında her iki boya için ba langıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, adsorbent olarak kullanılan demir nanopartikül miktarı, çalkalama hızı gibi parametreler ara tırılmı ve her bir boyarmadde çalı masına ait denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmi tir. Adsorpsiyona etki eden parametrelerin çalı ma aralıkları RSM metoduna göre belirlenerek elde edilen veriler istatistiki metotlara göre de erlendirilmi tir.

## **2. KAYNAK ARA TIRMASI**

### **2.1. NANOMALZEMELER VE ÖZELL KLER**

Günümüzde birçok sektörde geni bir uygulama potansiyeline sahip olan ve heyecan verici bir hızla geli en nano teknoloji genel bir ifadeyle, çe itli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde i lenmesi, düzenlenmesi ve yaratılması olarak tanımlanmaktadır. Nanometre, metrenin milyarda biri kadar olan bir ölçüdür ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) ve nano birimi ile aslında 100 - 0,1 nanometre (nm) arasındaki herhangi bir büyüklük ifade edilmektedir[Oropeza vd., 2012].

Nano boyutlarda malzemenin yüzey / hacim oranı hızla artmaktadır. Bu durumda yüzeydeki atomların oranı malzemenin tümüne göre artmakta, malzemenin yüzey enerjisi artmakta, malzeme daha reaktif olmaktadır. Bu durumda taneci in yük stabilizasyonuna ulaabilmesi e iliminden dolayı adsorblama kapasitesi, di er atomlarla etkile me ve reaksiyona girme e iliminin artmasına neden olacaktır[Crane ve Scott, 2012].

Nanopartiküller oldukça kararsızdırlar bu yüzden buldukları çözeltilerinde içerisinde agregasyona(kümelenme) u ramaları muhtemeldir ve bu durum da yüzey alanı / hacim oranının dü mesine neden olur. Çözelti içinde çökmelerini engellemek için farklı sentez ve yüzey modifikasyonu stratejileri geli tirilmiştir. Yüzey aktif maddelerin kullanımı, agregasyon(kümelenme) olu umunu engelleyen çözümlerden birisidir. Stabilizör ajanlar partiküllerin yüzeyleriyle etkile erek nanopartiküller süspanse halindeyken partikül yüzeyini kaplamakta ve aynı yüklü partiküllerin elektrostatik olarak birbirini itmesi sonucu partikül agregasyonu engellemektedir [Doron,1995].

### **2.2. NANOPART KÜL ÜRET M YÖNTEMLER**

Nano boyutlu sıfır de erlikli demirin (SDDNP) sentez metotları çe itli fiziksel ve kimyasal sentez metotlarıyla sa lanmaktadır.

## 2.2.1. Fiziksel Üretim Metotları

### 2.2.1.1. nert gaz (Asal Gaz) yo unla ması

Asal gaz yo unla ması olarak da bilinen bu metodun nanopartikül üretimi konusundaki ilk örne i 1984 yılında Birringer ve arkadaş ları tarafından üretilen nanomalzemelerde görülmü tür[Sergeev, 2006].

Bu yöntem nano kristallerin ve metal ala ımlarının direk buhar fazında üretilmesini amaçlayan en eski yöntemdir. Günümüzde çok yönlü bir üretim tekni i olmasından dolayı nano yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır[Bernard ve Ganeesh, 2004]

Yöntemde metalik seramik ve kompozit nanopartiküller üretildi i gibi oksijen yardımıyla oksitli bile iklere üretilmektedir. Yöntem teknik olarak so uk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharla ır ve bulundu u ortamla etkile erek ısı kaybeder bunu takiben so uk cam yüzeyinde su damlacıkları yo unla ır ve nanopartiküller olu ur. Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu; sistemde kalma sürelerinden, malzemelerin buharla ma hızından, ortam sıcaklı ından ve kullanılan asal gazın cinsinden etkilenmektedir [Güler ve Aksoy, 2013]

### 2.2.1.2. iddetli Plastik ekil De i imi

iddetli plastik ekil de i imi yöntemleri, yüksek basınç altında ve nispeten dü ük sıcaklıklarda önemli ekil de i imi sa lar. Bu gibi artlar, mikro veya nano yapıda, önemli incelmelere sebep olabilir. Yüksek açılı tane sınırlarına sahip üstün-ince-taneli yapı elde edilebilir[Gürbüz, 2007]. Bridgman metodu olarak bilinen yöntem de sıcak ve so uk bölgeler arasında bulunan kristal yapılar yüksek basınç ve dü ük sıcaklık ko ullarında nano kristal partikülleri olu turmaktadır.

### 2.2.1.3. Yüksek Enerjili Bilyeyle Ö ütme

Yüksek enerjili bilyeyle ö ütme yönteminde, geleneksel mekanik ö ütme tekni i kullanılarak i lenmemi metal parçaları, mikro veya nano boyutta taneciklere

parçalanır. Bu yöntem sertleştirilmiş çelikten imal edilen bilyelerin oksidasyonu önlemek için azot gazı ortamında malzemeyi ö tütmesine dayanmaktadır.

Bu yöntemde ek olarak ö tütme sonrasında tavlama işlemiyle çe itli nanomalzemeler ve nanotüpler üretilebilmektedir[Güler ve Aksoy, 2013].

#### 2.2.1.4. Ses Ötesi Atı la Dövme

Ses ötesi atı la dövme yönteminde numune yüzeyine rastgele noktalara, yüksek hızla mekanik yükler gönderilir; böylece çıkıntılar meydana gelir. İ lem devam ettikçe bu çıkıntılar birleşir ya da yeniden düzenlenir böylece tanelerin konumları da değişir. Yük yoğunluğuna ve germe hızına ba lı olarak böyle bir inceltme işlemi ile üstün incelikte tanecikler elde edilmektedir [Sergeev, 2006].

#### 2.2.2. Kimyasal Üretim Yöntemleri

##### 2.2.2.1. Ters Misel

Ters misel yöntemi, dar bir boyut dağılımı gösteren ve tek düze biçime sahip nano tanecik elde için mükemmel bir yöntemdir. Ters misel yönteminde, dar boyut dağılımı gösteren nano boyuttaki taneciklerin sentezi için su kürecikleri, nano-reaktör olarak çalışması ile uygun bir tepkime ortamı oluşturulmaktadır. Bu yöntemin bazı avantajları; yüksek sıcaklık ve basınç olmaksızın özel bir ekipmana gereksinim duyulmaması ve seri kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesi olarak sıralanmaktadır[Bayraktar, 2003].

##### 2.2.2.2. Kontrollü Kimyasal Çöktürme

Kontrollü kimyasal çöktürmeyi sağlamak amacıyla uygun pH aralığında uygun bir çöktürücü ilave edilir. Yaygın olarak kullanılan çöktürücüler;  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'tür. Yöntemde sıvı çözelti içerisine saf su eklenerek karıştırılır. Olu an çözeltiye seçilen çöktürücü eklenir ve çözelti karıştırılarak pH ayar yapılır, çöktürmeden sonra malzeme yıkanır  $100^\circ\text{C}$  kurutulduktan sonra  $1200^\circ\text{C}$  kalsinasyon uygulandıktan sonra toz halindeki malzeme elde edilmektedir[Aulia, 2010].

### 2.2.2.3. Kimyasal Buhar Yo unlaşması

Kimyasal buharla tırma yöntemi 1994 yılında Almanya'da geli tirilmiştir. Bu yöntem yüksek miktarda nanopartikül üretim için ideal bir yöntemdir. Yöntemde ba langıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bile ikler kullanılmaktadır [Zaki, 2008]. Yöntemde gaz fazında bulunan malzemenin ısıyla parçalanarak partiküle dönü me esasına dayanır. Parçalanma sonucu olu an nanopartiküller reaktör adı verilen fırında toz toplama yöntemlerine uygun olarak toplanmaktadır. Bu toplamanın en çok görülen ekil içinden sıvı azot geçen bir çubu un kapalı bir alan içerisinde çöktürülmesi yöntemidir [Kevin, 1997].

### 2.2.2.4. Sıvı Alev Püskürtme

Günümüzde nano malzemelerin ticari olarak pazarlanma kapasitesinin artmasıyla geli en bir yöntemdir. Bu yöntem alev ortamında yüksek oksitleyici etkisinden dolayı oksit nanopartiküllerin üretimi içinde kullanılmaktadır. Yöntemde kolay uçuculuk özelli i gösteren metal halojenürler kullanılır, gaz fazında olu an reaksiyonların sonucu olarak atomlar kümelenir ve buhar fazının hidrojen ve oksijen gibi gazları sisteme ta ımasıyla nanopartiküllerin olu umu gözlenmektedir [Roth, 2007].

### 2.2.2.5. Gaz Fazda ndirgeme

Geleneksel demir nano taneciklerden RNIP (Toda Kogyo Corp., Schaumberg,) gaz fazda indirgeme yöntemiyle üretilmiştir ve çevresel uygulamalarda geni ölçüde kullanılmaktadır. RNIP, Nurmi ve arkadaş ları tarafından  $FeH_2$  olarak gösterilmiştir [Nurmi vd., 2005]. Götite (goethite) ve hematit taneciklerinin  $H_2$  ile yüksek sıcaklıkta ( $350^\circ C - 600^\circ C$ ) indirgenmesiyle üretilmiştir. Demir tanecikleri gaz fazda su içinde so utulur. Sudaki taneciklerin yüzeylerinde pas tabakası olu ur. Bu demir nano tanecikler kurutulduktan sonra, organik halojen bile enlerin ve a ır metallerin indirgenmesinde kullanılabilir. RNIP iki fazlı bir malzeme olarak bilinir;  $Fe_3O_4$  ve  $-Fe^0$  içermektedir. Elde edilen taneciklerin

ortalama boyutu 50-300 nm, özgül yüzey alanı ise 7-55 m<sup>2</sup>/g arasındadır. Fe içeri i genelde (a ırlıkça) %65'den az de ildir[ Gürbüz, 2007].

#### 2.2.2.6. Sıvı Fazda ndirgeme

Sıvı fazda indirgeme yönteminin (borhidür indirgeme) temel ilkesi, metalik iyon çözeltilisine güçlü bir indirgen ilave ederek metali indirgemek ve nano boyutta metal tanecik elde etmektir.

Sıvı fazda indirgeme yöntemiyle demir nano taneciklerin eldesi, kolaylı ı ve verimlili i nedeniyle en çok ara tırılan yöntemdir. Ayrıca çevresel uygulamalarda da en sık kullanılan yöntemlerden biridir. En yaygın kullanılan indirgen NaBH<sub>4</sub>'dür. Demir(III) klorür (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) ve demir(II) sülfatın (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) sıvı fazdaki demir çözeltilisi olarak kullanımına ili kin ba arılı çalı malar yapılmı tır. Bu yöntemle nano demir taneci i eldesini ara tıran pek çok ara tırmacı, tanecik boyutu ve özgül yüzey alanıyla ilgili benzer sonuçlara ula mı lardır[Zhang, 2008]. Bu çalı mada da sıvı fazda indirgeme metodu kullanılmı ve indirgen olarak NaBH<sub>4</sub> seçilmi ve demir kayna ı olarak ise demir (III) klorür kullanılmı tır.

Ayrıca sıvı faz indirgenme metodu bu metotlar arasından en yaygın olanıdır. Bu metotta Fe<sup>2+</sup> veya Fe<sup>3+</sup> iyonları kuvvetli bir indirgeyici olan sodyum bor hidrür ile sıfır de erlikli demire indirgenmektedir[Li vd., 2006].

Bu metot oldukça basittir çünkü herhangi özel bir ekipman gerektirmeden sadece iki çok yaygın kullanılan kimyasala, demir kayna ı ve indirgeyici olarak da sodyum bor hidrüre ihtiyaç duyar[Zhang, 2006].

ndirgeme i lemi (2.2.) e itli inde belirtilen reaksiyonlara göre yürür;



Demiri sıfır de erlikli formunda olu turmak ve bu ekilde korumak için inert ortam sa lanmaktadır. A ırı ince boyutu ve yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle, sıfır de erli demir nano tanecikleri havada kolayca oksitlenmektedir. Oksitlenme büyük ölçüde tanecik büyüklü üne ba lı oldu undan, a ırı ince tanecik kullanan pek



çok ara tırnacı, demir nano tanecikleri oksitlenmeden korumak için tanecikleri, oksitten olu an pasif bir tabaka veya sabit bir soy metal kabukla kaplamaktadır. Son yıllarda yapılan çalı malar, SDDNP sentezinin büyük oranda oksidasyonu önlemek için açık havada ancak etanol varlı ında sentezlendi inde oksitlenmenin önüne geçildi i rapor edilmektedir[Liu vd., 2005].

### 2.3. TEKST L ENDÜSTR S NDE KULLANILAN BOYAR MADDELER

Sentetik boyar maddeler tekstil endüstrileri ve di er birçok endüstriyel faaliyette yo un bir biçimde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılmak üzere yılda ortalama  $7 \times 10^5$  tonun üzerinde 10.000 'e yakın farklı boya üretilmekte olup, bu boyaların %15'i endüstriyel arıtma tesisi çıkı suları ile alıcı su ortamlarına verilmektedir. Tekstilde kullanılan boyalar biyolojik giri imlere, ı ı a, sıcaklı a ve oksidasyona kar ı direnç gösterdiklerinden alıcı su ortamında dayanıklı bir e kilde kalırlar. Alıcı sulara verilen renkli atıksular estetik problemlere neden olmakla birlikte, su ortamındaki ı ık geçirgenli ini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır[Kapdan vd., 2003].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler genel olarak anyonik (direkt, asit ve reaktif), katyonik (bazik) ve noniyonik (dispers) boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir. Boyar maddeler genellikle iki ana bile enden olu an moleküllerdir: rengi veren kromofor ve boyayı ipli e ba layan fonksiyonel grup. Kromofor, boyanın rengi için önemli bir bile iktir. Bir ya da birden çok ba içermektedir. Bu ba lar de i kendir ve ı ı ı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sa lamaktadırlar. Boyalarda en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo

grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır. Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşa tutunamayan miktarları oldukça fazladır.

### 2.3.1. Azo Boyalar

İlk boyanın 1856 yılında keşfedilmesinden günümüze kadar birçok farklı tip boya bulunmuştur. Bu boyaların önemli bir kısmını oluşturan azo boyalar, dünyada %60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır[Bansal vd., 2010]. Azo boyalar küresel ekonomideki üretimin neredeyse yarısını (700.000 ton/yıl) ve boya endüstrisindeki üretimin %20'sini kaplamaktadır. Bununla birlikte aromatik azo boyalar uluslararası boya endüstrisinin de yarısını oluşturmaktadır. Azo boyalar yapı olarak içerdikleri kromofor (N=N) grupları ile adlandırılırlar. Bu kromofor yapı azo bağı olarak nitelenmektedir ve boyaya rengini veren bu kısımdır[Rahman vd., 2014].

Bazı azo boyaları iki azo grubu içerir ki bunlara diazo, üç azo grubu içerenlere de triazo denir. Daha fazla azo grubu içeren azo boyaları da mevcuttur. Azo boyaları ısıya karşı dayanıklıdır ve ısıya ya da oksijene maruz kaldığı zaman rengini kaybetmez. Bu da azo boyalarının her gıda için kullanılabilen bir göstergesidir. Azo boyaları güçlü renk veren boyalardır. 1 mg azo boyası ile normal olarak 1 kg gıda ürünü boyanabilir ve oldukça toksik yapıdadır[Manu ve Chaudhari, 2002].

Tekstil endüstrilerinde kuma a ba lanmamı kalıntı boyalar da atık sularda rengin artı na neden olurlar. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar için ba langıçtaki boya miktarının %40'ı kuma a fikse edilmeden kalmakta ve atıksuya geçmektedir[Manu ve Chaudhari, 2002].

Tekstil endüstrisinde mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KO giderimini sa layamamakta ve alıcı ortam de arj limitleri a ılmaktadır. Birçok Avrupa ülkesinden renk, ba lıca kirlilik kayna ı olarak kabul edilmi ve Avrupa birli ince EU 91/271 maddesiyle alıcı ortama verilmesine önemli kısıtlamalar getirilmi tir Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin de i im göstermesinden dolayı oldukça zordur. Çizelge 1' de boyama atık sularının karakteristiklerine ili kin bazı de erler görülmektedir[Manu ve Chaudhari, 2002].

**Çizelge 1.** Boyama atık sularının karakteristikleri[Manu ve Chaudhari, 2002].

Boya türü	Elyaf çe idi	Renk ADMI	BO , mg/L	TOK, mg/L	AKM, mg/L	ÇKM, mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	4	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

Atıksulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon, ve kimyasal oksidasyon gibi çe itli fiziksel/kimyasal metotlarla birlikte biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerde elde edilen renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne ba lı olarak de i iklik göstermesi atıksulardan renk giderimi için en uygun metodun seçimini daha da zorla tırmaktadır. Azo, antrakinin ve indigo çekirde ine sahip sentetik boyalar do ada hidrofilik olmaları nedeniyle mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrı tırlanamamaktadırlar.

Tekstil endüstrisi atık sularında KO /BO (Kimyasal Oksijen htiyacı/ Biyokimyasal Oksijen htiyacı) oranı genellikle 3-4 arasında de i ti inden bu atık sular biyolojik olarak zor ayrı maktadır[Manu ve Chaudhari, 2002].

KO 'si yüksek bir atık suyun aerobik reaktörde arıtılması çamur kabarması, a ırı çamur üretimi, havalandırma için yüksek enerji ihtiyacı gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, aerobik arıtma azo boyar maddelerinden kaynaklanan rengin gideriminde ba arılı olamamaktadır. Kimyasal ve fiziksel metotlar içeren koagülasyon-flokülasyon, fenton prosesi gibi ileri oksidasyon ve elektrokimyasal metodlar renk gideriminde oldukça etkilidir ancak oldukça pahalıdır ve fazla miktarda çamur olumu gibi i letme problemleri meydana getirmektedir. Membran filtrasyon ve iyon de i tirme ekonomik ve kullanı lı de ildirler. Adsorpsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın ve etkin kullanılan adsorban madde aktif karbondur. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyeti yüksektir ve adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir[Kapdan vd., 2003]

u ana kadar SDDNP, çe itli kimyasalların yıkımı, stabilizasyonu, ve/veya giderimi için laboratuvar ko ulla rı altında test edilmiştir. Bu amaçla çe itli organik bile ikler ve inorganik katyonlar/anyonlar ara tırılması tır. Organik bile ikler olarak klorlu hidrokarbonlar[Li vd., 2006], poliklorlanmı bifeniller klorlanmı etilen; çe itli a ır metaller ve nitrat, sülfat ve fosfat gibi inorganik anyonların kullanımı bu ara tırmalara örnek te kil etmektedir[Hashim, 2011]. Ancak boyar madde giderimiyle ilgili sınırlı sayıda çalı ma mevcuttur.

## 2.4. RSM YANIT YÜZEY YÖNTEM

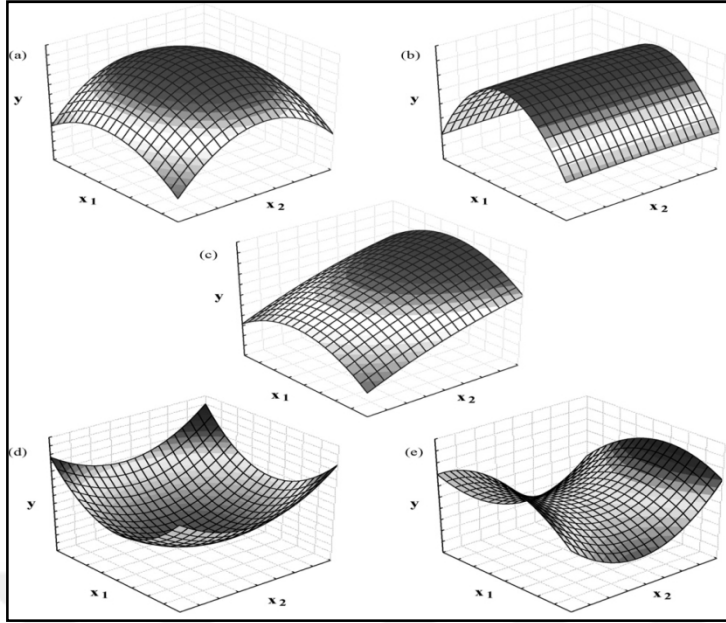
RSM yöntemi, bir kaç açıklanabilir de i kenin bir ya da daha çok yanıt de i keniyile ili kisini incelemektedir. İlk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından açıklanmıştır[Box ve Wilson, 1951].

RSM yönteminin temel mantığı, optimum yanıt almak için özel tasarlanmış deney gruplarının ortaya çıkarılmasıdır. Box ve Wilson bu yöntemi ortaya ilk çıkardıklarında bunun bir varsayım yöntemi olduğunu belirtmişlerdir. Varsayım üretimin ve yöntemin uygulanmasının çok basit olmasından dolayı proses hakkında çok az bilgi olsa bile ço u prosese rahatça uygulanabilmektedir. Yöntemin uygulanması için öncelikle ba ımsız de i kenler ve bu de i kenlerin hangi aralıklar arasında de i ecekleri belirlenir[Montgomery,1999].

Ba ımsız de i kenlerin etkisi sonucunda incelenecek olan ba ımlı de i ken seçilir. Yazılım tarafından oluşturulan deney programı uygulanır ve her deneyin yanıt de eri ölçülür. Elde edilen veriler ile sistemin modellenmesi yapılır. Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, ba ımsız de i kenlerin birbiriyle olan etkileimleri ve bu ba ımsız de i kenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması ile midir. Hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için ba ımsız de i kenler adı verilen belirlenen ko ulların de i tirilmesini içerir.

Box Behnken Dizayını(BBD), optimum bölge yanıtların izohips e rilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi veya istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu veya Lineer olmayan programlama yaklaşımları kullanılarak belirlenir[Montgomery, 1999].

ekil 1’de RSM Cevap yüzey sonuçlarıyla ilgili örnek veriler verilmiştir.



**ekil 1.** Cevap yüzey sonuçları a) maksimum b) plato, c) maksimum deney bölgesi d) minimum e) e er yüzeyi

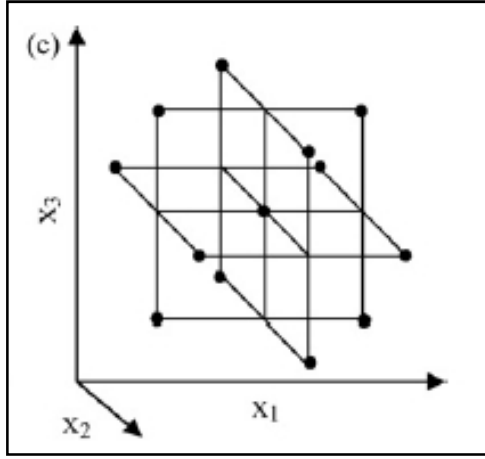
Box-Behnken dizaynı deneysel tasarım metodları içinde genel olarak daha çok kullanılır. Box- Behnken dizaynı, üç e it aralıklı düzeyde tasarımıdır ve üç veya daha çok faktör (de i ken) ile ikinci dereceden cevap modelleri için daha avantajlıdır, çünkü daha az deney sayısı içermektedir.

statiksel hesaplamalar için, kodlanmış de i kenler ( $x_i$ ) 2.4' deki e itlikle hesaplanır

$$X_i = (X_i - X_0) / \Delta X_i \quad (2.4)$$

burada,  $X_i$  ba ımsız de i kenin gerçek de eri,  $X_0$  merkez noktadaki ba ımsız de i kenin gerçek de eri ve  $\Delta X_i$  de i im de eri adıdır.

Box- Behnken tasarımında, deneysel noktalar üç faktör tasarımı için örnekle di i gibi, hiper kürede merkez noktadan e it uzaklıkta yer almaktadır. Tüm faktör seviyeleri sadece üç seviyeli olmak zorundadır (-1, 0, +1). ekil 2'de Box Behnken tasarımı gösterilmi tir.



**ekil 2.** Üç de i kenli optimizasyon için Box Behnken tasarımı

## 2.5. ADSORPS YON

Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına "adsorpsiyon", katıya (tutucu maddeye) "adsorbent", katı yüzeyine tutunan maddeye ise "adsorbat" denilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay oldu u için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon de i mesi olarak da tanımlanır[Choy, 1999].

Günümüzde adsorpsiyon, birçok do al fiziksel, kimyasal ve biyolojik i lemde önem ta imaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi i leminde de sıklıkla kullanılmaktadır[Abak, 2008].

Adsorpsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sa layan kuvvet çe itlerine göre; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrıca bir adsorpsiyon çe idi olarak iyonik adsorpsiyonda vardır[Abak, 2008].

### 2.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu olu an adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir. Elektrostatik etkile imlerin katkısı yalnızca adsorbantın zeolitler gibi iyonik yapılı olması durumunda etkili iken van der Waals kuvvetleri daima etkilidir.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yakla ık olarak 10 kcal/mol'ün altındadır. Ancak adsorbatın kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon kayda de erdir. Adsorbatın basıncı arttıkça adsorplanan miktar artar. Bir yüzey üzerindeki adsorpsiyon miktarı adsorbandan çok adsorbatın bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisi dikkate de er de ildir. Ço unlukla çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.

Fiziksel adsorpsiyonlar oldukça hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmı gaz fazı sıcaklı mın yükseltilip basıncının dü ürülmesi ile kolaylıkla desorplanabilir.

Fiziksel adsorpsiyonda sorbat polarizasyonu olmasına ra men herhangi bir elektron transferi gerçekleşmez. Hemen hemen adsorptif ayırma proseslerinin hepsi kemisorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyona dayanır. Gaz fazından fiziksel adsorpsiyon daima egzotermiktir [Abak, 2008]

#### 2.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkile imi ile olu an adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal ba ve genellikle de kovalent ba olu maktadır.

Adsorpsiyon ısısı yakla ık olarak 20 kcal/mol'den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artı la adsorplanan miktar azalır.

Adsorpsiyon miktarı, hem adsorbanın hem adsorbatın fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir [Abak, 2008].



### 2.5.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Elektrolit bir çözeltideki iyonlar ile çözeltide bulunan katı arasındaki iyonların tersinir olarak yer değiştirmesi iyon değişimi olarak adlandırılmaktadır. Gerçekleştiren adsorpsiyona oldukça benzerdir. Her iki değişimde de çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişiminde çözeltiden uzaklaşan iyonlar aynı miktarda diğer iyonların eşit miktarı kadar yer değiştirir. Adsorpsiyon da ise çözünen madde yer değiştirmeden tutunur[Dağdelen, 2012].

### 2.5.4. Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında karlıklılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağlarla desteklenen tersinmez bir reaksiyondur.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri noktalarda kalarak kimyasal bağ oluştururlar.

Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir[Dağdelen, 2012].

## 2.6. ADSORPS YONA ETK EDEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyonu etkileyen belli ba lı faktörler; sıcaklık, pH, adsorbentin ve adsorplananın ba langıç konsantrasyonu, çalkalama hızı ve kullanılan adsorbent ve adsorplananın özellikleridir.

Bu faktörlerden, ortam sıcaklı ının etkisi genellikle adsorpsiyonun türüne ba lı olarak de i mektedir. Fiziksel adsorpsiyonda, dü ük sıcaklıklarda yüksek giderimler sa lanmasına kar ın kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun sürdü ü belirtilmi tir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle aç ı a çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yo unla ma veya kristalle me enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir. Bu çalı mada da sıcaklı ın Adsorpsiyon üzerine etkisi irdelenmi tir[Erkurt, 2006].

Adsorpsiyonda, adsorbentin özellikleri, yüzey etkile imleri, adsorbat ve çözücünün özellikleri ve sistemin özellikleri önemli etkenlerdir. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon i lemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan de eridir ve artan yüzey alan de eri ile adsorpsiyon miktarı artı gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmü katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sa lamaktadırlar[Smith, 1981].

Ortamın pH'ı adsorpsiyon i lemine etki eden önemli bir parametredir. Adsorpsiyon ortamında bulunan  $[H_3O^+]$  ve  $[OH^-]$  iyonları adsorbent yüzeyine kuvvetle adsorplanabilirler ve çözeltideki adsorplanacak madde ile bu iyonlar arasında bir yarı ma meydana gelmesine neden olurlar. Bu durum adsorbentin adsorplama kapasitesini önemli oranda etkileyece inden, çözeltinin pH'ı oldukça önemlidir. Ayrıca adsorbentin izoelektrik noktası da adsorpsiyonu en az pH kadar etkileyen önemli bir faktördür. Çözeltinin ba langıç pH'ı adsorbentin izoelektrik noktasının altına dü tü ü zaman adsorbentin yüzeyi pozitif yüklenmekte izoelektrik noktanın üzerine çıkt ı nda ise adsorbent yüzeyi negatif yüklenmektedir. Bu durum adsorbentin adsorplama kapasitesini oldukça önemli oranda etkilemektedir[Erkurt, 2006].

## 2.7. ADSORPS YONUN KULLANIM ALANLARI

Katı -sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve arıtım proseslerinde önemli bir rol oynamakta ve yüksek oranda safla tırma sa ladı ı için prosesin son basama ında kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun kullanım alanları a a ıda verilmi tir[ ahan, 2007].

- Kötü tat ve kokuların uzakla tırılmasında
- nsektisit ve pestisit arıtma sistemlerinde
- Az miktardaki fenol gibi toksik bile iklerin uzakla tırılmasında
- Deterjan kalıntılarının uzakla tırılmasında
- Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddelerin renginin gideriminde
- Özel organik bile iklerin (nitro ve kloro) uzakla tırılmasında
- Klor ihtiyacının azaltılmasında
- Klorsuzla tırma i lemlerinde

Bu alanlara benzer daha bir çok alanda kullanılan adsorpsiyon yönteminin son yıllarda artan çevre kirlili i ve atık suların uzakla tırma yöntemlerinin yetersiz kalmasıyla birlikte atıksulardaki organik boyar madde giderim i lemlerinde oldukça etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

## 2.8. ADSORBS YON ZOTERMLER

Çözeltide bulunan belirli deri imdeki adsorplanacak çözünen madde belirli miktardaki adsorbent ile temas ettirildi inde, adsorplanan maddenin çözeltideki konsantrasyonu, adsorbent yüzeyindeki çözünen konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi sa landı ında, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu artık sabittir[Nas, 2006]. Sabit bir sıcaklıkta bu denge anında, adsorplanan maddenin ara yüzeydeki deri imini sıvı fazdaki denge konsantrasyonuna ba layan matematiksel ifade adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi katı - sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonu açıklaması bakımından önemli bir yöntemdir[Kayacan,2007]. Adsorpsiyon izotermilerinin hesaplanması için çe itli matematiksel modellemeler mevcuttur. Bunlardan bazıları; Freundlich, Langmuir, Polanyi, Hill, Sipps, Temkin ve BET

(Brunauer, Emmmet, Teller) izotermi olarak bilinir. Bu izoterm arasında en çok kullanılan Freundlich ve Langmuir izotermidir.

### 2.8.1. Langmuir zotermi

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandı 1, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmedi i yer yer örtülmelerin olu tu u, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı oldu u ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkile me olmadı 1 gibi varsayımlar içermektedir.

Adsorpsiyon tek tabaka halinde olu ur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine ba lanan moleküllerin doygun bir tabaka olu turdu uandaki adsorpsiyondur[Savcı, 2010]. Langmuir izotermi 2.8.1. de belirtilen e itlikle ifade edilir.

$$q_d = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (2.8.1)$$

2.8.1 e itli inde ;

$q_d$  : Denge de adsorbentin birim kütlesinde adsorblanan boyar madde miktarı (mg/g),

$C_d$  : Denge de çözeltilde adsorblanmadan kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$b$  : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

$Q^0$  : Adsorbentin maksimum adsorblama kapasitesi (mg/g)

2.8.1 e itli i düzeltmeler yapılp do rusalla tırıldı nda 2.8.2 e itli i kullanılır.

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{Q^0 \cdot b \cdot C_d} + \frac{1}{Q^0} \quad (2.8.2)$$

## 2.8.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka olu umuyla sınırlı olmayan adsorpsiyon için tanımlanan izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeline göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde farklı türde adsorplama alanları olmasından dolayı adsorplama alanlarının da homojen de il heterojen oldu udur. Freundlich izoterm ba ıntısı heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının e it da ılmadı ı çok tabakalı adsorpsiyonlarda kullanılmaktadır. Bu e itlik Langmuir e itli inden farklı olarak dü ük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat de eri elde edilemez[ ahan, 2007]. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu 2.8.4'te verilen e itlik ile ifade edilmektedir.

$$q_d = K_f C_d^{(1/n)} \quad (2.8.4)$$

2.8.4 e itli inde;

$K_f$  : Adsorbentin adsorblama kapasitesi  $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$

$n$  : Adsorpsiyon yo unlu u

$1/n$  : Adsorpsiyon heterojenlik faktörü

Freundlich modellemesinde izoterm sabitlerini bulabilmek için 2.8.5 e itli inde do rusalla tırılmı formu verilmi tir.

$$\ln(q_d) = \ln(K_f) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_d) \quad (2.8.5)$$

2.8.5 e itli inde  $1/n$  heterojenlik faktörüdür ve  $n > 1$  oldu unda Adsorpsiyon i leminin elveri li oldu unu göstermektedir. Bununla birlikte yüzey heterojense  $1/n$  de eri sifıra yakla ır.

## 2.9. ADSORPS YON K NET

Adsorpsiyon i leminin gerçekte tirilece i sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kineti inin bilinmesi gerekmektedir.

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon hızının belirlenmesinde kullanılan e itliklerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sıcaklık, pH ve karı tırma hızı gibi parametrelere de ba lıdır[Kayserili, 2011].

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadı ını belirlemek için ileri sürülen çe itli kinetik modeller vardır. En çok kullanılan kinetik modeller; yalancı birinci derece kinetik model(pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci derece kinetik model (pseudo second order kinetik model)'dir[Baran,2012].

## 2.10. K NET K MODELLER

### 2.10.1. Yalancı Birinci Derece Tepkime Kinetik Modeli

Adsorpsiyon sistemlerinin tepkime derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geli tirilen yalancı-birinci derece tepkime hız denklemdir[Aksoy,2012].

Lagergren denklemi olarak da bilinen bu model 2.10 e itli inde verilmi tir

$$\log(q_d - q_t) = \log(q_d) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2.10)$$

2.10 e itli inde;

$q_d$  : Denge anında birim adsorbent kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$  : Birim adsorbent kütleinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$k_1$  : Kinetik model hız sabiti (1/dk)

$t$  : Süre (dk)

2.10 e itli inde elde edilen do runun e im ve kayma de erlerinden teorik olarak  $q_d$  ve  $k_1$  kinetik model hız sabiti bulunmaktadır.

## 2.10.2. Yalancı İkinci Derece Tepkime Kinetik Modeli

Yalancı ikinci dereceden tepkime kinetik modeli Ho tarafından geliştirilmiştir [Ho ve McKay, 1999]. Lagergreen modelinden farklı denge temas süresinin tümü için uygulanabilir olmasıdır. 2.10.2 e itli inde yalancı ikinci derece kinetik modeli verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_d^2 k_2} + \frac{t}{q_d} \quad (2.10.2)$$

Burada;

$k_2$  : Kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)

$t$  : Süre (dk)

2.10.2 e itli inden elde edilen do runun e im ve kaymasından teorik  $q_d$  de eri ve  $k_2$  kinetik model hız sabiti de eri bulunur.

## 2.11. ADSORPS YON TERMOD NAM

Adsorpsiyon termodinami ini açıklarken termodinamik parametreler adsorpsiyon enerji dengesini oluşturmaları bakımından önemlidir. Değişen bir basınç altında gerçekleştirilen bir süreçte, prosesin adsorpsiyon entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) denir. Entalpi değişimleri adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik bir süreç olduğunu belirlemektedir. Eğer entalpi değişimi pozitif yönde ise proses endotermik yani ısı alan bir süreç, entalpi değişimi negatif yönde ise proses ekzotermik yani ısı veren bir süreçtir.

Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), adsorpsiyonun molar Gibbs serbest enerji değişimidir ve herhangi bir prosesin dışarıdan enerjiye ihtiyaç duymadan gerçekleştirileme ihtimalini vermektedir.  $\Delta G$  değeri negatif olarak ne kadar fazla ise prosesin enerji gerçekleştirileme ihtimali o kadar fazladır. Buna bağlı olarak da prosesin uygulanabilirliği artmaktadır [Kafas, 2012].

Entropi de i imi ( $\Delta S$ ) adsorplanacak maddenin adsorbente olan e ilimi hakkında bilgi verir. Pozitif ( $\Delta S$ ) de eri katı-sıvı ara yüzeyindeki artan düzensizli i gösterir. Negatif ( $\Delta S$ ) de eri adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal de i iklik olmadan kararlı oldu unu gösterir[Uzuno lu,2014].

Ko ullar sabit tutuldu unda adsorpsiyon prosesinin Gibbs enerji de i imi ve ilgili ba ıntılar 2.11, 2.11.1 ve 2.11.2 e itli inde, ve bu e itliklerden yola çıkılarak bulunan Van't Hoff e itli i de 2.11.3 e itli inde verilmi tir.

$$\Delta G = -RT \ln(K_c) \quad (2.11)$$

$$K_c = C_{ads}/C_d \quad (2.11.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.11.2)$$

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.11.3)$$

Bu e itliklerde,

R : deal gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık(K)

$K_c$  : Adsorpsiyon prosesinin denge sabiti

$C_{ads}$  : Denge de birim adsorbentin adsorpladı ı boya konsantrasyonu (mg/L)

$C_d$  : Denge de adsorplanmadan kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

2.11.3 e itli inde  $1/T$  de erlerine kar ı  $\ln(K_c)$  de erleri grafi e geçirildi inde bulunan do runun e im ve kayma de erlerinden önce  $\Delta H$  ve daha sonra  $\Delta S$  de eri belirlenir.



## 2.12. SIFIR DE ER L KL DEM R NANOPART KÜL KARAKTER ZASYONU Ç N KULLANILAN METOTLAR VE C HAZLAR

### 2.12.1. Dinamik I ık Spektroskopisi (Zeta Sizer)

Dinamik ı ık spektrofotometresi (DLS) veya di er ismiyle foton kolerasyon spektroskopisi, parçacık boyut da ılımının ve parçacık boyut karakterizasyonunu belirlemede 1960 yılından beri kullanılan oldukça güvenilir ve popüler bir yöntemdir[Anderson vd., 2013].

DLS, bir çözgen içinde bulunan nano boyuttaki malzemenin boyutunu belirlerken Brownian hareketine dayalı olarak hesaplar. Homojen bir solüsyonun yo unluk konsantrasyonu olan  $G_2(\tau)$  2.12.1 e itli inde gösterilmi tir[Mitra ve Bhattacharya, 2013].

$$G_2(\tau) = A \left[ 1 + B.e^{(-2Dq^2\tau)} \right] \quad (2.12.1)$$

Bu e itlikte;

$\tau$  : Ölçümler arasında geçen zaman gecikmesini (dk)

A : Korelasyon fonksiyonu

B : Korelasyon fonksiyonu

D : Difüzyon etkisi ( $\text{cm}^2/\text{dk}$ )

$q$  :  $(4\pi.n/\lambda)\sin(\theta/2)$  olarak açıklanmaktadır.

2.12.1 e itli inde geçen  $q$  formülünde geçen terimler,

$n$  : Çözücünün refraktif indeksi

$\lambda$  : Lazerin dalga boyu (nm)

$\theta$  : Saçılım açısı

Burada;  $\tau$  zamanında kısa zamanlı gecikmelerde solüsyon yo unlu u ile mutlak ili kilidir buna kar ın uzun zamanlı gecikmelerde sürekli hareket halinde olan

parçacıklar çökme e ilimi göstererek malzemenin boyutunu de i tirmektedir. Bu tanım aynı zamanda Brownian hareketi ile ili kilidir[Anderson vd., 2013].

Homojen bir solisyonda difüzyon faktörünün hidrodinamik çapı Stokes Einstein e itli i ile belirlenir. Stokes Einstein e itli i 2.12.2 de gösterilmi tir.

$$d_H = \frac{kT}{3D\pi\eta} \quad (2.12.2)$$

Bu e itlikte;

$d_H$  : Hidrodinamik çap ( $cm^2/dk$ )

$k$  : Boltzman sabiti (J/K)

$T$  : Sıcaklık (K)

$\eta$  : Viskozite ortalaması (poise/g/cm/saniye)

Heterojen bir solisyonda korelasyon faktörünün toplamı farklı boyutlardaki numunelerin toplamının difüze olmu solisyondaki da ılımı ile açıklanır. Laplace denklemi referans alınarak kümülantın polidispers sistemlerde parçacık boyutu belirlenir[Anderson vd., 2013].

DLS ölçümü monodispers ve polidispers malzemeler için uygundur bununla birlikte yüksek boyutlu numuneler için DLS ölçümü uygun de ildir. Buna ek olarak büyük boyutlu numuneler için bir çözgen içinde disperse edilerek ölçüm yapılmaktadır. DLS'in sahip oldu u geni ölçüm aralı ı sayesinde en yaygın ve oldukça basit bir ölçüm tekni ine sahiptir[Kuan vd., 2005].

#### 2.12.2. X I ını Kırınımı (XRD)

X-1 ını difraksiyon (XRD) tekni i ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin ekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi belirlenebilmektedir. Birçok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklı ın X-1 ını dalga boyu mertebesinde olması gibi sebepler kristal yapıyı aydınlatmada bu tekni in kullanılmasını sa lamı tır[Demirezen, 2014].

XRD tekni i, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarını ve kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklı ı da belirleyebilen bir tekniktir. X ı mın numuneden geçmesi ile numunedeki elektronlar ile etkile ime girer ve numuneye çarpan X ı nları saçılım yapar. Saçılım esnasında bazı ı nlar birbirini yok ederken bazı ı nlarda birbirini kuvvetlendiren bir giri im olu tururlar. Bu kuvvetlendiren giri im Bragg e itli i ile sa lanır. Bragg e itli i 2.12.3 denkleminde verilmi tir.

$$n.\lambda = 2d.\sin \theta \quad (2.12.3)$$

Bu e itlikte;

n : Yansıma mertebesi

$\lambda$  : X ı mının dalga boyu (nm)

d : Düzlemler arası mesafe ( $\theta$ )

$\theta$  : Düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ı nlarla düzlem arasındaki açı

XRD tekni i ala ımların yapısını ve faz diyagramlarını incelemek için de kullanılır. Birbirini tamamen eritebilen, kristal yapıları aynı olan sistemlerde ala ımdaki bile enlerin her oranında ala ımın kristal yapısı aynı kaldı ndan difraksiyon desenlerinin iddetleri de de i mez. Yalnızca örgü sabitindeki farklılık nedeniyle pik konumları kayabilir. Birbirlerini sınırlı oranda eriten, kristal yapıları farklı olan sistemlerde ise ala ımı olu turan metallerin belli bile im de erlerinde toz desenlerine bakılarak yapının hangi bile imde nasıl bir kristal yapıya ve örgü parametresine sahip oldu u tayin edilebilir[Aras, 2011].

### 2.12.3. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalı an 1930 yıllarda geli tirilen taramalı elektron mikroskobu özellikle ikincil elektronların numuneden yansıyarak görüntü olu turması prensibine dayanmaktadır.

Taramalı elektron mikroskoplarında genel olarak bu elektronların enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar de i ebilmektedir. Taramalı elektron

mikroskobunun çalı ma prensibi atomdan elektron saçılması üzerine kuruludur. Bu yöntem kısaca u ekildedir. Bir elektron tabancası tarafından üretilen elektronlar bir anot ile hızlandırılarak manyetik lensler tarafından birbirlerine paralel hale getirilmektedir. Böylece ölçüm için kullanılacak olan elektron demeti hazırlanmış olmaktadır. Bu amaçla, yo unla tırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle de odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama i lemini gerçekleştirilmektedir.

Çarpı malar sonucu ortaya çıkan elektronlar iki eklede toplanmaktadır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış oldu u esnek olmayan çarpı ma sonucunda (yani, örnek yüzeyinde bulunan atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) çıkan ikincil elektronlardır (secondary electron). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm' lik bir derinli inden ortaya çıkarlar ve bunların enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foto ço altıcı tüp yardımıyla toplanıp, örne in tarama sinyali konumuyla ili kilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilmektedir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış oldu u di er bir etkile me ise karakteristik X-1 ınlarının çıktığı durumdur. Bu x-1 ınlarının analizine de enerji da ılımlı X-1 ını (EDX) denilmektedir. Buna göre örne e çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X-1 ını yayar ve buna da karakteristik x-1 ını adı verilir. Bu X 1 ınları 10 mm çapındaki bir Si (Li) sayaçla algılanmaktadır. Ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sisteminin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X-1 ını incelenen malzemenin element bakımından içeri inin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olmaktadır[Durak, 2010].

SEM analizlerinde, numunenin kuru olması istenmektedir. Bununla birlikte numuneden daha iyi görüntü elde edebilmek amacıyla numuneler Au ve Pt elementleri ile kaplanmaktadır. Sem analizleri sadece yüzey morfolojisini de il aynı zamanda numunenin standartsız kantitatif elementsel analizini (EDX) de yapabilmektedir.

#### 2.12.4. BET Yüzey Alanı Ölçümü

Yüzey alanı ölçüm cihazları, katı (toz) maddelerin çok hızlı, do ru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut da ılımı bilgilerini elde etmeyi sa lar. Numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını  $m^2/g$  veya  $cm^2/g$  cinsinden hesaplarlar. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır[ ener, 2012].

Yüzey alanını ölçmek için genellikle adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır. Katı yüzeyinde adsorbe olan moleküller ile atomların yüzey temasına ba lı olarak, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark ortaya çıkmaktadır. Katının yüzey alanını ölçmede fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır. Fakat, katının belli bile enlerle kaplanma oranı, sadece kimyasal adsorpsiyon yöntemi ile ölçülmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonla bir katının yüzey alanının ölçülmesi, tek katman halinde yüzeyin kaplanması için gerekli olan gaz moleküllerinin sayısının belirlenmesine dayanır. E er bir tek molekülün kapladığı alan biliniyorsa, katının yüzey alanı volümetrik(hacimsel) veya gravimetrik(kütlesel) olarak ölçülen adsorplanan gaz moleküllerinin sayısından hesaplanmaktadır. Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu, bir izoterm ile karakterize edilmektedir. zoterm, katı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerini sıcaklığı veya basınca ba lı olarak göstermektedir[Öztürk, 2012].

#### 2.12.5. X I mını Floresans Spektrometresi (XRF)

X-ı mını tüpünden bir numune üzerine gönderilen x-ı ınları ya da fotonlar numuneyi olu turan atomlar tarafından absorblanır. Fakat gönderilen ı ınların enerjisi absorblama e i ini a ıyorsa atomun iç orbitallerinden bir elektron kopartarak

atomu iyonla tırır. yonla an atom kararsız hale gelir. Atomun yeniden kararlı hale dönebilmesi için koparılan elektronun meydana getirdi i bo lu u üst orbitallerden bir elektron doldurur. Bu geçi esnasında karakteristik bir x-1 ını yayılır.

Her element için spesifik olan bu ı ımaya floresans denir. Bu prensibe ba lı olarak çalı an XRF spektrometreleri günümüzde kolay ve hızlı bir ekilde sonuç vermesi sebebiyle elementel analiz için pek çok analizci tarafından yaygın olarak kullanılır. XRF spektrometreleriyle çok geni aralıklarda analizler yapılır. Bir malzemenin a rlıkça ppm mertebesinde % 100'üne kadar analizi mümkündür. Numuneye hiçbir ekilde zarar vermez ve analiz için küçük bir miktar yeterli olabilir. Di er analiz yöntemleri ile kıyaslandı nda numune hazırlama ve analiz maliyeti çok dü üktür[Asil, 2007].

Cihaz X 1 ını temel prensiplerine göre çalı maktadır Öncelikle numune X 1 ınları yardımıyla uyarılır ve uyarılan numunede meydana gelen ı ımlar dedektörler tarafından kaydedilir. Kaydedilen de erler cihaza ait bir program vasıtasıyla bilgisayar ortamında de erlendirilir[Sitko ve Zawisza, 2004].

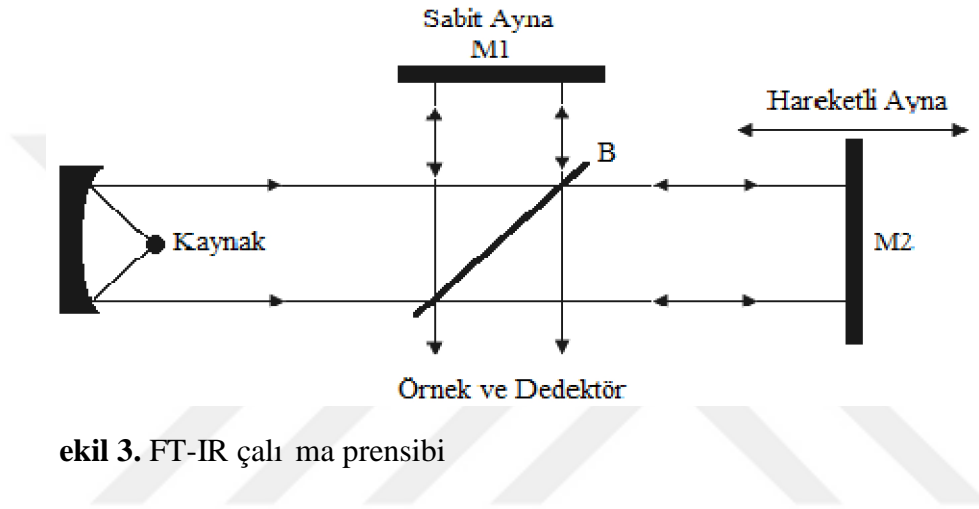
XRF analizinde numune hazırlarken pres yöntemi ve ergiti yöntemi en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Pres yönteminde 10-20 ton basınç uygulayarak ö ütülmü numune ile pelletler olu turulmaktadır. Pelletler olu turulurken daha az numune kullanmak için selüloz gibi ba layıcı malzemeler kullanılmaktadır. Ergiti yöntemi pres yöntemine göre daha me akatli bir yöntemdir. Ergiti yönteminde platin bir kroze ve erlenler kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklı a çıkartılan krozedeki numune daha sonra platin bir diske dökülerek so utulur. Bu so utma esnasında camsı bir disk elde edilir. Bu diskler aracılı ıyla numuneler okunarak elementsel analiz yapılmaktadır[Davits, 1998].

#### 2.12.6. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

FT-IR matematiksel Fourier dönü üümü yöntemi ile ı 1 ın infrared yo unlu una kar ı dalga sayısını ölçen kimyasal bir analitik yöntemdir. Elektromanyetik ık dizisinin kızıl ötesi bölgesi  $14000\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR;  $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ ), orta dalga boylu kızıl ötesi

(MIR;  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR;  $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır [Kılıç ve Karahan, 2010].

İki kaynaktan gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkilemesi sağlanır ve tüm frekansları içeren bilgilerin zamanla değişimi incelenir. Bu tür uygulamalarda, spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Bu spektrometre, Michelson interferometre esasına dayanır. Şekil 3’de FT-IR çalışması prensibi verilmiştir.



Şekil 3. FT-IR çalışması prensibi

Şekil 3’te görüldüğü gibi kaynak tarafından yayınlanan monokromatik ışığın, B’nin M1 ve M2 aynalarına olan uzaklıklara bağlı olarak yapıcı ya da yıkıcı girişim oluşur. Yol farkı dalga boyunun tam katları ise B’de yapıcı, yani parlak saçak; yol farkı dalga boyunun katları değilse yıkıcı yani yok edici girişim oluşur. Hareketli olan M2 aynası B’den uzaklaştıkça veya B’ye yaklaştıkça ışının şiddetindeki değişim dedektör tarafından algılanır. Eğer kaynak  $\nu_1$  ve  $\nu_2$  frekanslı olan iki farklı monokromatik ışın yayarsa, M1 ve M2 aynaları tarafından gerçekleştirilen girişim olayı  $\nu_1$  ve  $\nu_2$  nin farklı olması ile gözlenen dalgalanmalardan  $\nu_1$  ve  $\nu_2$  nin şiddetlerinden yola çıkarak orijinal frekansları hesaplamak mümkündür.

Burada aynanın zamana karşı hareketi çok-kanallı bilgisayar ile dedektörden gelen sinyalleri toplar. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Interferogram soğurma spektrumunun Fourier dönüşümüdür. Alette bulunan

bilgisayar ters Fourier dönü ümü yaparak zaman ölçe inde alınan bilgileri frekans ölçe indeki bilgilere dönü türür. Bilgisayarın di er bir rolü de zaman ölçe indeki spektrumu birçok kez elde edip hafızasında toplar.

Böylece topladı ı sinyalleri gürültü sinyallerinden ba ımsız olarak elde eder. Fourier Transform spektrofotometrelerin en önemli avantajlarından birisi hızlı olmasıdır. Dolayısıyla bu tip spektrofotometrelerde hızlı sinyal üreten piezo elektrik dedektörler kullanılır[Akar,2011].

#### 2.12.7. Görünür Bölge (UV-VIS) Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi kantitatif analizde en çok kullanılan tekniklerden biridir. Birçok inorganik, organik ve biyokimyasal madde UV-Görünür Bölge ı nlarını absorpladı ndan yaygın ve kolay uygulanabilirli e sahiptir. Tayin sınırı  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  mol/dm<sup>-3</sup> arasındadır ancak i lemlerin iyile tirilmesiyle  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> de dahi ölçümler hızlı olarak %1-%5 ba ıl hata ile alınabilmektedir.

Spektrofotometreler tek-ı nlı, çift ı nlı ve çok kanallı olarak tasarlanmı larıdır.

Tek ı nlı cihazlar, dalga boyu alt sınırı 190-210 nm, üst sınırı 800-1000 nm arasındadır. Bütün cihazlarda tungsten, döteryum veya hidrojen lambalar bulunur. Dedektör olarak fotoço altıcı tüpler, monokromatör olarak da gratingler kullanılır. Bazı cihazlarda dijital göstergeler kullanılırken bazılarında büyük boyutlu skalaları olan göstergeler kullanılmaktadır[Skoog ve Holler, 1996].

Çift ı nlı cihazlar, dalga boyu sınırı 190-750 nm'ler arasındadır. Cihazda tungsten ve döteryum lambaları kullanılmaktadır. Ayrıca cihazda bir yansıtmalı monokromatör ve bir foto ço altıcı dedektör bulunur. I ın bölücü motorla dönen üç bölmeli disk (chopper). Bir bölmesi saydam ikincisi yansıtıcı, üçüncüsü ise opaktır. Diskin her dönmesiyle dedektör üç farklı sinyal alır ve elektronik olarak i lenip numunenin geçirgenli i veya absorbansı gösterge vasıtası ile okunur.



Çok kanallı cihazlar, bir döteryum lambası, yansıtmalı grating ve dedektör olarakda 316 ö eden olu mu bir diod serisi kullanılır(her bir diyotun geni li i 0.015-0.050 mm'dir). Numune kaynakla monokromatör arasındadır ancak ına maruz kalma süresi çok kısadır. Bu nedenle ı nla bozunması en az olur. Ayrıca kaynak ve elektronik sistemin kararlı olmasından dolayı da %100 geçirgenlik ayarının her 5-10 dakikada bir yapılarak hafızaya almak yeterlidir[Altınok, 2006].

### 2.13. L TERATÜRDE SDDNP ÜRETİM VE BOYAR MADDE GİDERİMİNE İLİŞKİN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Lina ve ark. (2008), bir asit boyası olan AB24'ün nano/mikro boyutlu SDDNP ile giderimini araştırmaları ve adsorpsiyon etkinliğinin SDDNP konsantrasyonu ve sıcaklık ile arttığı ancak tanecik boyutunun artması ile azaldığını, reaksiyon kinetiğini yalancı-birinci mertebe kinetiği uydurduğunu saptamışlardır. Ayrıca reaksiyon hızının pH'ya bağlı olduğunu saptamışlardır.

Prema ve ark. (2013), SDDNP taneciklerinin etkin bir şekilde fenol kırmızısı, akridin turuncusu, metil violesi, azokarmin ve hafif yeşil boya giderimini sağladığını ve SDDNP nanopartiküllerinin çevre dostu boya giderim materyali olduğunu ve tekstil endüstrisi ve atıksu arıtımında etkin bir şekilde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Zhang (2006), kendi yöntemleriyle ürettikleri nano taneciklerin ortalama boyutunun 60,2 nm olduğunu bildirmişlerdir. Pek çok tanecik ( $>80\%$ ) çapı 100 nm'den daha küçük olduğunu ve taneciklerin %30'unun ise çapı 50 nm'den de küçük olduğunu bulmuşlardır. Tanecikler için özgül yüzey alanı  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak saptamışlardır.

Singh ve ark. (2011), kimyasal indirgeme metodunu kullanarak SDDNP sentezlemişlerdir. Sentezde taneciklerin agregasyonunu önlemek üzere selüloz bazlı CMC (karboksi metil selüloz) kullanmışlardır. Ürettikleri SDDNP taneciklerinin karakterizasyonunu belirlemek için XRD, DLS, FT-IR ve UV analizleri yapmışlardır. XRD analizi için  $20-100^\circ$  arasını  $2,5^\circ/\text{dk}$  hız ile taramışlar ve  $2\theta$   $44,751^\circ$  SDDNP piklerini bulmuşlardır. DLS analizinden önce tüm örnekleri 30

dakika ultrasonik banyoda bekletmi ler. Demirin refraktif indeksini 2,87 olarak yaptıkları ölçümde 28,4 nm çapında SDDNP tanecikleri ölçmü lerdir. UV analizinde SDDNP' nin 235 nm'de maksimum adsorpsiyon gösterdi ini bildirmi lerdir.

Rasheed ve ark. (2011) petrol rafineri atık suyunu gidermek için adsorbent olarak SDDNP üretmi ve kullanmı lardır. Ürettikleri SDDNP için demir kayna ı olarak  $Fe_2SO_4$  çözeltisi kullanmı lardır. Kimyasal indirgeme metoduna dayalı yaptıkları sentezde ürettikleri SDDNP için XRD ve SEM analizi yapmı lardır. Petrol rafineri atık suyunu gidermek için ise parametre olarak SDDNP miktarını seçmi lerdir. Yaptıkları SEM analizinde SDDNP tanecik çapını 50,0 nm olarak bulmu lardır. XRD analizinde ise SDDNP'nin karakteristik açısı olarak  $2\theta$  açıda  $36,08^\circ$  ve  $41,01^\circ$  de  $2\theta$  açıda iki ana pik vermi tir. Petrol rafineri atık suyunun SDDNP kullanılarak giderimini belirlemek için (0,01-0,15g/L) aralı ında SDDNP numuneleri hazırlamı lar ve en yüksek giderimin 0,15g/L SDDNP miktarında oldu unu bildirmi lerdir.

Feng ve Dongye (2007), yaptıkları çalı mada kimyasal indirgeme metodu ile SDDNP üretmi ler ve parçacıklar arası agregasyonu önlemek için CMC(karboksi metil selüloz) kullanmı lardır. Sıcaklık, pH ve karı tırma ve CMC 'nin SDDNP üretimine etkisini incelemi lerdir. SDDNP tane boyutunu belirlemek için DLS yapmı lardır. DLS analizinde CMC miktarı arttıkça parçacık boyutunun azaldı ını ve CMC'nin iyi bir stabilizer oldu unu belirtmi lerdir. Farklı sıcaklık denemelerinde ise deneyin kendi sıcaklı ı ( $8,0^\circ C$ ) oldu unda tanecik boyutunun 13,2 nm oldu u sıcaklık  $25-30^\circ C$  aralı ına alındı ında parçacık boyutunun 83,6 nm ve  $45^\circ C$  de parçacıkların 200 nm'den yüksek oldu unu belirtmi lerdir. Karı ımın orjinal pH'nın 6,2 oldu unu ve UV analizinde 508 nm dalga boyunda maksimum adsorpsiyon gösterdi ini saptamı lardır.

Sun ve ark. (2006), 1:1 hacimde 0,2 M  $NaBH_4$  ve 0,05 M  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  çözeltileriyle azot ortamında sentezledikleri SDDNP için senteze etki edece ini dü ündükleri pH, stabilizer konsantrasyonu, karı tırma hızı, titrasyon oranı,

reaksiyon süresi ve sıcaklık parametrelerini incelemi lerdir. Malzeme karakterizasyonunu belirlemek için XRD, TEM, DLS ve izoelektrik nokta tayini yapmı lardır. Yaptıkları analizlerde izoelektrik noktayı yakla ık pH 8,3' de bulmu lardır. TEM analizinde parçacıkların 100 nm altında ve polidispers bir yapıda oldu unu bildirmi lerdir. XRD ölçümünde ise numunelerinin bir kısmının oksitlendi i ve 3 ana pik verdi ini, bu piklerden SDDNP'a ait tek ana pik'in 44,9° de yayvan bir pik verdi ini bildirmi lerdir. Bunun yanında XRD analizinde hematit ve magnetit bile iklerinede rastlanmı tır. Parçacık boyut da ılımında tanelerin polidispers oldu u ve yakla ık 60 nm civarında oldu unu bildirmi lerdir. Ayrıca inceledikleri sentez parametrelerinde sıcaklı ın artı mın tanecik boyutunu olumsuz etkiledi i, stabilizer konsantrasyonunun 2mg/L çıkması durumunda taneciklerin en yüksek anti agregasyon hareketi gösterdi i belirtilmi tir.

Efecan ve ark. (2009), kimyasal indirgeme ve vakum filtrasyon yöntemi ile SDDNP üreterek karakterizasyonu yapmı lardır. XRD analizinde SDDNP 44,9° derece açıda yayvan bir pik verdi i, ve ölçümde hematit ve magnetit bile iklerinede bulundu unu bildirmi lerdir. SDDNP'nin izoelektrik noktası da yakla ık pH 8,2'de bulmu lardır. Ayrıca üretmi oldukları SDDNP parçacık boyut analizinde polidispers bir yapıda 10-60 nm aralı nda oldu u ve yapılan BET yüzey analizinde SDDNP yüzeyinin 12- 16 m<sup>2</sup>/g oldu unu bildirmi lerdir. Ayrıca pH 4,0- 10,0 aralı nda en dü ük tane boyutunu pH 6,8'de elde etmi lerdir.

Üzüm ve ark. (2008), demir nanopartikülün Co<sup>2+</sup> iyonuna kar ı göstermi oldu u giderim performansını incelemei lerdir. Kimyasal indirgeme metoduna dayalı olarak ürettikleri SDDNP için ayrıca karakterizasyon analizleri de yapmı lardır. Yapmı oldukları karakterizasyon analizlerinde, XRD analizinde 2θ 44,7° olarak 2θ açısında SDDNP pikinin yanında hematit ve magnetit yapılarına da rastlamı lardır. SDDNP'nin izoelektrik noktasını yakla ık pH 8,2' de ve SEM analizinde tanecik boyutunu 20-80 nm arasında oldu unu bildirmi lerdir. BET yüzey analizinde ise SDDNP yüzey alanını 14,2 m<sup>2</sup>/g olarak bulmu lardır. Co<sup>2+</sup> iyonunun

adsorpsiyon deneylerinde Langmuir izotermiyle uyumlu oldu unu ve SDDNP miktarı arttıkça giderimin arttı nı belirlemi lerdir.

Goldstein ve Greenlee (2012), yapımı oldukları çalı mada SDDNP üretiminde üç farklı organofosfat bazlı yüzey aktif maddenin etkisini incelemi ler. Elde ettikleri optimum boyutu 15-60 nm arasındadır. Bununla birlikte yüzey aktif maddenin molar oranının artırılması tanecik boyutunu artırdı ı ve fazla yüzey aktif madde kullanmanın malzemenin boyutuna olumsuz etkiledi ini bildirmi lerdir. Farklı pH'larda üretilen en küçük tane boyutuna sahip SDDNP'nin pH 7,0 da elde edilmi tir. Sodyum bor hidrür miktarı ve yüzey aktif madde miktarının sentez için kritik oldu unu bildirmi lerdir.

Rahman ve ark. (2014), yaptıkları çalı mada SDDNP' in Asit Blue A ve Metilen Orange boyalarına adsorpsiyonunu incelemi lerdir. SEM analizinde tane boyutunun 20-110 nm ve XRD analizinde  $2\theta$   $44,59^\circ$  ' da SDDNP pikleri bulmu lardır. Adsorpsiyon çalı malarında SDDNP miktarı artırıldıkça  $q_d$  miktarının arttı nı, SDDNP Asit Blue A ve Metilen Orange boyası için efektif bir giderici oldu unu, pH arttıkça adsorplama kapasitesinde arttı nı belirtmi lerdir.

Poursaberi ve ark. (2012), yapımı oldukları çalı mada SDDNP' in DDT atık suyunu giderim performansını çalı mı lardır. SDDNP üretimini bor hidrür indirgeme metoduna dayalı olarak yapımı lardır. XRD analizinde  $2\theta$  'da  $45,23^\circ$  de SDDNP pik'i bulmu lar ve TEM analizinde numunenin boyutu yakla ık 80 nm oldu unu belirtmi lerdir. Adsorpsiyon çalı malarında SDDNP miktarı artırıldı nda DDT gideriminin arttı ı bunun yanında asidik ko ullardaki pH'ın adsorpsiyon için çok önemli oldu u ve SDDNP'in DDT gideriminde önemli bir renk giderici oldu unu belirtmi lerdir.

Arabi ve ark. (2013) yaptıkları çalı mada SDDNP'nin RSM ile optimize edilerek Vat boyasının giderim etkinli ini incelemi lerdir. Kimyasal indirgeme metodu baz alınarak sentezledikleri SDDNP' yı optimum ko ullarda tekrardan sentezleyebilmek için RSM paket programından yararlanmı lardır. Kuadratik modele

göre SDDNP miktarı ( $X_1$ ), boyanın pH'sı ( $X_2$ ), zaman ( $X_3$ ) ve boyanın konsantrasyonu ( $X_4$ ) olarak düzenlemelerdir. Düzenledikleri modelde zaman 15-120 dk, SDDNP miktarı 0,1-0,9 g/L, pH 1,5-9 ve boya konsantrasyonu 20-60 ppm olarak belirlenmiştir. SDDNP miktarı arttıkça giderimin arttığını, düşük pH'da yüksek giderim elde edildiğini, ve SDDNP iyi bir renk giderici olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanında RSM ile adsorpsiyon deneylerinin planlanmasında çok büyük bir öneme sahip olduğunu ve oldukça başarılı bir modelleme yaptığını bildirmişlerdir.

Khani ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada SDDNP'yi nano boyutta üretilen ZnO ile destekleyerek fotokatalitik bir sistem üzerinde Asit Orange 7 (AO7) azo boyasının adsorpsiyonunu ve giderim etkinliğini çalışmışlardır. SDDNP üretiminde bor hidrür indirgeme metodunu kullanmışlar XRD analizinde  $2\theta$   $45,5^\circ$  'de pik vermiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için SDDNP miktarını ve buna bağlı giderim etkinliğini araştırmışlardır. SDDNP in ZnO katkılı veya katkısız sentezinde AO7 azo boyası için yüksek giderim etkinliği gösterdiğini, yapılan kinetik çalışmalarda ise yalancı birinci mertebe kinetik modeline uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Bokare ve ark.(2008), Nikel destekli demirin Orange G azo boyasına karşı adsorpsiyonu ve giderim etkinliğini incelemiştir. Araştırma sonucunda orange g azo boyasının hızlı bir biçimde nikel destekli demir ile giderildiğini ayrıca nikel destekli demirin, nikel desteği olmayan demire göre daha üstün bir giderim performansı gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca yaptıkları kinetik çalışmanın yalancı birinci mertebe kinetik modele uygun olduğunu, pH arttıkça adsorplama kapasitesinin düştüğünü ve buna bağlı olarak da renk giderim performansının da azaldığını belirtmişlerdir.

He ve ark. (2012), Reaktive Brilliant Red (RBR), Reaktive Brilliant Blue (RBB) ve Malachite Green (MG) boyaalarının gideriminde SDDNP'yi adsorbent olarak kullanmışlardır. SEM analizinde ortalama parçacık çapını 150 nm civarında bulmuşlardır. XRF analizinde ise %65 Fe atomu %35 O atomu, BET analizinde ise  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  yüzeye sahip olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında ise optimum pH sırasıyla RBR için 2,0 RBB için 4,23 ve MG için 7,0 olarak

bulunmu tur. Ayrıca SDDNP miktarı artırıldı nda hızlı bir ekilde gideriminde arttı nı tüm boyalar için optimum giderimin 2g/L de gerçekle ti ini saptamı lardır. Her üç boyanın giderimi birbiri ile kıyaslandı nda çok küçük bir fark oldu unu belirtmi lerdir. Bu giderim prosesini en iyi açıklayan kinetik modelin yalancı birinci mertebe kinetik model oldu unu belirtmi lerdir.

Bigg ve Judd (2001), SDDNP' nin azo boyaların giderimine etkisini ve bu prosesin kineti ini incelemi lerdir. Ara tırmalarında, Asit Orange II ve Asit Blue 113 azo boylarını kullanmı lar ve SDDNP'in bu boyların 5 dakikadan kısa bir süre içinde %90 renk giderimini sa ladı nı, çalı tıkları prosesin en iyi ekilde yalancı birinci mertebe kinetik modelle açıklandı nı ve k sabitinin yakla ık 0,7 dakika<sup>-1</sup> oldu unu bildirmi lerdir. Bununla birlikte SDDNP konsantrasyonun yanında pH miktarında proses için oldukça önemli oldu u ve giderimin dü ük pH' larda daha yüksek oldu unu bildirmi lerdir.

Fan ve ark. (2009), SDDNP' nin metilen orange (MO) azo boyasına kar ı göstermi oldu u renk giderim performansını incelemi ler, kimyasal indirgeme metodu ile ürettikleri malzemenin TEM analizinde 20-80 nm arasında çapa sahip oldu unu bulmu lar ayrıca XRD analizinde  $2\theta$  44,86°'de SDDNP pikleri verdi ini saptamı lardır. Di er taraftan adsorpsiyon çalı malarında ise MO boyasının ilk 10 dakika içinde neredeyse tamamında giderim oldu unu, yapılan kinetik çalı malar sonucunda prosesin yalancı birinci derece kinetik model ile açıklandı nı ve prosesin aktivasyon enerjisini  $E_a=35.9$  kJ/mol olarak hesaplamı lardır.

Shu ve ark. (2007), SDDNP' nin Asit Black 24 (AB24) boyasının renk giderimindeki performansını ara tırmı lar adsorpsiyon çalı malarında ba langıç boya konsantrasyonu, SDDNP miktarı ve pH'ı incelemi ler ve 100 mg/L boya çözeltisine 0.3348g/L SDDNP eklendi inde %97'lik bir renk giderimi oldu unu bildirmi lerdir. Ayrıca SDDNP miktarı arttıkça aynı oranda renk gideriminin de arttı nı, prosesin yalancı birinci mertebe kinetik model ile açıklanı lardır.

Nam ve Tratnyek (2000), SDDNP' nin Orange I, Orange II, Acid Blue 113, Allura Red, Amaranth, Crocein Orange G, Napthol Blue Black, Sunset Yellow FCF ve Tartrazine azo boylarına kar ı göstermi oldu u giderim performansını belirlemi lerdir. SDDNP' nin bu 9 boyayı hızlı bir eilde giderdi ini, azo boyların renk gideriminin SDDNP tarafından azo gruplarının(N=N) indirgenmesinden dolayı oldu unu, azo gruplarının oldukça reaktif oldu unu prosesin yalancı birinci mertebe kinetik model ile açıklanabilece ini bildirmi lerdir.

Hou ve ark., (2007), SDDNP' nin Metilen Orange, Orange I ve Orange II azo boylarına kar ı göstermi oldu u renk giderim performansını ara tırmı lardır. Elde ettikleri bulgularda, SDDNP 'nin üç boya için oldukça etkili bir renk giderici oldu unu, Orange I ve Orange II için proses yalancı birinci derece kinetik model, Metilen Orange boyası için ise sıfırncı derece kinetik model ile açıklanabildi ini göstermi lerdir. Renk giderim verimlili inin sırasıyla Orange I > Orange II > Metilen Orange oldu unu, SDDNP miktarı arttıkça gideriminde aynı oranda arttı nı, dü ük pH'larda yüksek giderim etkinli i gösterdi ini ve azo boylar için SDDNP'nin giderimde oldukça ba arılı oldu unu bildirmi lerdir.

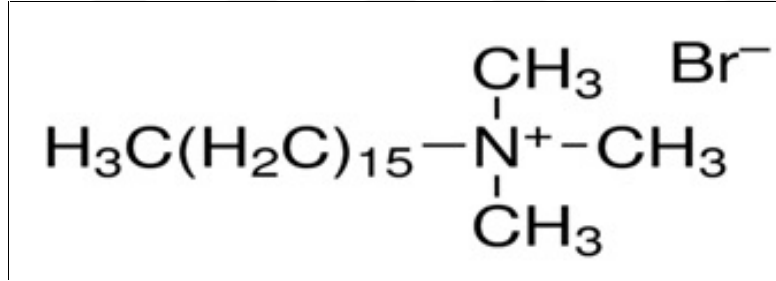
### 3. MATERYAL - METOD

#### 3.1. SDDNP ÜRETİMİNDE KULLANILAN MATERYALLER

##### 3.1.1. Kimyasal Materyaller

Sıfır de erlikli demir nanopartikü sentezi sıvı fazda indirgeme metotlarından biri olan bor hidrür indirgeme metoduna göre sentezlenmiştir. Demir kaynağı olarak demir (III) klorür (Merck FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O %99 saflıkta), indirgeyici olarak güçlü bir indirgen olan sodyum bor hidrür (Merck NaBH<sub>4</sub> %98 saflıkta) ve oluşan nanotaneçikler arasındaki kümelenmeyi önlemek amacıyla katyonik bir yüzey aktif madde olan 1-hegzadesilsetiltrimetilamonyumbromid (Sigma HTAB %99 saflıkta) kullanılmıştır.

Sentez esnasında nanopartiküllerin oksijenle temasını minimuma indirmek için yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Deney sonunda fazla sodyum bor hidrürün uzakla tırılması için %100 saflıkta etanol kullanılmıştır( ekil 4).



ekil 4. HTAB'ın molekül yapısı

Çözeltileri hazırlanmasında 18.2 MΩ iletkenlikte (Millipore ultra saf su; USA) kullanılmıştır. Sentez sonunda elde edilen SDDNP taneçiklerinin yıkanması için etanol (Merck C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, %100 saflıkta ) kullanılmıştır. Deneyler yüksek saflıkta azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2. Boyar Maddeler

##### 3.2.1. Asit Red 42

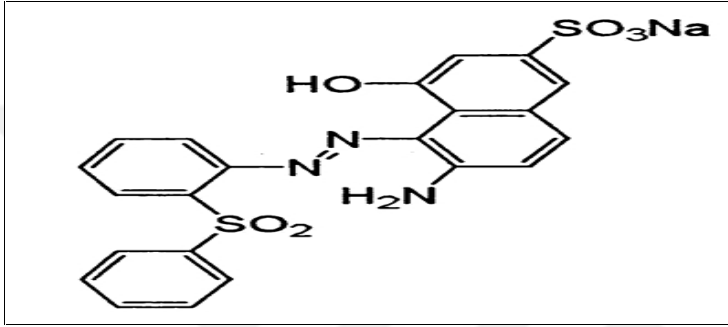
Asit Red 42 boyar maddesi veya ticari adıyla Telon Red 02, Dystar firmasından temin edilmiştir. Asit Red 42 azo boyalar sınıfına giren bir tekstil boyar



maddesidir. Asit Red 42 nin etiket bilgileri Çizelge 2' de molekül ekli ekil 5'te verilmi tir.

**Çizelge 2.** Asit Red 42 etiket bilgileri

Molekül Formülü	$C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$
Molekül A ırlı 1	505,5 g/mol
Cas Numarası	6245-60-9



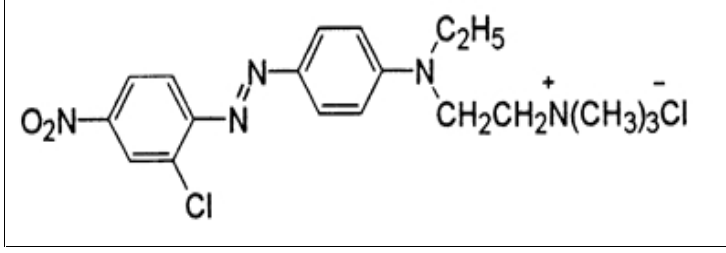
**ekil 5.** Asit Red 42 molekül formu

### 3.2.2. Bazik Red 18

Bazik Red 18 ticari adıyla Astrazon Red GTLN 200 azo boyalar sınıfına giren tekstil boyar maddelerinden biridir. Bazik Red 18'in ticari etiketi Çizelge 3'de molekül formu ekil 6'da verilmi tir.

**Çizelge 3.** Bazik Red 18 etiket bilgileri

Molekül Formülü	$C_{19}H_{25}Cl_2N_5O$
Molekül A ırlı 1	426,34 g/mol
Cas Numarası	14097-03-1



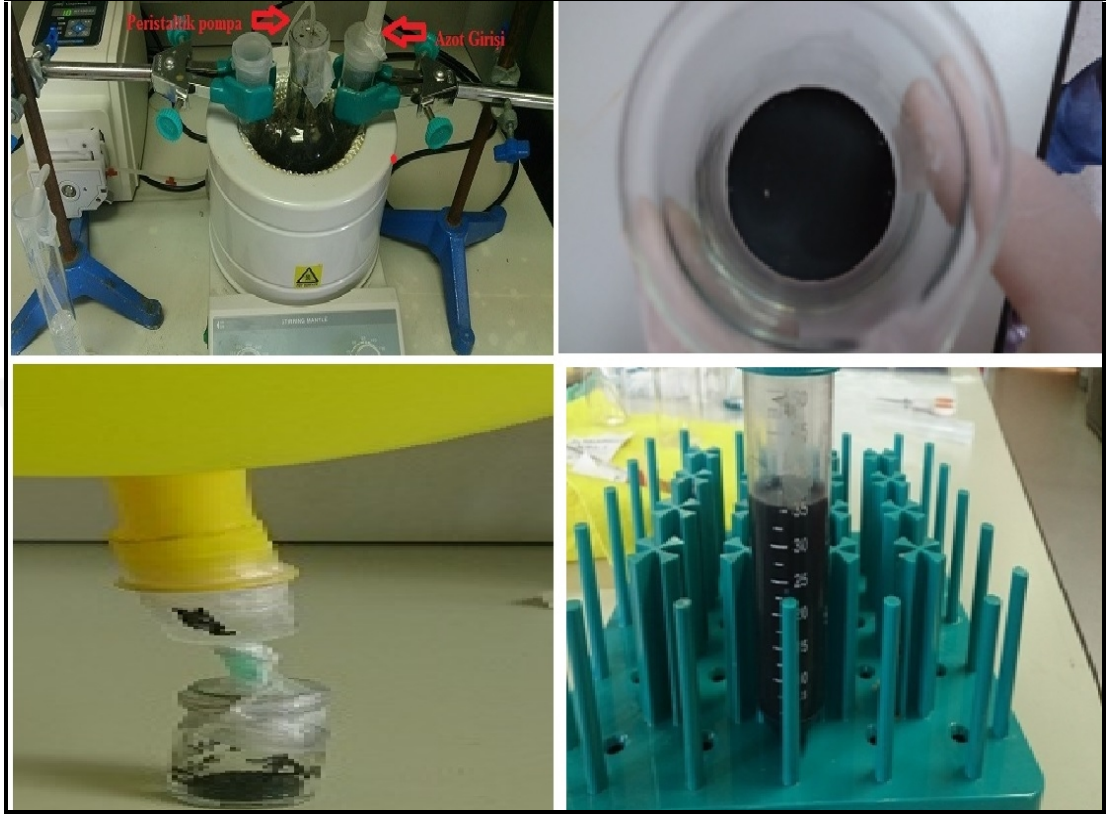
**ekil 6.** Bazik Red 18 molekül formu

### 3.3. METOT

#### 3.3.1. Sıfır De erlikli Demir Nanopartikül (SDDNP) Sentezi

Sıfır de erlikli demir nanopartikül sentezi sıvı fazda indirgeme metoduna dayalı bor hidrür indirgeme metodu ile sentezlenmiştir. Çözelti hazırlamada kullanılan ultrasafsu ve yıkama amacıyla kullanılan etanol içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması için 10 dakika azot atmosferinde ultrasonik etkiye tabi tutulmuştur. Hazırlanan  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$  ve HTAB ayrı ayrı 5 dakika tekrar azot atmosferine tabi tutulduktan sonra üç boyunlu bir balon içerisinde sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaksiyon ortamına  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve HTAB çözeltileri alınarak 15 dakika azot atmosferinde karıştırılıp birbiriyle kompleks yapması sağlanmıştır. Peristaltik pompa yardımıyla  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi sisteme damla damla eklenmiştir. Tüm deneylerde hacimsel olarak kullanılan demir çözeltisi/sodyum bor hidrür çözeltisi oranı 1,0'dır ( $V/V=1$ ).  $\text{NaBH}_4$  her damladığında siyah SDDNP taneciklerinin oluşumu gözlemlenmiştir.  $\text{NaBH}_4$  eklemesini bittikten sonra 15 dakika daha azot atmosferi altında karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Sentez işlemi bittikten sonra oluşan çözelti santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Karışım 13,500 rpm hız ve  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 15 dakika santrifüjlenerek SDDNP tanecikleri süzüntüden ayrılmıştır. Ardından yıkama işlemi için, SDDNP tanecikleri etanol ile ultrasonik ortamda ısıtılıp tekrar santrifüj gerçekleştirilmiştir. Bu yıkama işlemi üç kez tekrarlanmıştır. En son santrifüjde ayrılan tanecikler vakumlu etüvde  $70^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 10 bar basınç altında 3 saat kurutulmuştur.

Kurutma sonrasında oksitlenmeyi engellemek için numuneler içerisinde azot atmosferi barındıran cam numune tüplerinde saklanmıştır. ekil 7’ de SDDNP sentez a amaları verilmiştir.



ekil 7. SDDNP sentez a amaları

### 3.3.2. SDDNP'nin zoelektrik Noktasının Belirlenmesi

Çalı mada adsorbent olarak kullanılan SDDNP'nin izoelektrik noktasını belirlemek için pH 2,0-12,0 arasında 5 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarları için 0,1 M HCL ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Süspansiyon halinde hazırlanan SDDNP örneklerinin pH'ları ayarlandıktan sonra taneciklerin daha iyi dağılması için ultrasonik etkiye tabi tutulmuştur. Ardından pH 2,0-12,0 arasında hazırlanan çözeltilerin zeta potansiyel ölçümleri Malvern Zeta Sizer Nano ZS cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçülen zeta potansiyel değerlerine karşı bağımlı pH değerleri grafiğe geçirilmiştir; x eksenini kesen nokta adsorbentın izoelektrik noktası olarak belirlenmiştir.

### 3.3.3. SDDNP'nin Karakterizasyonu

Asit Red 42 ve Bazik Red 18'in adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılan SDDNP'nin karakterizasyonu Mersin leri Teknoloji E itim Ara tırma ve Uygulama Merkezinde yapılmı tır.

SDDNP'nin içermi oldu u fazlar ve bile ikleri belirlemek için Rigaku marka X-Ray Diffraction (XRD) kullanılarak 1,54 kV 'da  $10^{\circ}$ – $100^{\circ}$   $2\theta$  aralı nda analiz gerçekte tirilmi tir.

SDDNP'nin tane yapısını belirlemek için Zeis Supra Marka Taramalı Elektron Mikroskobundan (SEM) yararlanılmı tır. SEM ölçümleri 150,000 büyütmede gerçekte tirilmi ayrıca EDX analizi de yapılmı tır.

SDDNP'nin içerd i element ve bile ikleri belirlemek için Rigaku marka X-Ray Flouracance (XRF) cihazından yararlanılmı tır.

SDDNP'nin parçacık boyutu, boyut da ılımını ve izoelektrik nokta analizini belirlemek için Malvern Marka Zeta Sizer Nano ZS cihazından yararlanılmı tır. Ölçümde SDDNP'nin refraktif indeksi 2,87, absorbsiyon de eri SDDNP süzüntüsü renksiz oldu u için 0,01 alınmı tır.

SDDNP'da bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi için Perkin Elmer marka Fourier Transformed Infrared Spectrometer (FT-IR) cihazı kullanılmı tır.

SDDNP'nin yüzey alanı ve porozitesini (gözeneklilik) belirlemek için Micromeritics ASAP 2020 marka BET yüzey analizi cihazından yararlanılmı tır.

### 3.3.4. Boyar Maddelerin Karakterizasyonu

Asit Red 42 ve Bazik Red 18 azo boyar maddelerinin için FT-IR analizi ve dalga boylarını belirlemek için ise Analitik Jena marka Görünür Bölge Spektrofotometrisi (UV-VIS) cihazından yararlanılmı tır.

### 3.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Asit Red 42 (AR42) ve Bazik Red18 (BR18) boyarmaddeleri ticari saflıkta olup herhangi bir safla tırma i lemine tabi tutulmadan direk adsorpsiyon deneylerinde kullanılmı tır. Spektrofotometrik olarak yapılan analizlerde Acid Red 42 için  $\lambda_{\max}$  : 514 nm ve Bazik Red 18 için  $\lambda_{\max}$  : 488 nm olarak belirlenmi tir.

istenilen boyar madde çözeltisi, her iki boyar madde için hazırlanan 1000 mg/L stok boyar madde çözeltisi seyreltilerek hazırlanmı tır.

Her iki boyar madde için ba langıç pH de erleri ve pH parametreleri için deri ik veya seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Thermo Scientific dijital pH metre kullanılarak ayarlanmı tır.

### 3.5. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Deneyleri

Kesikli sistem adsorpsiyon deneyleri sabit sıcaklık ve karı tırma hızında çalı an Memmert marka termostatlı çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmi tir. Denge çalı maları için, her bir boyarmadde 10 mL çalı ma hacmi kullanılarak, adsorpsiyon öncesi ba langıç pH de erleri istenilen de ere ayarlanmı tır. Belirlenen miktardaki SDDNP hassas terazide tartılarak boyarmadde çözeltisi ile sabit sıcaklık ve çalkalama hızında termostatlı çalkalayıcıda AR42 için 150 dakika BR18 için 180 dakika dengeye ula ma süresi boyunca karı tırma i lemi sa lanmı tır. Kinetik çalı malarda ise 100 mL boyarmadde çalı ma hacmi hazırlanarak belirlenen miktardaki SDNNP ile karı tırılıp belirlenen zaman aralıklarında (0, 0,5, 2, 4, 8, 10 ,15, 20, 30, 45, 60, 120, 150, 180 dakika) örnekler alınıp 13,500 rpm'de 15 dakika 2 defa santrifüjlenmi tir. Santrifüjden sonra sıvı kısım katı kısımdan ayrılmı ve adsorplanmadan kalan boyar madde miktarlarını belirlemek UV visible spektrofotometrede her iki boya için maksimum dalga boylarında absorbans de erleri okunarak bulunmu tur. Deneyler her iki boya için; farklı çalkalama hızı, farklı adsorbent miktarı, farklı sıcaklık, farklı ba langıç boyar madde konsantrasyonu, farklı ba langıç pH de erleri için uygulanmı tır.

Cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanarak her iki boyarmaddenin SDNNP üzerine adsorpsiyonunu incelemek amacı ile çalkalama hızı, adsorbent miktarı, sıcaklık, ba langıç boyar madde konsantrasyonu, ba langıç pH konsantrasyonu ko ulları için alt ve üst sınır deney ko ulları paket pro rama girdi olarak verildi ve pro ramın belirledi i di er çalı ma ko ulları ile bir seri deney yapıldı. Elde edilen veriler RSM paket pro ramı ile de erlendirilerek adsorpsiyon ko ulları optimize edilmi tir.

Adsorpsiyon sonucunda elde edilen veriler kullanılarak birim adsorbent kütlesi ba ma adsorplanan boyar madde miktarları ( $q_d$ ) ve adsorpsiyon yüzdesi hesaplanmı tir.

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \left[ \frac{(C_0 - C_d)}{C_0} \right] * 100 \quad (3.5)$$

$$q_d = (C_0 - C_d) / X_0 \quad (3.5.1)$$

(3.5) ve (3.5.1) e itli inde;

$C_0$  : Ba langıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_d$  : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

$X_0$  : SDDNP (Adsorbent) konsantrasyonu (g/L)

$q_d$  : Dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

## 4. BULGULAR VE TARTI MA

Bu bölümde SDDNP üretimine etki eden deney parametrelerinin incelenmesi, karakterizasyonu, Asit Red 42 ve Basic Red 18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonu ve elde edilen verilerin de erlendirilmesine yer verilmi tir.

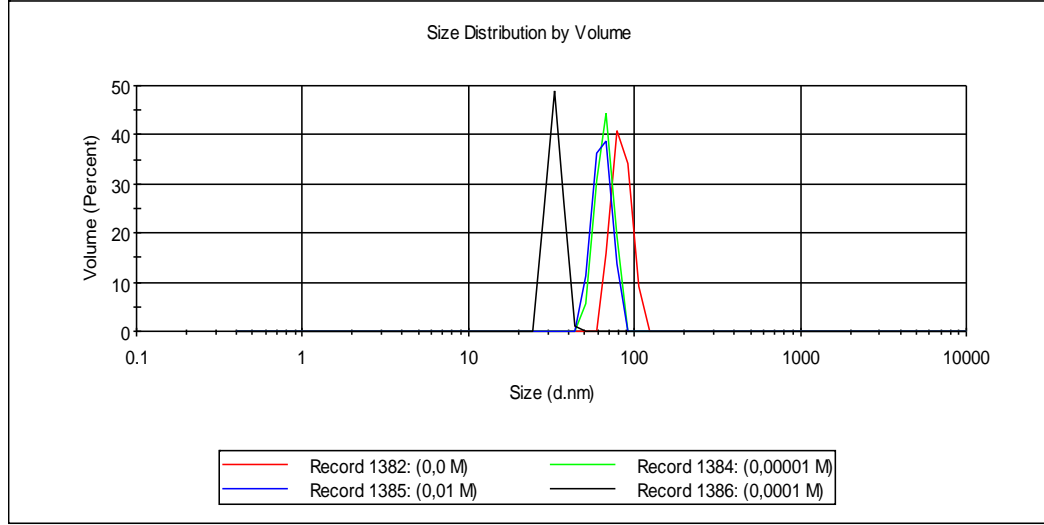
### 4.1. Sıfır De erlikli Demir Nano Partikül Üretimine Etki Eden Parametrelerin ncelenmesi ve Karekterizasyonu

#### 4.1.1. Yüzey Aktif Madde(HTAB) Konsantrasyonunun Etkisi ve RSM Analizi

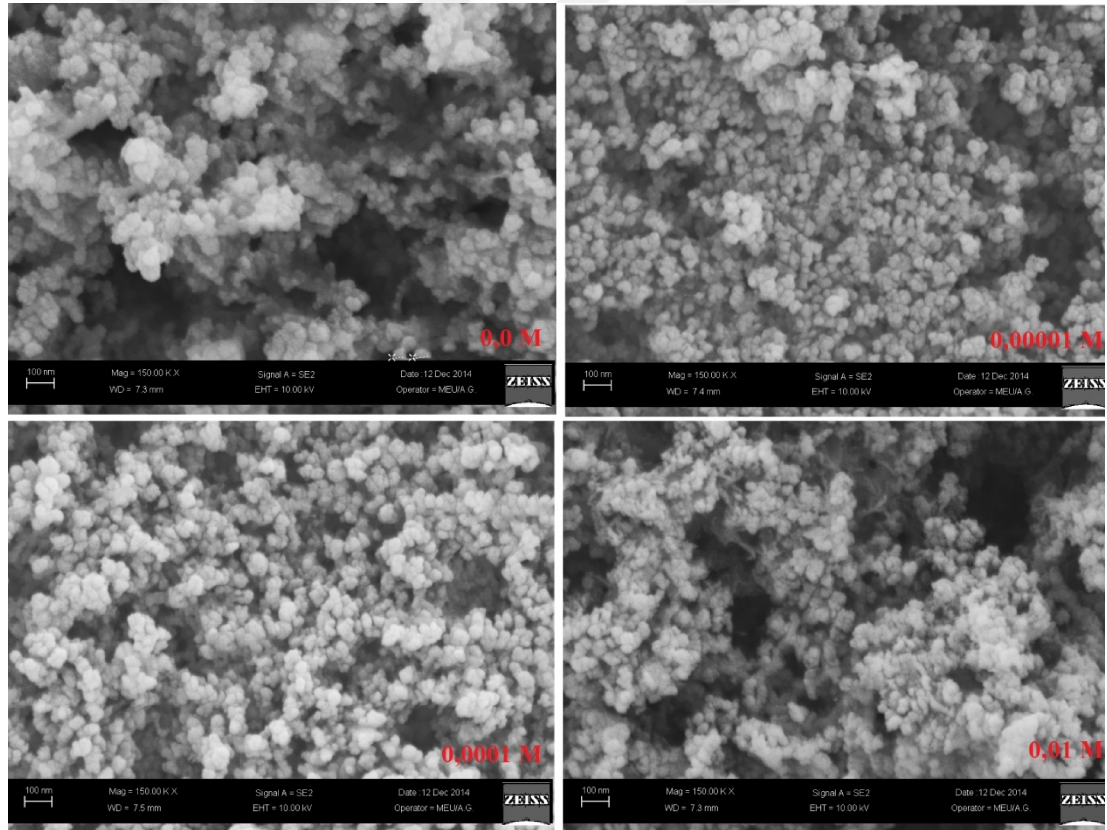
Farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında sentezlenerek tane boyutu de i imi incelenmi tir. Bu amaçla 0,0 - 0,01 M konsantrasyon aralı ında HTAB kullanılarak sentez i lemleri gerçekte tirilmi tir. Sentez i lemlerinde kullanılan demir konsantrasyonu 0,05 M ve bor hidrür konsantrasyonu 0,2 M' dır. Deney sonunda farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenen SDDNP'nin partikül boyut ölçümleri Çizelge 4'te partikül boyut da ılımı ekil 8'de ve SEM sonuçları ekil 9'da gösterilmi tir.

**Çizelge 4.** Farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları.

Konsantrasyon (M)	Tane çapı (d.nm)
0,0	84,46
0,00001	66,62
0,0001	32,98
0,01	62,75



**ekil 8.** Farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut dağılım grafi i.



**ekil 9.** Farklı HTAB konsantrasyonunda sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri.



Farklı HTAB konsantrasyonunun tanecik boyutuna do rudan etki etti i belirlenmi tir. HTAB kullanılmadan yapılan deneylerde tanecik boyutu 86 nm civarında iken HTAB'ın konsantrasyonu artırıldıkça tanecik boyutunun azaldı ı fakat belli bir deri imden sonra HTAB artı ı taneciklerde agregasyona ve bu sebeple tanecik boyutunun artmasına yol açtı ı belirlenmi tir. Bunun nedeni HTAB'ın içermi oldu u radikal gruplardan dolayı yüksek konsantrasyonlarda yüzeyin ba lanma geriliminin dü mesi ve buna ba lı olarak SDDNP parçacıkları arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin azalmasına ba lı olarak taneciklerin birbirine yapı arak agregasyon meydana gelmesidir.

Feng ve ark. (2007) çalı masında HTAB gibi SDDNP üretiminde yüzey aktif madde olarak kullanılan CMC(karboksimetil selüloz)' nin miktarı arttıkça SDDNP'in tanecik çapının dü tü ünü yüzey aktif maddenin belirlenen deri imden fazlasının tepkimeye girmesi durumunda tanecik çapını artırdı ını belirlemi lerdir.

Pan ve ark., (2012) SDDNP üretiminde yüzey aktif madde olarak HTAB kullanmı lar ve HTAB'ın SDDNP taneciklerinin boyutunu küçültü ünü bununla birlikte fazla HTAB'ın tanecik boyutuna olumsuz yönde etki etti ini ve bunun tanecikler arası agregasyonun artmasına ve SDDNP'in yüzey kimyasının bozulmasına ba lamı lardır.

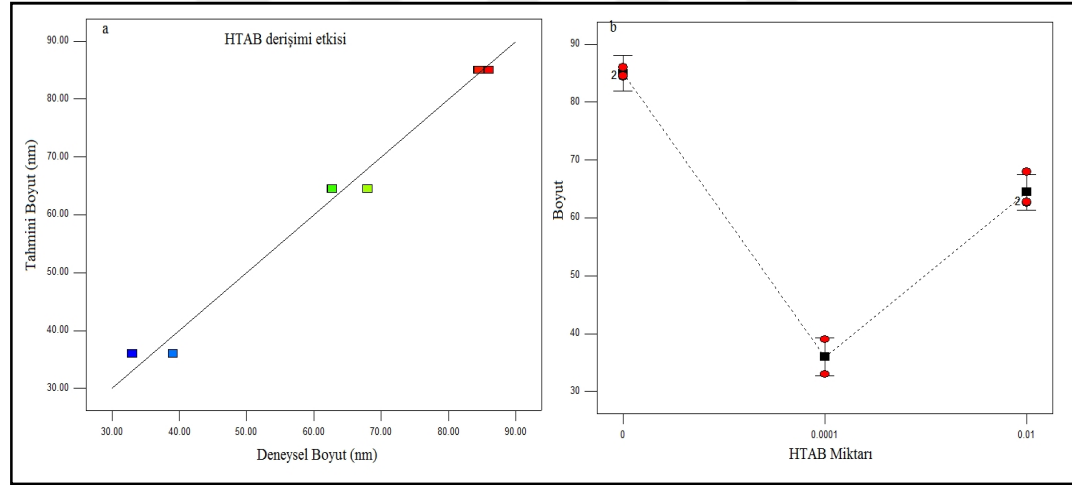
Allabaksh ve ark., (2010) SDDNP üretiminde HTAB'ın yüksek konsantrasyonlarda SDDNP'nin yüzey potansiyelini artırdı ı buna ba lı olarak da elektrostatik itme kuvvetinin azalarak parçacıkların agregasyona u radı ını ve +30 Mv zeta potansiyel altında ve nötr pH derecelerine yakın pH derecelerinde yüzeyin pozitif yüklenerek parçacıklar arasındaki çekimi artırdı ı bununda agregasyona neden olarak parçacık boyutunu artırdı ını belirlemi lerdir.

Farklı HTAB konsantrasyonunun tanecik boyutu üzerine etkisinin ANOVA istatistiksel modellemesi Çizelge 5' de gösterilmi tir. Tahmini ve deneysel boyut analizi ile HTAB miktarı ve boyut analizi ekil 10' da gösterilmi tir

**Çizelge 5.** Farklı HTAB konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesi.

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	2884,38	2	1442,19	188,23	<0,001 Uygun
A-HTAB Miktarı	2884,38	2	1442,19	188,23	<0,001
Kuramsal Hata	38,31	5	7,66		
Toplam	2922,69	7			

Farklı HTAB konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesine göre; modelin faktörüyel modele uygun oldu u belirlenmi tir. Modelin sinyal de eri 28,915 olarak bulunmu tur. Sinyal de eri 10' dan büyük oldu u için model uygundur.



**ekil 10.** Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve HTAB miktarı analizi.

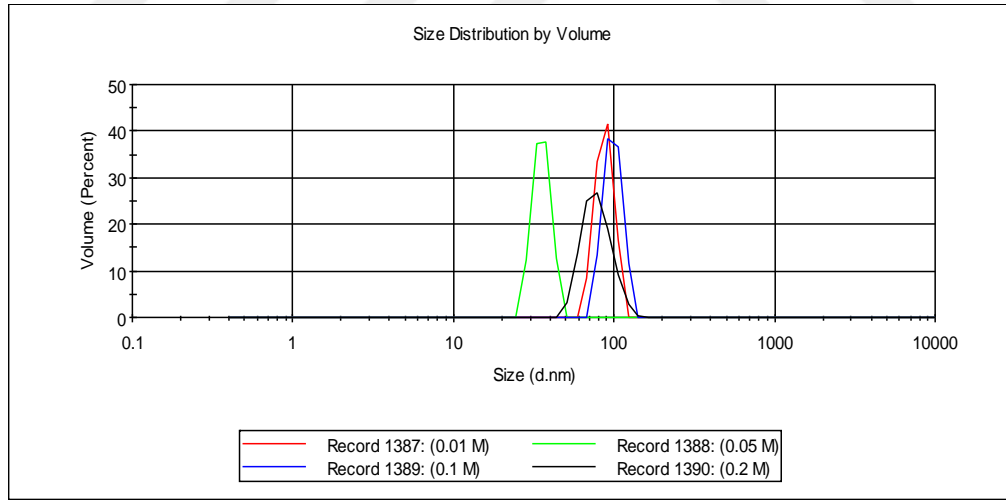
ekil 10' dan elde edilen bulgularda; tahmini ve deneysel boyut analiz verilerinin uyumlu oldu u ve da ılmadı ı görülmü tür. HTAB miktarı 0,0 M - 0,0001 M aralı ında tanecik boyutunun azaldı ı 0,0001 M üzerindeki konsantrasyonlarda ise tanecik boyutunun arttı ı görülmü tür

#### 4.1.2. Demir Konsantrasyonunun Etkisi ve RSM Analizi

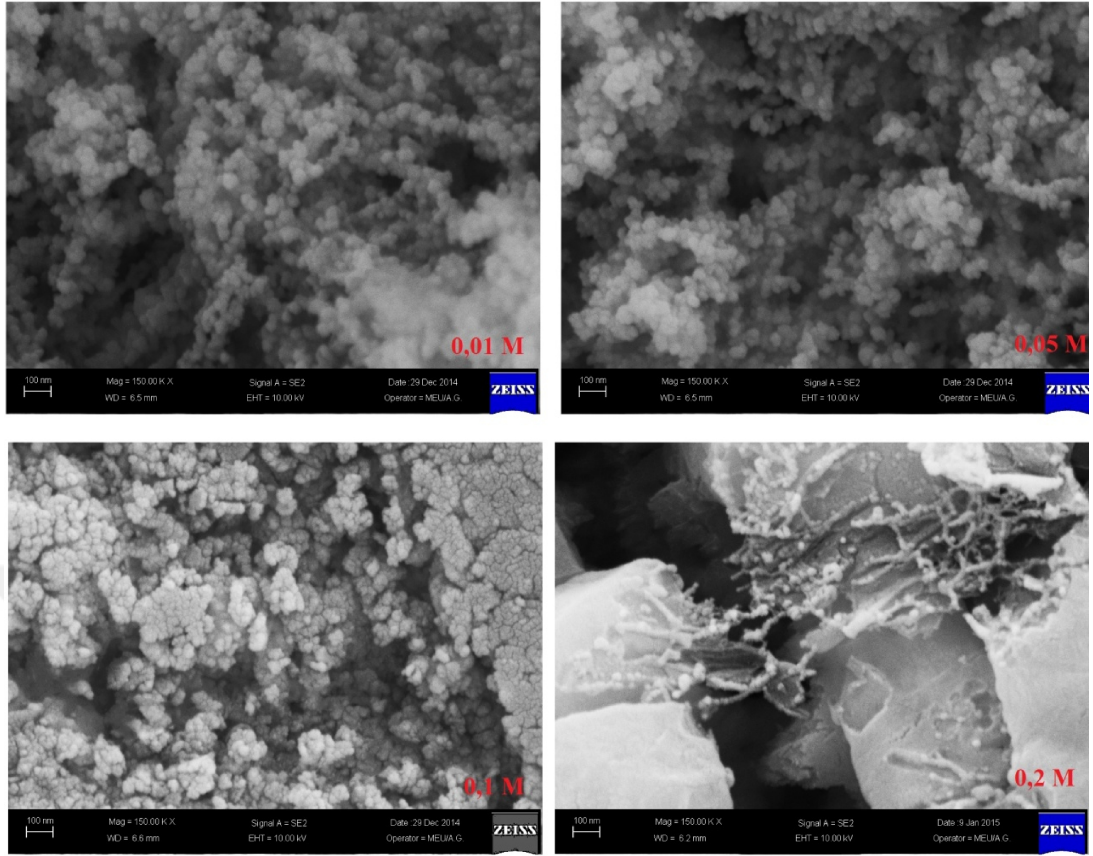
Demir konsantrasyonunun SDDNP üretimine etkisini ara tırmak amacıyla di er parametreler sabit tutulup (0,2 M NaBH<sub>4</sub>, 0,0001 M HTAB), farklı konsantrasyon aralıklarında (0,01 M - 0,20 M) demir(III) klorür çözeltisi kullanılarak sentez gerçekleştirilmiştir ve tane boyut dağılımı araştırılmıştır. Farklı demir konsantrasyonlarında sentezlenen SDDNP'nin tane boyut analizi sonucunda belirlenen partikül boyutları Çizelge 6'da partikül boyut dağılımı grafiği ekil 11'de ve SEM analizleri ekil 12'de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.** Farklı demir konsantrasyonunda sentezlenen SDDNP'nin partikül boyutları.

Konsantrasyon (M)	Tane çapı (d.nm)
0,01	88,11
0,05	18,17
0,10	72,5
0,20	84,96



**ekil 11.** Farklı demir deri iminde sentezlenen SDDNP'nin partikül boyut dağılımları



**ekil 12.** Farklı demir deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri

SDDNP sentezinin farklı demir deri imleri kullanılarak sentezlenmesi sonucu elde edilen veriler, partikül boyutunun önemli oranda de i tirdi ini göstermektedir. Demir konsantrasyonun belirli oranda artması tanecik boyutunda dü ü e neden olurken yüksek deri imlerde tane boyutunun arttı ı ve çok daha fazla arttırılması durumunda tanecik olu umunun azaldı ı görülmektedir.  $\text{NaBH}_4$  ve demir deri imlerinin e it olması durumunda tanecik olu umunun oldukça azaldı ı ve yapıda bozulmalar oldu u saptanmı tır.

Sun ve ark., (2007), yaptı ı çalı mada PV3A( Polivinilasetat) yüzey aktif maddesi ile sentezledikleri SDDNP'nin demir konsantrasyonun sodyum bor hidrür konsantrasyonuna oranının (1:2) olması gerekti ini belirtmi ler. Ayrıca bu oranın e it olması durumunda taneciklerin agregasyona daha yatkın hale geldi ini belirtmi ler.

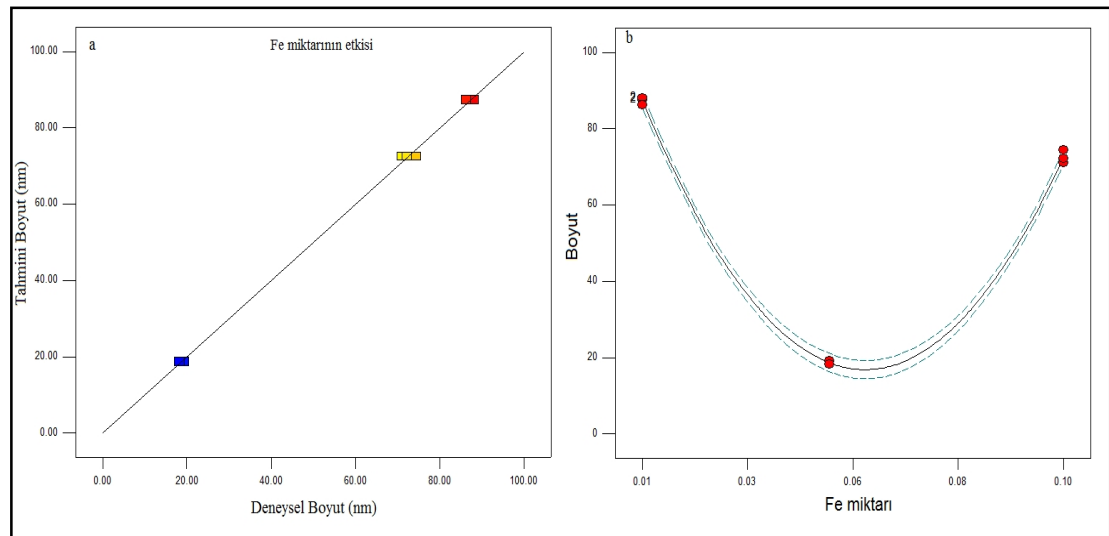
Ghafari ve ark., (2010) Arseni i gidermek için SDDNP sentezlemi ler ve demir miktarının sentezde borhidrür miktarından daha az olacak ekilde belirlemi lerdir. Demir konsantrasyonunun farklıla tırılmasının tanecik boyutu üzerinde oldukça önemli bir etkisinin oldu unu belirtmi lerdir.

Farklı demir konsantrasyonunun tanecik boyutu üzerine etkisinin ANOVA istatistiksel modellemesi Çizelge 7' de gösterilmi tir. Tahmini ve deneysel boyut analizi ile demir miktarı ve boyut analiz ekil 13' de gösterilmi tir.

**Çizelge 7.** Farklı demir konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesi

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	5955,56	2	2977,78	1758,60	<0,001 Uygun
A-Fe mik.	329,75	1	329,75	194,74	<0,001
Kuramsal Hata	8,47	5	1,69		
Toplam	5964,02	7			

Farklı demir konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesine göre modelin Kuadratik modele uygun oldu u bulunmu tur. Ayrıca modelin sinyal de eri 86,158 bulunmu tur. Sinyal de eri 10' dan büyük oldu u için model uygundur.



**ekil 13.** Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve demir miktarı analizi

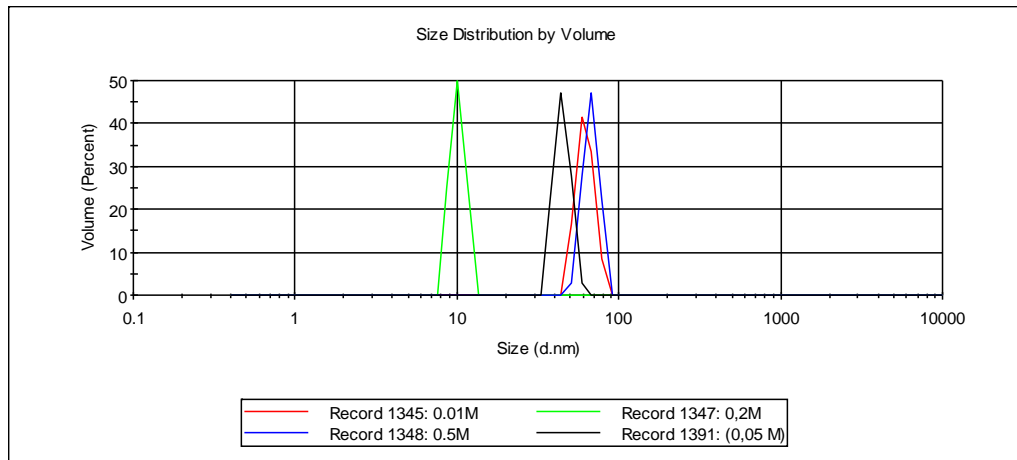
ekil 13' den elde edilen bulgularda; deneysel veri ve tahmini verilerin uyum içinde oldu u görülmü tür. Her iki veri de birbirine yakın ve da ılım yapmamı tır. Demir miktarı'nın 0,01-0,06 M arasında tutulması SDDNP' nin boyutunu dü ürdü ü 0,06 M üzerine çıkıldı ında SDDNP boyutunda artı görülmü tür.

#### 4.1.3. Sodyum Bor Hidrür Konsantrasyonunun Etkisi ve RSM Analizi

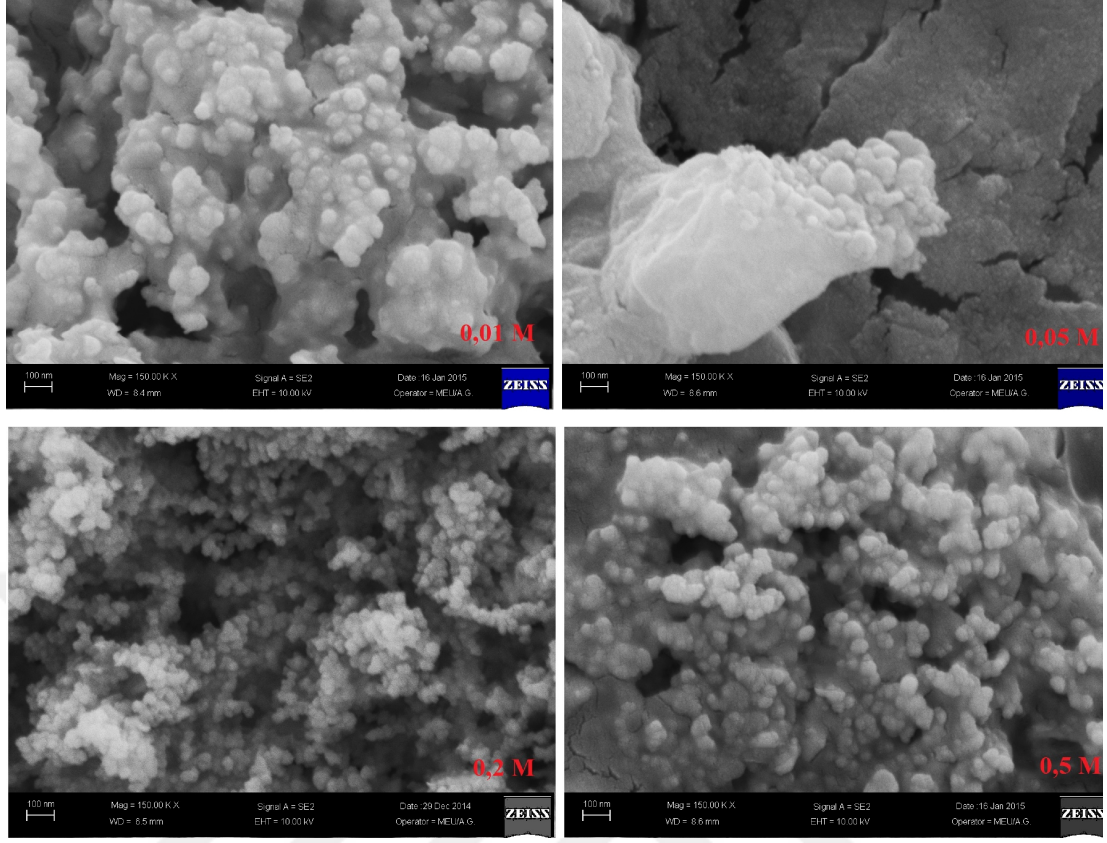
Farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla demir ve HTAB konsantrasyonları sırasıyla 0,01 M ve 0,0001 M' da sabit tutulup bor hidrür konsantrasyonu(0,01 M- 0,50 M) aralı ında de i tirilerek SDDNP üretimi gerçekleştirilmi tir. Farklı sodyum bor hidrür deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin tane boyut analizi sonucunda belirlenen partikül boyutları Çizelge 8'de, partikül boyut da ılımı ekil 14'de ve SEM görüntüleri ekil 15'de verilmi tir.

**Çizelge 8.** Farklı sodyum bor hidrür deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları da ılımı

Konsantrasyon (M)	Tane çapı (d.nm)
0,01	62,79
0,05	44,90
0,20	10,10
0,50	55,5



**ekil 14.** Farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonunun partikül boyut da ılımları



**ekil 15.** Farklı sodyum bor hidrür deri iminde sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri

SEM görüntüleri ve tane boyutu ve boyut dağılım sonuçları incelendiğinde sodyum bor hidrür konsantrasyonunun SDDNP sentezinde önemli bir parametre olduğu görülmektedir.  $\text{NaBH}_4$ 'ün konsantrasyonunun  $\text{FeCl}_3$  deri iminden (0,05M) daha düşük veya eşit olması, SDDNP tanecik çapının büyümesine ve taneciklerin birbirine yapışmasını artırdığı belirlenmiştir. Diğer taraftan  $\text{NaBH}_4$ 'ün konsantrasyonunun  $\text{FeCl}_3$ 'e göre az olmasından dolayı tanecik oluşumu da azalmıştır. Bor hidrür konsantrasyonunun artmasının tanecik boyutuna olumlu etkilese de belirli bir oranda üstüne çıkması tanecik oluşumunu azaltmaktadır.

Jamei ve ark., (2014),  $\text{NaBH}_4$ 'ün SDDNP sentezindeki etkisini incelemişler ve 1:2, 1:4, 1:8 oranlarında ( $\text{NaBH}_4 : \text{FeCl}_3$ ) kullanarak ürettikleri SDDNP'lar için yaptıkları karakterizasyon çalışmaları sonucunda  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunun  $\text{FeCl}_3$  deri iminden az olması durumunda tanecik oluşumunun az olduğu ve taneciklerin

birbirine daha kolay yapı tı nı bunu önlemek için ise ek olarak 500 W-1000 W ultrasonik banyonun gücünden yararlandıklarını ve NaBH<sub>4</sub> 'ün az oldu u deri imde ultrasonik ile taneyi kırmanın bile oldukça zor oldu unu bildirmi lerdir.

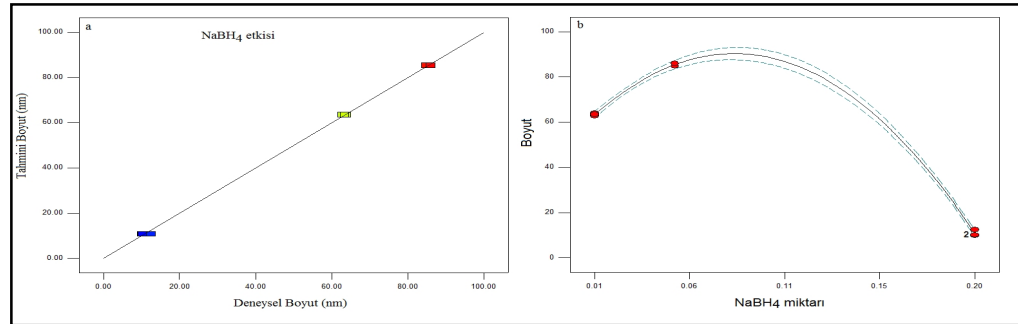
Efecan ve ark., (2009) SDDNP üretiminde NaBH<sub>4</sub> 'ün sisteme girdi i andaki ortamda bulunan dü ük miktardaki oksijenle tepkimeye girerek demir oksit bile enleri olu turdu u ve bu demir oksit bile enlerinin sıfır de erlikli demir' e göre daha amorf yapıda olmasının tanecik boyutuna olumsuz etkiledi ini bildirmi lerdir.

Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun tanecik boyutu üzerine etkisinin ANOVA istatistiksel modellemesi Çizelge 9'da gösterilmi tir. Tahmini ve deneysel boyut analizi ile NaBH<sub>4</sub> miktarı ve boyut analizi ekil 16'da gösterilmi tir.

**Çizelge 9.** Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun Anova istatistiksel modellemesi

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	7649,48	2	608,24	3608,24	<0,001 Uygun
A-NaBH <sub>4</sub>	4150,14	1	4150,14	3915,23	<0,001
Kuramsal Hata	5,30	5	1,06		
Toplam	7654,78	7			

Farklı NaBH<sub>4</sub> deri iminin Anova istatistiksel modellemesine göre; modelin Kuadratik modele uydu u belirlenmi tir. Modelin sinyalinin 118,323 olarak bulunmu tur. Sinyal de eri 10'dan büyük oldu u için model uygundur.



**ekil 16.** Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve NaBH<sub>4</sub> miktarı analizi



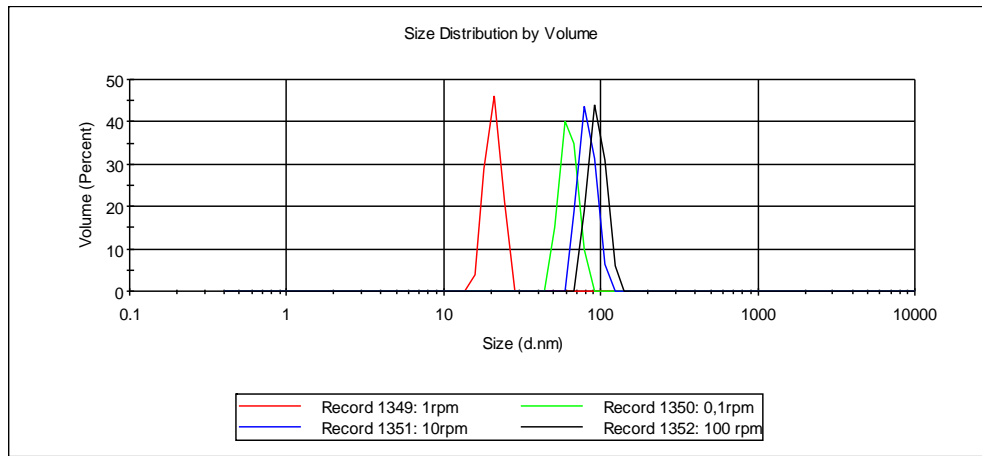
ekil 16' dan elde edilen bulgularda; tahmini ve deneysel boyut analiz verilerinin uyumlu oldu u ve da ıladı ı görülmü tür. 0,01 M - 0,11 M  $\text{NaBH}_4$  deri iminde tanecik boyutunun arttı ı ve 0,15 M - 0,2 M arasında tanecik boyutunun 20 nm altına indi i belirlenmi tir.

#### 4.1.4. $\text{NaBH}_4$ Ekleme Hızının Etkisi ve RSM Analizi

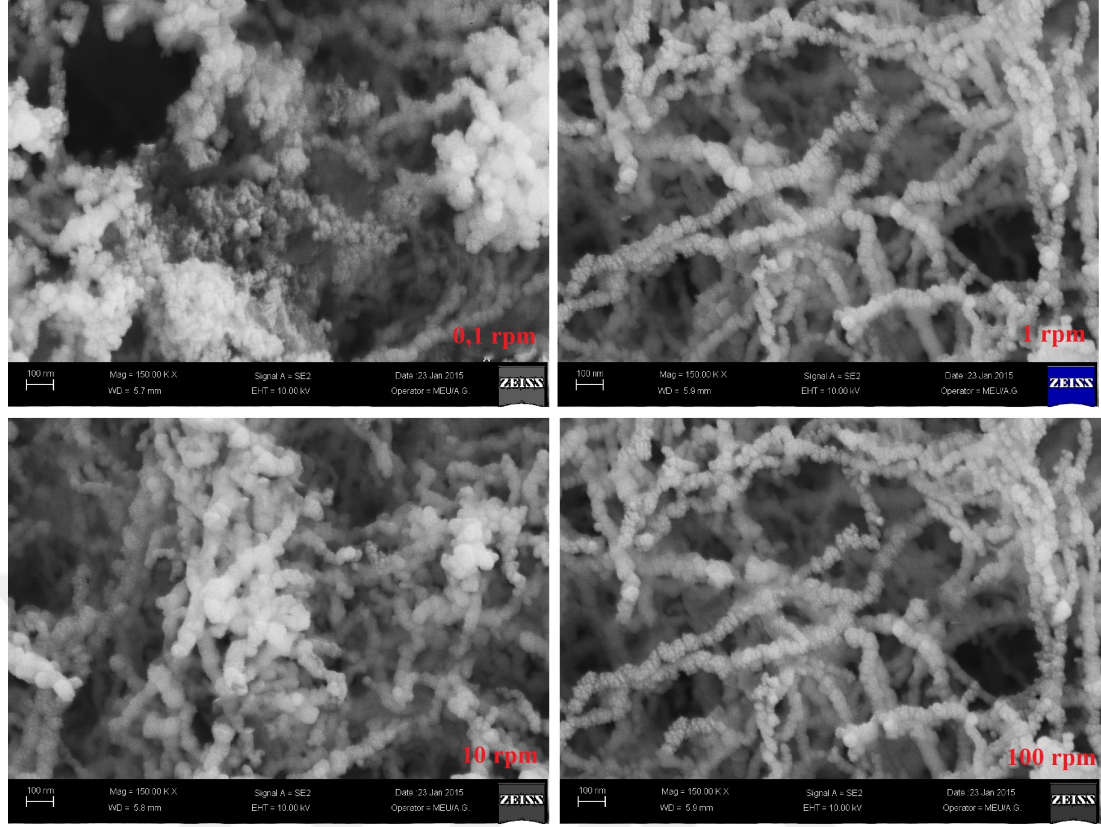
$\text{NaBH}_4$  ekleme hızının etkisini belirlemek için akı hızının dijital olarak kontrol edilebildi i bir peristaltik pompa kullanılmı tür. Di er de i kenler sabit tutularak 0,10-100 rpm ekleme hızı aralı nda sodyum bor hidrür çözeltisi demir stabilizer kompleks çözeltisi üzerine kontrollü olarak eklenerek SDDNP üretimi sa lanmı tür. Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenerek elde edilen SDDNP örneklerinin partikül boyutları Çizelge 10' da, partikül boyut da ılımları ekil 17' de ve SEM görüntüleri ekil 18' de gösterilmi tir.

**Çizelge 10.** Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları

Aktarım hızı (rpm)	Tane çapı (d.nm)
0,1	63,45
1,0	20,74
10	83,08
100	95,60



**ekil 17.** Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları da ılımlı



**ekil 18.** Farklı sodyum bor hidrür ekleme hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri

Farklı  $\text{NaBH}_4$  ekleme hızının SDDNP tanecik çapına etki etti i belirlenmi tir. Buna göre çok dü ük devirde peristaltik pompa iletiminin SDDNP'ın boyutunu nano boyutlarda sa lasa da numenin agregasyon e ilimi gösterdi i ve bu nedenle tane çapının büyük oldu u, bunun yanında dü ük devirlerdeki peristaltik pompa iletiminde, yüksek karı tırma hızları uygulanmadıkça numenin etkili bir biçimde karı madı ı ve bu durumun da tane oluşumunu etkiledi i söylenebilmektedir. Bu nedenle çok yüksek devirlerdeki sodyum bor hidrür ilavesinin tanelerin biraraya gelme e ilimi arttı ndan numune boyutunun artmasına neden oldu u belirlenmi tir. Yüksek hızda sodyum bor hidrür aktarımlarında karı tırma hızında yüksek devirlerde olması reaktanların daha iyi karı ması ve tane oluşumunun daha iyi gerçekleşmesini sa layacaktır.

Pek çok ara tırmacı SDNNP sentezinde  $\text{NaBH}_4$  ilavesi için büret kullanmı lardır. Büret ile  $\text{NaBH}_4$  ün ekleme hızıyla ilgili etkili bir yorum

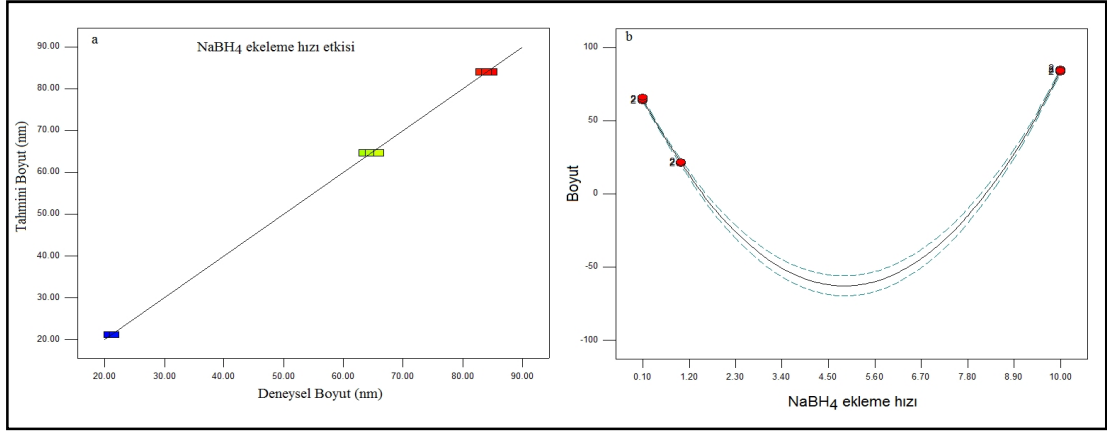
yapılamaması ve özellikle daha yüksek deri imlerdeki çalı malarda büret ucunun tıkanması gibi problemler sistemi olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple çalı mada peristaltik pompa kullanılmı ve NaBH<sub>4</sub> akı ı dijital bir gösterge aracılı ıyla kontrol edilmi tir. Literatürde büret kullanılarak yapılan bir çalı mada Rahmani ve ark. (2011), SDDNP üretimi için bor hidrür indirgeme metodundan yararlanmı lar ve büret aracılı ıyla sisteme NaBH<sub>4</sub> akı ı sa lamı lardır. Ürettikleri numunenin oldukça polidispers oldu unu ve tek bir SEM görüntüsünde 10 -100 nm aralı nda birçok SDDNP taneci inin oldu unu belirtmi lerdir.

Farklı NaBH<sub>4</sub> ekleme hızının tanecik boyutu üzerine etkisinin ANOVA istatistiksel modellemesi Çizelge 11’ de gösterilmi tir. Tahmini ve deneysel boyut analizi ile NaBH<sub>4</sub> ekleme hızı ve boyut analizi ekil 19’ da gösterilmi tir.

**Çizelge 11.** Farklı NaBH<sub>4</sub> Ekleme Hızının Anova statiksel Modellemesi

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	4803	2	2401,5	2110,28	<0,001 Uygun
A-NaBH <sub>4</sub> Ekleme Hızı	561,63	1	561,63	493,53	<0,001
Kuramsal Hata	5,69	5			
Toplam		7			

Farklı NaBH<sub>4</sub> ekleme hızının Anova istatiksel modellemesine göre modelin Kuadratik modele uydu u belirlenmi tir. Modelin sinyali 96,210 olarak bulunmu tur. Sinyal de eri 10’ dan büyük oldu u için model uygundur.



**ekil 19.** Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve NaBH4 ekleme hızı analizi

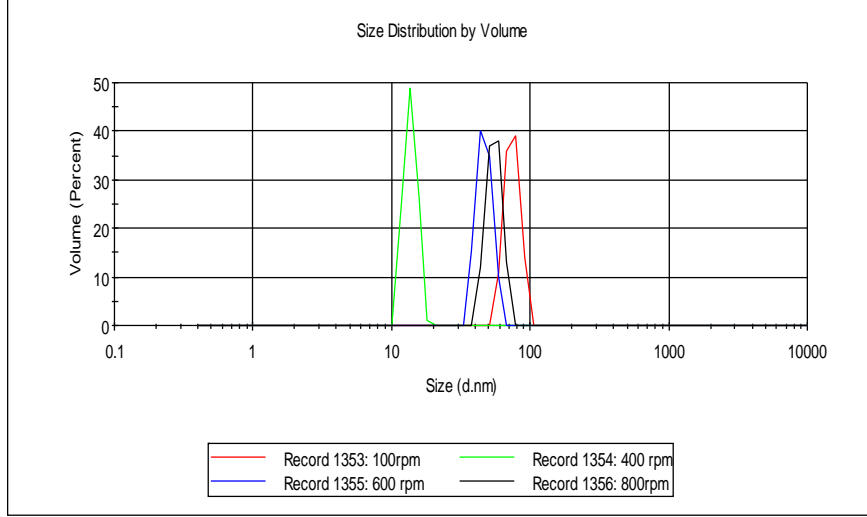
ekil 19’ dan elde edilen bulgularda; 0.10 - 4.5 rpm arasındaki hızlarda tanecik boyutunun azaldı ı, 4.5 rpm ve üzerindeki ekleme hızlarında tanecik boyutunun arttı ı belirlenmi tir.

#### 4.1.5. Karı tırma Hızının Etkisi ve RSM Analizi

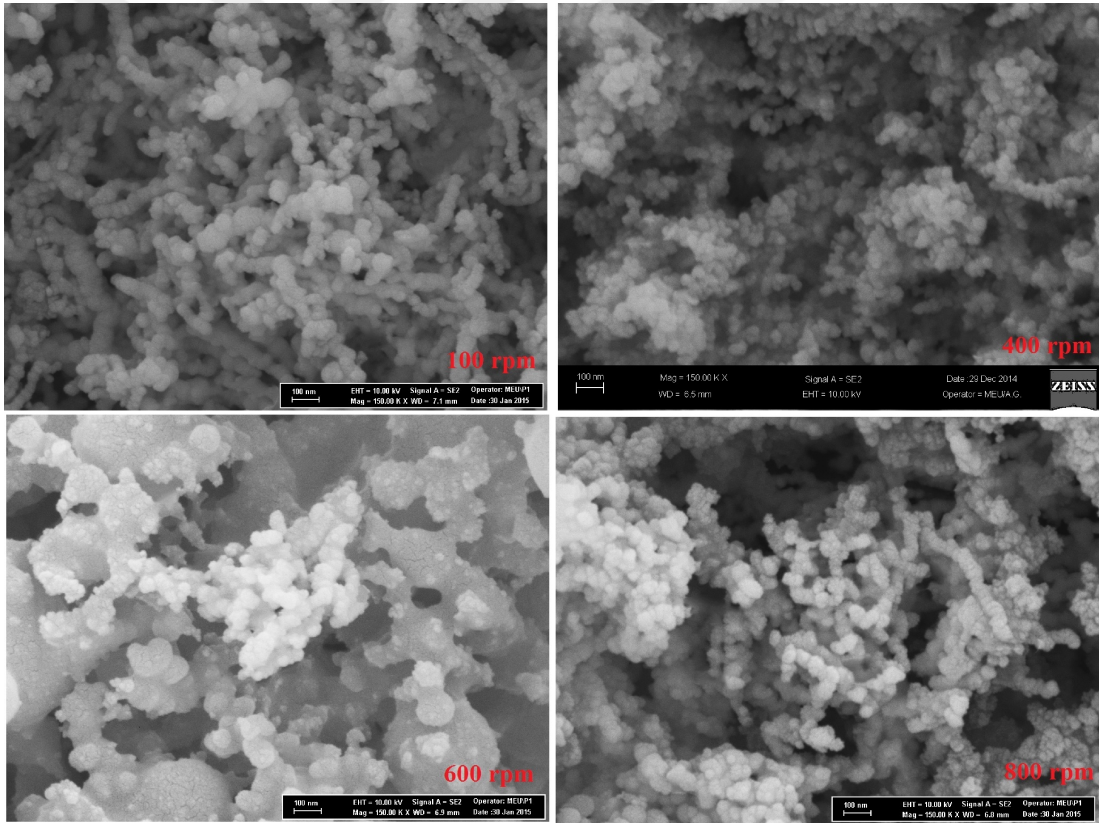
Karı tırma hızının SDDNP tanecik çapına etkisini ara tırmak için di er parametreler sabit tutulup farklı karı tırma hızlarında (100- 800rpm) deneyler gerçekleştirilmi tir. Çizelge 12’de farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP’nin partikül boyutları, ekil 20’de farklı karı tırma hızları için partikül boyut dağılımı ve ekil 21’de farklı karı tırma hızları için SEM görüntüleri verilmi tir.

**Çizelge 12.** Farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP’nin partikül boyut dağılımları

Karı tırma hızı (rpm)	Tanecik çapı (d.nm)
100	75,11
400	13,69
600	47,24
800	55,79



**ekil 20.** Farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılımı



**ekil 21.** Farklı karı tırma hızıyla sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri

Farklı karı tırma hızlarıyla sentezlenen SDDNP örnekleri tane çapları bakımından kıyaslandı ında çok dü ük ve çok yüksek hızlarda tanecik boyutunun

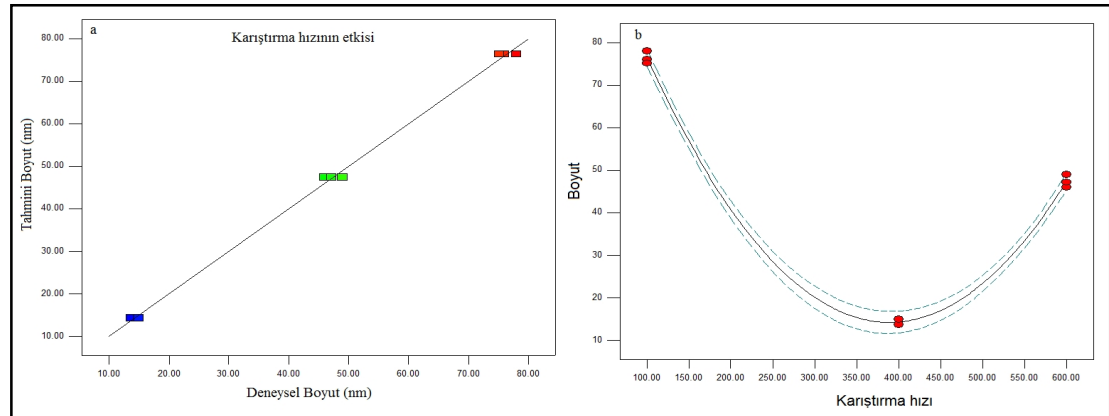
yüksek oldu u saptanmı tır. Di er hızlarla kar ıla tırıldı nda optimum 400 rpm hızında en küçük tanecik elde edilmi tir. Di er taraftan yüksek karı tırma hızlarına çıkıldı nda bile SDDNP nano boyuttan yukarıya çıkmamaktadır. Fakat hızın optimum ko ul olan 400 rpm'den 600 rpm'e çıkartıldı nda, SDDNP'in alt kısımlarında taneciklerin agregasyon e ilimi gösterdi i ve taneciklerin daha iri olu maya meyilli oldu u gözlemlenmi tir.

Farklı karı tırma hızının tanecik boyutu üzerine etkisinin ANOVA istatistiksel modellemesi Çizelge 13' de gösterilmi tir. Tahmini ve deneysel boyut analizi ile karı tırma hızı ve boyut analizi ekil 22' de gösterilmi tir.

**Çizelge 13.** Farklı karı tırma hızının Anova istatiks el modellemesi

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	4647,73	2	2323,86	1184,24	<0,001 Uygun
A-Karı tırma Hızı	1258,60	1	1258,60	1258,60	<0,001
Kuramsal Hata	9,81	5	1,96		
Toplam	4657,54	7			

Farklı karı tırma hızının Anova istatiks el modellemesine göre, modelin Kuadratik modele uydu u belirlenmi tir. Modelin sinyali 72,295 olarak bulunmu tur. Sinyal de eri 10' dan büyük oldu u için model uygundur.



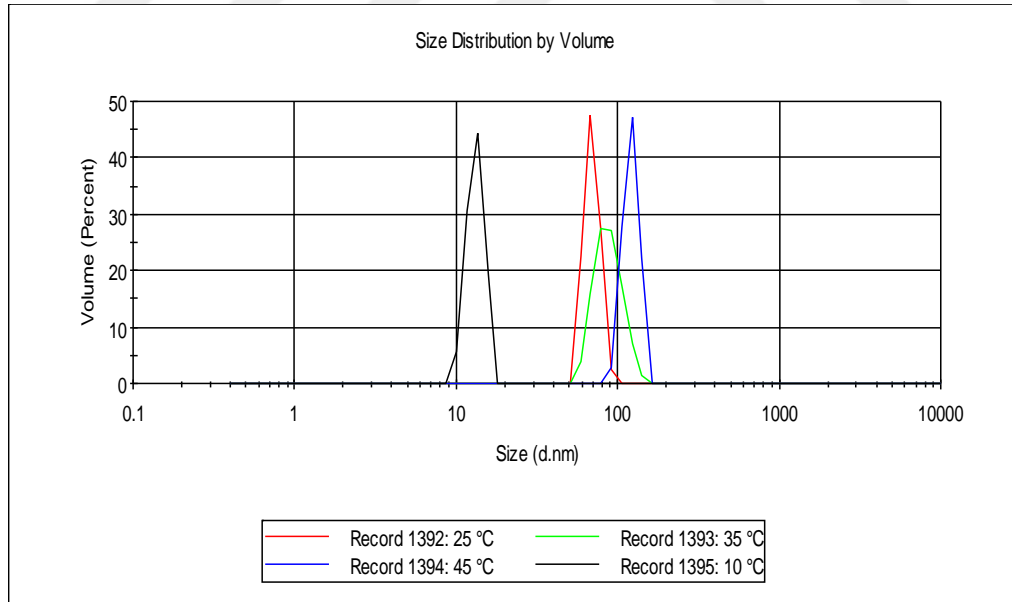
**ekil 22.** Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve karı tırma hızı analizi

#### 4.1.6. Sıcaklı ın Etkisi ve RSM Analizi

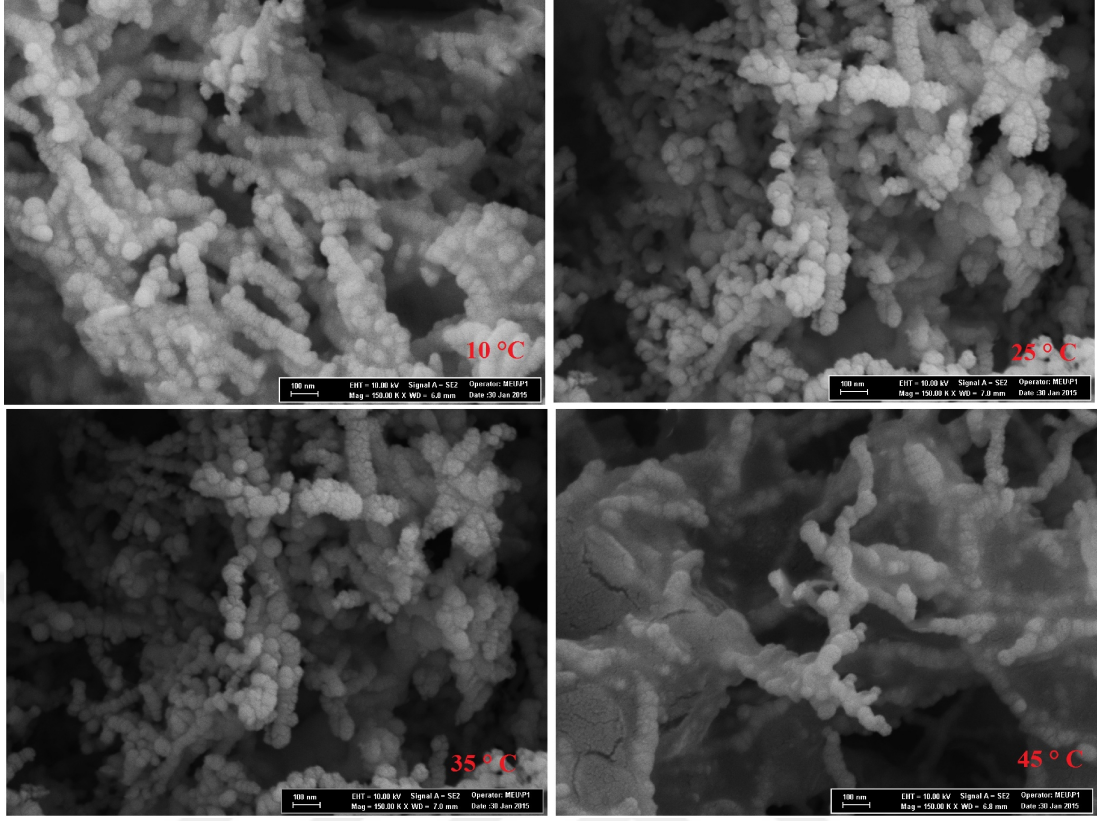
Sıcaklı ın SDDNP tane boyutu üzerine etkisini ara tırmak için di er parametreler sabit tutularak farklı sıcaklık aralıklarında (10-45°C) SDDNP örnekleri sentezlenmi tir. Çizelge 14'de farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları, ekil 23'de farklı sıcaklık için partikül boyut da ılımı, ekil 24'de farklı sıcaklık için SEM görüntüleri verilmi tir.

**Çizelge 14.** Farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyutları

Sıcaklık (°C)	Tane çapı (d.nm)
10	13,25
25	69,56
35	93,41
45	120,8



**ekil 23.** Farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin partikül boyut da ılımı



**ekil 24.** Farklı sıcaklıklarda sentezlenmi SDDNP'nin SEM görüntüleri

Farklı sıcaklık de erlerinin SDDNP tanecik çapına oldukça büyük bir etkisi olmu tur. Sodyum bor hidrür demir-stabilizer kompleksi üzerine kontrollü olarak aktarıldı nda yava yava tane olu umu gözlenir ve bu olu um gözlendi inde sıcaklık yakla ık 10°C'dir ve sentez süresince bu sıcaklık sabit kalır. Bu deney sıcaklı nda (10°C), tanecik çapının daha küçük oldu u ve sıcaklık arttıkça do ru orantılı bir ekilde tane boyutunda arttı ı bulunmu tur. Bu sonuçlara göre sentezin egzotermik bir süreçte gerçekleşti i ve sıcaklık de erlerinin yükselmesi ile tane çapının arttı ı ve agregasyon e iliminin yükseldi i söylenebilir. Bu çalı mada en yüksek sıcaklık de eri olarak çalı ılan 45°C için elde edilen SEM görüntülerine baktı mızda tanecikli yapının yerini tek parça bir görüntüye bıraktı ı ve agregasyonun çok fazla oldu unu göstermektedir.



Hwang ve ark. (2013), yüksek sıcaklıklarda SDDNP sentezinin tanecik çapının nano aralıktan uzakla tını ve 200 nm boyutlara kadar çıktığını bildirmi lerdir.

Arvaniti ve ark. (2014), Mg destekli SDDNP üretiminde sıcaklı ın önemli bir parametre oldu unu ve sıcaklık artı ının SDDNP yapısında de i melere neden oldu unu ve yüksek sıcaklıkta üretilmi olan SDDNP'ların metal gideriminde dü ük bir giderim performansı verdi ini bildirmi lerdir.

Almeelbi ve Bezbaruah (2012), yüksek sıcaklı ın 60 °C SDDNP üretiminde malzemenin boyutunu artırdı ı bununla birlikte yüksek sıcaklı ın malzeme yüzey alanını daralttı ı ve fosfat gideriminde performansı dü ürdü ünü, oda sıcaklı ında (22°C±2°C) üretilen SDDNP'nin yüksek sıcaklıktaki SDDNP'ya göre daha geni yüzey alanına ve daha ba arılı fosfat giderim performansına sahip oldu unu bildirmi lerdir.

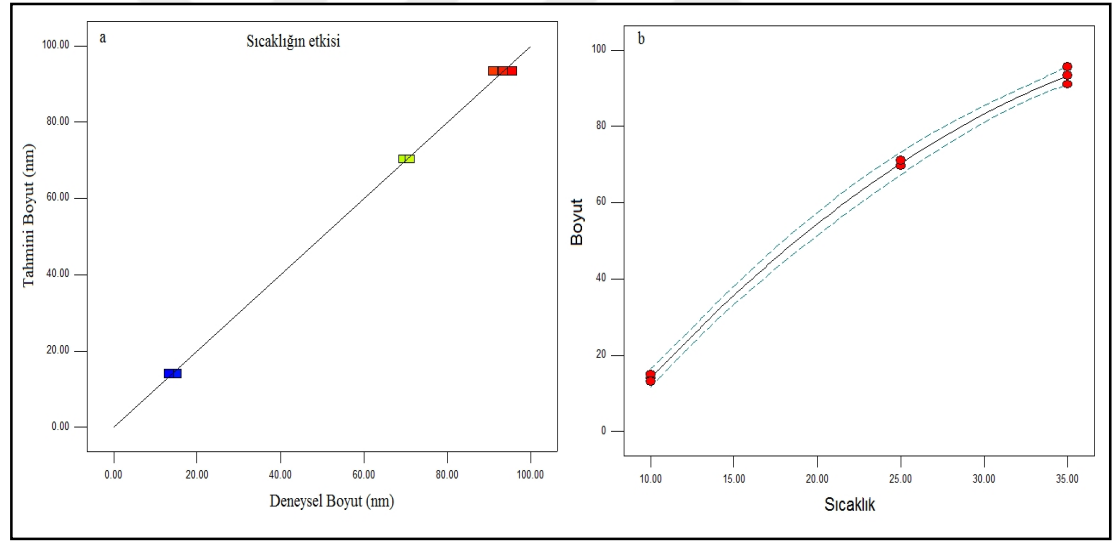
Fan ve ark. (2009), SDDNP üretiminde en önemli parametre olarak sıcaklı ın önemine dikkat çekmi ler ve yüksek sıcaklıkta üretilen SDDNP'ın renk gideriminin dü tü ünü fakat 20°C'deki SDDNP numunesinin ise Metilen Orange boyası için 60 dakikalık bir zaman diliminde oldukça ba arılı bir giderim performansı göstermi tir.

Farklı sıcaklı ın tanecik boyutu üzerine etkisinin ANOVA istatistiksel modellemesi Çizelge 15' de gösterilmi tir. Tahmini ve deneysel boyut analizi ile sıcaklık ve boyut analizi ekil 25' de gösterilmi tir.

**Çizelge 15.** Farklı sıcaklı ın Anova istatikselsel modellemesi

Kaynak	Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	9838,15	2	4919,07	1864,23	<0,001 Uygun
A-Sıcaklık	9424,81	1	9424,81	3571,81	<0,001
Kuramsal Hata	13,19	5	111,72		
Toplam	9851,34	7	2,64		

Farklı sıcaklı ın Anova istatikselsel modellemesine göre, modelin Kuadratik modele uydu u belirlenmi tir. Modelin sinyali 79,686 olarak bulunmu tur. Sinyal de eri 10' dan büyük oldu u için model uygundur.



**ekil 25.** Tahmini deneysel boyut analizi ile boyut ve karı tırma hızı analizi

ekil 25' den elde edilen bulgularda; tahmini boyut ve deneysel boyutun birbirini içinde uyumlu oldu u ve da ılım göstermedi i görülmü tür. 0-10°C arasında tanecik boyutu 20 nm altında iken 15-25 °C arasında 60 nm üstüne ve 35 °C ve üzerinde 100 nm ye yakla tı ı görülmü tür.

#### 4.2. Optimum Ko ullarda SDDNP Üretimi ve Karakterizasyonu

SDDNP üretim parametreleri kendi içinde de erlendirilerek en küçük tane boyutunun elde edildi i ko ullar optimum üretim ko ulları olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum ko ullar Çizelge 16 'da verilmiştir.

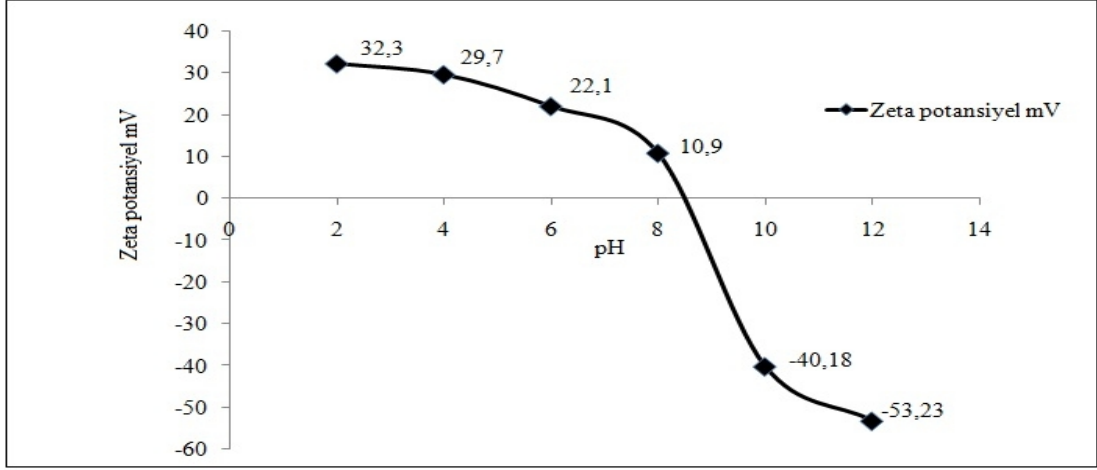
**Çizelge 16.** SDDNP optimum üretim ko ulları

FeCl <sub>3</sub> Konsantrasyonu (M)	NaBH <sub>4</sub> Konsantrasyonu (M)	HTAB Konsantrasyonu (M)	Ekleme Hızı (rpm)	Karıştırma Hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	pH
0,05	0,2	0,001	1	400	10	6,85

Belirlenen optimum ko ullar minimum tanecik çapı baz alınarak belirlenmiştir. pH olarak sistemin kendi pH'ı 6,85 alınmıştır. Optimum sıcaklık, olarak minimum tane boyutunun elde edildi i sistemin kendi sıcaklığı olan 10°C'dir. Bu ko ullara göre FeCl<sub>3</sub> / NaBH<sub>4</sub> hacimsel oranı 1:1 (V/V) olarak sentezlenip karakterizasyon yapıp adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Sentezlenen optimum SDDNP için zoelektrik nokta, SEM-EDX, XRD, XRF, FT-IR ve Tane boyut ölçümü ve boyut dağılımı belirlenmiştir.

##### 4.2.1. SDDNP'in zoelektrik Noktasının Belirlenmesi

SDDNP'in izoelektrik noktası Malvern ZetaSizer cihazında Zeta potansiyel ölçülerek belirlenmiştir. Bu amaçla, farklı pH de erlerinde hazırlanan SDDNP süspansiyonlarının zeta potansiyeli de erleri ölçülerek, pH'ya karşı zeta potansiyel de erleri grafi e geçirilmiştir ve elde edilen grafik ekil 26'da verilmiştir. ekil 26'dan görüldü ü gibi, elde edilen e rinin x eksenini kesti i nokta adsorbentin izoelektrik noktasıdır. Buna göre, SDDNP için bu de er 8,5 olarak saptanmıştır.

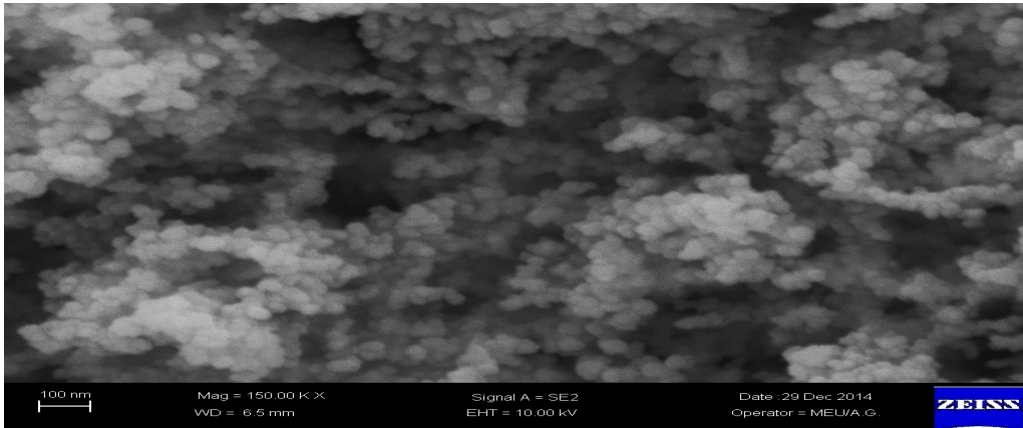


**ekil 26.** SDDNP izoelektrik noktası

Sun ve ark. (2007), SDDNP izoelektrik noktasını yaklaşık pH 8,3'de, Sirk ve ark. (2009) pH 8,3'de, Efecan ve ark. (2009), pH 8,2' de, Üzümlü ve ark. (2008), pH 8,2' de , Arabi ve ark. (2013) pH 8,5'de, Chrysochoou ve ark. (2012) ye il çay ekstraktıyla destekleri SDDNP'nin izoelektrik noktasını pH8,0 - pH 8,5 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Literatürde rastlanan tek farklı sonuç Chen ve ark. (2011)'nin polivinilpirolidon(PVP) ile modifiye edilmiş SDDNP'da izoelektrik noktayı pH 7,2'de bulmuşlardır.

#### 4.2.2. SEM Analizi

Optimum şartlarda üretilen SDDNP için SEM görüntüsü ekil 27'de , EDX analizi Çizelge 18'de ve EDX spektrumu ekil 28'de gösterilmiştir.



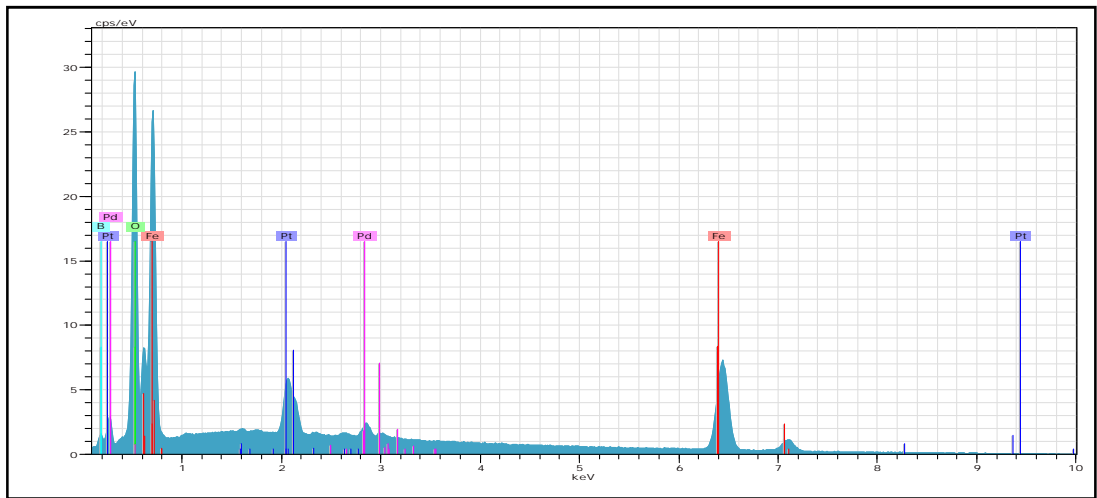
**ekil 27.** Optimum şartlarda üretilen SDDNP

SEM görüntüleri incelendi inde optimum artlarda üretilen SDDNP'nin 10-40 nm arasında bir tanecik çapına sahip oldu u belirlenmi tir. Tanecik yapısının küresel ve tanecikler arası agregasyonun oldukça az oldu u görülmü tür.

Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin EDX analizinde a ırlıkça %72,02 demir elementi oldu u görülmü tür. Bunun yanında SDDNP %13,06 oranında oksijen elementi oldu u belirlenmi tir. Oksijen elementinin kütlece bu kadar az olmasının nedeninin SDDNP 'nin nitrojen atmosferindeki saklama ko ullarının oldukça iyi oldu unu göstermi tir. Bunun yanında ölçüm esnasında SEM'e numunenin açık bir ekilde verilmesi ve nitrojen atmosferinin bozulması oksijen elementinin kütlece varlı nı açıklamaktadır. Az oranda görülen bor miktarının da yıkama sonrası kalan bor oldu u dü ünülmektedir. SEM analizinde kullanılan platin ve palladyum kaplamalarından dolayı EDX analizinde platin ve palladyum elementine rastlanmı tır(Çizelge 17, ekil 28).

**Çizelge 17.** Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin EDX analizi

Element adı	% A ırlık
Fe	72,02
O	13,06
Pt	7,00
B	5,36
Pd	2,20



**ekil 28.** Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin EDX spektrumu

Literatürdeki analizlere bakıldığında, Krajangpan ve ark. (2007), üretti oldukları SDDNP için yaptıkları SEM analizinde parçacığın tane çapının 35nm olduğunu ve yaptıkları EDX analizinde a ırlıkça en yüksek elementin %84,16 ile Fe olduğunu %14,21 Oksijen içerdiğini bildirmişler. Aynı numuneden sıvı bir süspansiyon hazırlayıp ölçtüklerinde ise % 49,71 Fe ve %50,29 O elementi olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca SDDNP numunesinin çok hassas olduğunu ve oksijenle hızlı bir biçimde reaksiyona girebildiğini belirtmişlerdir.

Pek çok ara tırmacı SDDNP üretimi için borhidrür ile indirgeme yöntemini kullanarak farklı tane boyutları elde etmişlerdir; Singh ve ark.(2011), SEM analizinde tanecik çapını 28,4 nm

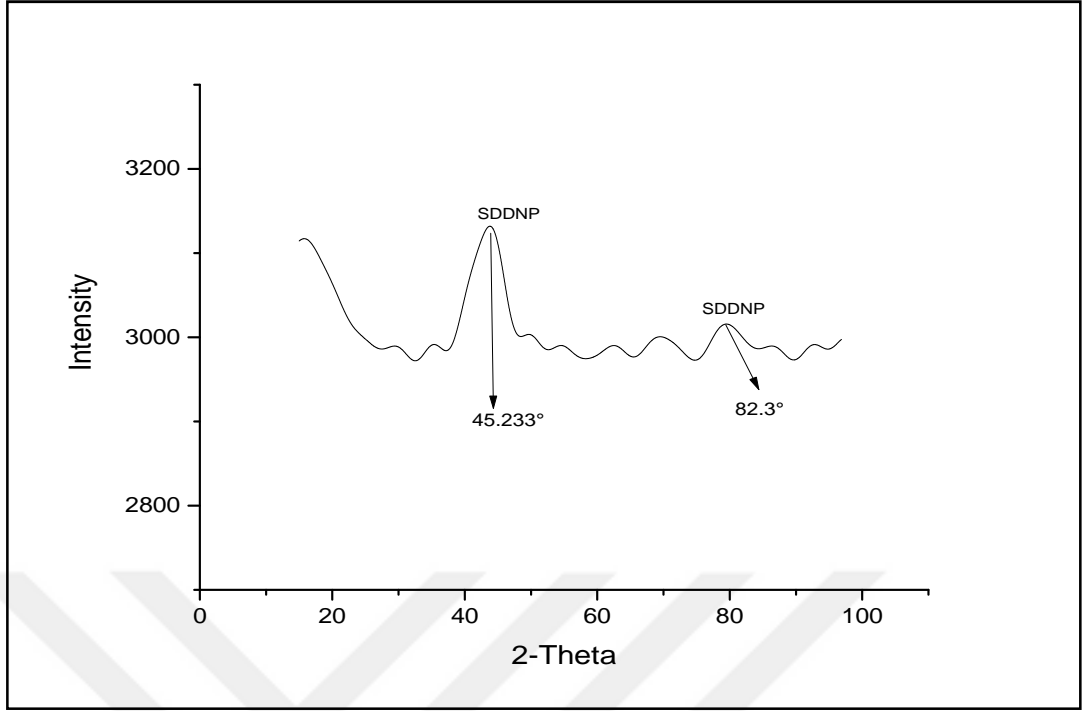
Sun ve ark. (2006) tanecik çapını yaptıkları SEM analizinde 60 nm

Efecan ve ark. (2009) tanecik çapını 10-60 nm arasında, Üzümlü ve ark. (2008) 20-80 nm arasında,

Goldstein ve Greenlee (2012), ise 15-60 nm arasında tanecik çapını belirlemişlerdir.

#### 4.2.3. XRD Analizi

Optimum koşullarda üretilen SDDNP için 1,54 kV'de  $2\theta$   $10^\circ$ – $100^\circ$  arası  $2^\circ$ /dk hızla XRD analizi yapılmıştır. XRD'de manyetik nanopartiküllerin ölçümü için monokromatör yerine XRD'nin programında bulunan XRF reduction modunda tarama gerçekleştirilmiş ve oluşan gürültüyü azaltabilmek ve numuneyi fazla X-Ray ışımasını düzmemesi için metal bir valf kullanılmıştır. SDDNP piklerini belirlemek için 01-071-6941 kodlu SDDNP ( $Fe^0$ ) pdf kartı seçilmiştir. XRD analizinin sonucu ekil 29'da gösterilmiştir.



**ekil 29.** Optimum ko ullarda üretilen SDDNP'ninXRD analizi

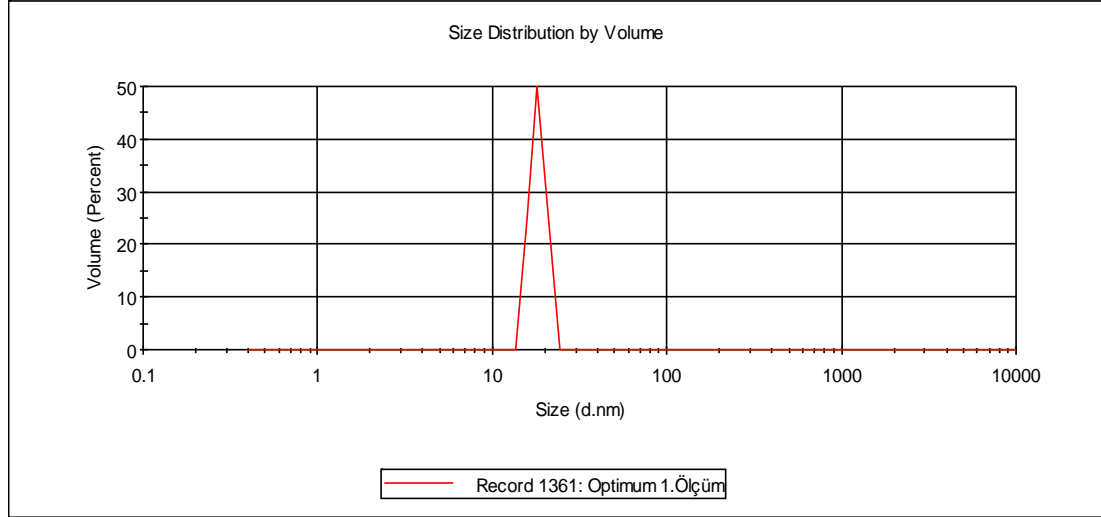
Optimum ko ullarda üretilen SDDNP için sıfır de erlikli nanopartiküle ait klasik 2-teta de erlerindeki piki olan; 45,233° ve 82,3°' de pikler gözlenmi demir oksite ait pikler gözlenmemi tir.

#### 4.2.4. Zeta Sizer Parçacık Boyut ve Parçacık Boyut Da ılım Analizi

Zeta Sizer parçacık boyut da ılımı ölçümü, optimum ko ullarda üretilen SDDNP için manual mod kullanarak yapılmı tır. Ölçüm de erleri Çizelge 18'de , Zeta Sizer grafi i ekil 30'da gösterilmemi tir.

**Çizelge 18.** Optimum artlarda üretilen SDDNP'ın zeta sizer de erleri

Ölçüm	Tanecik çapı (d.nm)
Optimum Ölçüm	18,17



**ekil 30.** Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin parçacık boyut dağılımı

Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin Zeta Sizer'da ölçülen parçacık boyutu incelendi inde ortalama boyutun 18,17 nm olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler SEM verileri ile birlikte değerlendirildi inde optimum artlarda üretilen SDDNP'nin ortalama tanecik çapı 10-40 nm aralığındadır.

Literatürdeki çalışmalarda Zhaou ve ark.(2015)  $\beta$ - zeolit destekli SDDNP üretimi ve zetasizer da parçacık boyutunu 20-40 nm arasında bulmuşlardır,

Schmid ve ark. (2014) NASA ile ortak yürütülen bir projede yer altı sularının arıtılması amacı için SDDNP üretimi yapmış ve Zeta Sizer'daki ölçümlerinde parçacık boyutunun 20-60 nm arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Yapılan çeşitli araştırmalarda SDDNP için çeşitli tane boyutları rapor edilmiştir; Zhang (2006), parçacıkların 60-100 nm arasında olduğunu, Rasheed ve ark (2011) parçacık boyutunun 50 nm olduğunu, Efecan ve ark (2009), parçacık boyutunun 10-60 nm olduğunu, Üzüm ve ark. (2008) parçacık boyutunu 20-80 nm arasında olduğunu, Goldstein ve Greenlee (2012), parçacık boyutunun 15-60 nm arasında olduğunu, Rahman ve ark (2014) parçacık boyutunu 20-110 nm arasında olduğunu, Poursaberi ve ark.(2012) parçacık boyutunun ortalama 80 nm olduğunu, Fan ve ark (2009) parçacık boyutunun 20-80 nm arasında olduğunu ve Keller ve ark. (2012) parçacık boyutunun 80-120 nm'dir.



#### 4.2.5. BET Yüzey Analizi

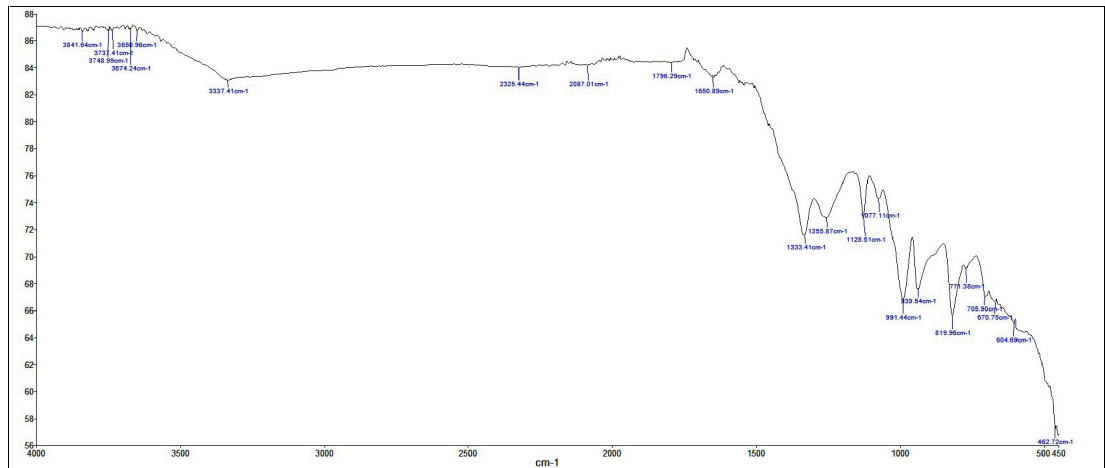
Sentezlenen SDDNP için yüzey alanı BET yüzey alanı ölçüm metoduna göre belirlenmiştir. Ölçümde SDDNP'nin tek nokta yüzey analizi yapılmıştır. Ayrıca numunenin mikro gözenekli tanecik uygunlu da belirlenmiştir. Tek noktalı yüzey alanı taramasında  $P/P_0$ 'ın 0,5-0,30 aralığındaki adsorpsiyon verileri taranarak elde edilmiştir.  $P/P_0$  değeri 0,30046082 olarak bulunmuştur. Belirtilen  $P/P_0$  değeri için SDDNP'nin yüzey alanı ise 7,7931 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Literatüre bakıldığında oldukça farklı BET değerleri bildirilmiştir. Thompson ve ark. (2010) 25 m<sup>2</sup>/g, Wang ve ark. (2009) 37 m<sup>2</sup>/g, Sirk ve ark. (2008) 5 m<sup>2</sup>/g olarak buldukları SDDNP'nin boyutunun literatüre göre düşük olmasının numunenin tam kuru olmamasına bağlıdır.

Liang ve ark (2014) 18 m<sup>2</sup>/g ve Giausiddin ve ark (2007) 14 m<sup>2</sup>/g olarak bulmuşlardır. Literatürdeki farkın; üretim yöntemi, kullanılan literatürde farklı yüzey aktif maddelerin kullanılması ve SDDNP'nin nemlenmesi ile agregasyona neden olabileceği düşünülmektedir..

#### 4.2.6. FT-IR Analizi

FT-IR analizi 0-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında taranarak yapılmıştır. Optimum koşullarda üretilen SDDNP için FT-IR analizi ekil 31'de gösterilmiştir.



ekil 31. Optimum koşullarda üretilen SDDNP için FT-IR analizi

FT-IR analizinde  $750\text{ cm}^{-1}$ 'de SDDNP piki bulunmu tur.  $1650\text{ cm}^{-1}$  C=C ,  $1333\text{ cm}^{-1}$  C-OH,  $1255\text{ cm}^{-1}$  de C=O ve  $1077\text{ cm}^{-1}$ de alkoksi (C-O) yapılarından sinyal alınmı tır.

Allabakh ve ark. (2010) FT-IR analizinde  $700\text{ cm}^{-1}$  ile  $1640\text{ cm}^{-1}$  arasında SDDNP pikleri elde etmi lerdir.

Jabeem ve ark. (2011) SDDNP için FTIR analizi yapmı lar ve  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H ba larına ait sinyal,  $1585\text{ cm}^{-1}$  de C=C ba larına ait sinyal,  $1250-1320\text{ cm}^{-1}$  de C-OH ba larına ait sinyal ve  $685-800\text{ cm}^{-1}$  aralı nda SDDNP'ye ait sinyal yakalamı lardır.

#### 4.2.7. XRF Analizi

Optimum artlarda üretilen SDDNP için XRF elementsel analiz sonuçları Çizelge 19'da sunulmu tur.

**Çizelge 19.** Optimum artlarda üretilen SDDNP'nin XRF analizi

Bile ik adı	Miktar (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,83
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,78
Na <sub>2</sub> O	8,79
SO <sub>3</sub>	0,2
SiO <sub>2</sub>	0,14
Cl	0,096
CaO	0,084
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,079

Çizelge 19 'dan elde edilen bulgularda ; demir oranı % 61,83 iken di er elementlerin oranı % 38,17'dir.

Literatürde, Pang ve ark. (2013), SDDNP için XRF analizi yapmı lar ve analizde demir oranını % 59 olarak bulmu lardır. Rosales ve ark. (2013), XRF analizinde SDDNP deki demir oranını %45 olarak bulmu lardır. Gu ve ark. (2014),

Pb(II) giderimi için kullandıkları SDDNP de demir oranını %9,91 olarak bulmu lardır.

#### 4.3. AR42 ve BR18'in SDDNP Üzerine Adsorpsiyon Ko ullarının Etkilerinin ncelenmesi ve Optimizasyonu

AR42 ve BR18'in SDDNP üzerine adsorpsiyonunda optimum adsorpsiyon ko ullarını belirlemek için iki yöntemle deneysel çalı malar yürütülmü ve optimum adsorpsiyon ko ulları ve adsorpsiyona etkileri ara tırılmı tır. Bunlardan birincisi RSM kullanılarak adsorpsiyon ko ullarının optimize edilmesi ikincisi ise adsorpsiyonu etkileyen parametreler için ayrı ayrı bir seri deneysel çalı malar yapılarak adsorpsiyonaetki eden parametrelerin ko ullarını deneysel sonuçlarla saptamak. Bu iki yöntem için adsorpsiyona etkisi incelen 5 parametre unlardır: adsorbent miktarı (SDDNP miktarı), ba langıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve karı tırma hızı parametreleridir.

##### 4.3.1. RSM ile Optimizasyon

RSM klasik optimizasyon yöntemleriyle kıyaslandı ında daha az sürede daha iyi bir optimizasyonu mümkün kılmaktadır. RSM'de optimizasyon için kullanılan program Design Expert 8' dir.

AR42 ve BR18 azo boyalarının adsorpsiyonlarında etkileri incelenen ba ımsız de i kenler adsorbent miktarı (SDDNP miktarı) (X1), ba langıç boya deri imi (X2), sıcaklık (X3), pH (X4) ve çalkalama hızı (X5) olarak seçilmi tir. Cevap (Y, ba ımlı de i ken) olarak giderim(q, mg/g) de erleri kullanılmı tır. Üç seviyeli Box Behnken tasarım kullanılarak elde edilen sonuçlar Design Expert 8. Programı ile cevap yüzey yöntemi uygulanarak de erlendirilerek ikinci dereceden polynominal cevap e itli i kullanılmı , ba ımsız ve ba ımlı de i kenlerin korelasyonu belirlenmi tir. Bu ikinci dereceden (kuadratik) model aynı zamanda lineer modeli de içermektedir(E itlik 4.3.1).

$$Y(\text{Giderim}) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.3.1)$$

Bu formülde  $X_{i,j}$  ba ımsız de i kenleri,  $\beta_0$  sabit katsayı,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  ve  $\beta_{ij}$  sırasıyla birinci-derece (lineer), ikinci derece (kuadratik) ve etkile im katsayılarını ifade eder. Epsilon ( $\varepsilon$ ) ise hatayı simgeler.

#### 4.3.1.1. AR42 ve BR18 Boyarmaddelerinin RSM ile Optimizasyonu

AR42 azo boyar maddesi için seçilen de i kenlerin üç seviyeli (en dü ük, orta ve en yüksek; -1, 0, +1) de erlerini içeren Box Behnken deneysel tasarımı ve cevap olarak elde edilen boya giderim sonuçları Çizelge 20’ de verilmi tir.

**Çizelge 20.** SDDNP ile AR42 giderimi için Box-Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen giderim de erleri.

Deney	X1 SDDNP g	X2 $C_{Boya}$ (mg/L)	X3 T (°C)	X4 pH	X5 Hız rpm	Y (Giderim)
1	0,85	650	25	10	5	367,2
2	0,85	650	40	3	2	454,19
3	0,2	650	40	6,5	8	266,47
4	1,5	650	40	6,5	8	248
5	0,85	1000	40	3	5	557,3
6	0,85	650	55	6,5	2	308,99
7	0,85	650	40	10	8	241,25
8	0,85	300	40	6,5	2	246,71
9	0,85	1000	40	10	5	518,89
10	0,85	650	55	10	5	348,51
11	1,5	300	40	6,5	5	141,61
12	0,85	650	40	6,5	5	344,15
13	0,85	1000	40	6,5	8	327,54
14	0,2	650	25	6,5	5	548,24
15	0,2	650	55	6,5	5	311,76

Çizelge 20 (devamı)

16	0,85	1000	40	6,5	2	743,11
17	0,85	650	25	6,5	8	191,14
18	1,5	650	25	6,5	5	330,35
19	0,85	1000	55	6,5	5	459,93
20	0,2	650	40	6,5	2	656,17
21	0,85	650	40	3	8	253,56
22	1,5	650	55	6,5	5	291,06
23	0,85	650	25	3	5	328,86
24	0,85	300	40	10	5	200,97
25	0,85	650	40	6,5	5	341,45
26	0,85	300	25	6,5	5	193,77
27	1,5	650	40	3	5	297,21
28	0,85	650	55	3	5	438,69
29	1,5	650	40	6,5	2	343,13
30	0,85	300	40	6,5	8	146,51
31	0,2	650	40	3	5	766,47
32	0,2	650	40	10	5	369,41
33	0,2	300	40	6,5	5	266,18
34	1,5	1000	40	6,5	5	437,37
35	0,2	1000	40	6,5	5	752,65
36	0,85	650	40	6,5	5	312,32
37	0,85	300	40	3	5	216,54
38	1,5	650	40	10	5	269,92
39	0,85	650	40	10	2	477,92

Çizelge 20 (devamı)

40	0,85	650	55	6,5	8	250,79
41	0,85	300	55	6,5	5	217,65
42	0,85	1000	25	6,5	5	392,32
43	0,85	650	40	6,5	5	325,05
44	0,85	650	40	6,5	5	352,04
45	0,85	650	25	6,5	2	190,73
46	0,85	650	40	6,5	5	361,31

Box Behnken tasarımına göre elde edilen giderim sonuçlarına ait model ikinci dereceden yani kuadrattir. Modele ait F ve p de erlerini gösteren ANOVA sonuçları Çizelge 21’de verilmi tir. P de erinin 0,05 den küçük olması gerekir. AR42 adsorpsiyonu için önerilen modele ait p de erinin 0,001’den küçük bir de er olması modelin uygunlu unu ifade eden terimlerden biridir. Di er bir ifadeyle modelin F de erinin gürültü nedeniyle yalnızca % 0,01 de i iklik gösterdi ini söyler. F-testine göre modele ait F de erinin büyük olması istenir. AR42 giderimi için önerilen modelin F-de eri 7,79 olup kritik de erden büyüktür.

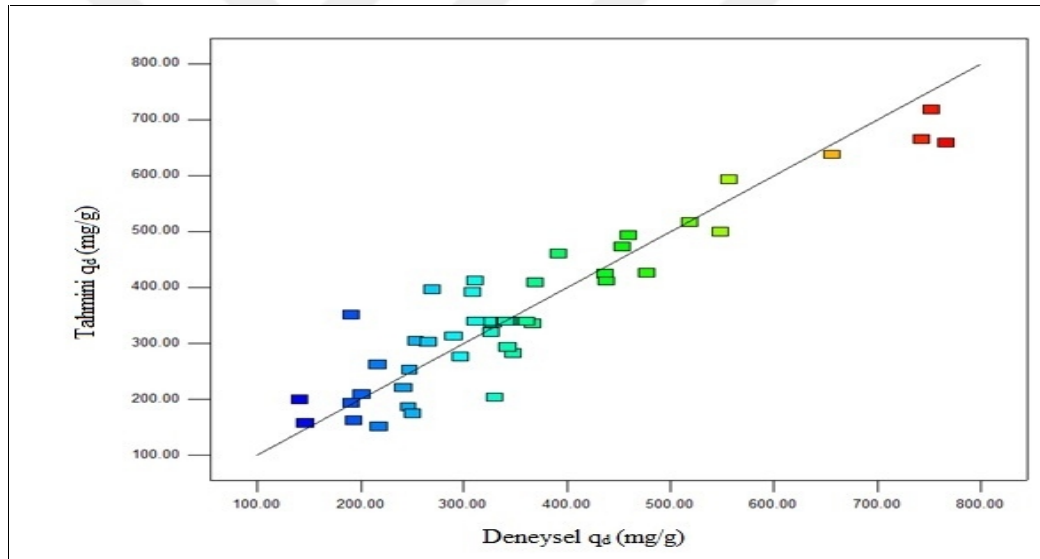
Çizelge 21. AR42 için ANOVA Varyans Analizi

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	$9,07 \times 10^5$	20	45359,55	7,79	<0,001 Uygun
X <sub>1</sub> :SDDNP mik.	$1,56 \times 10^5$	1	$1,56 \times 10^5$	26,74	<0,001
X <sub>2</sub> :Boya Konsantrasyonu	$4.09 \times 10^5$	1	$4.09 \times 10^5$	70,28	<0,001
X <sub>3</sub> :Sıcaklık	449,12	1	449,12	0,077	0,7835
X <sub>4</sub> : pH	16818,85	1	16818,85	2,89	0,1017
X <sub>5</sub> : Hız	$1.4 \times 10^5$	1	$1.4 \times 10^5$	24,01	<0,001
Artık hata	$1.4 \times 10^5$	25	5824,40		
Uyumsuzluk	$1.44 \times 10^5$	20	7200,21	22,42	0,0013 Uygun
Kuramsal Hata	1605,83	5	321,17		
Toplam	$10510^6$	45			

Önerilen modele ait varyasyon katsayısı (%VK) 21,40 ve uygunluk duyarlılığı 10,97 dir. Uygunluk duyarlılığı ya da di er ifade ile sinyal gürültü oranının 4 den büyük olması demek önerilen model için sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabilirliğini ifade eder.

ekil 32’de AR42 boyası için Deneysel ve Tahmini giderim arasındaki ilişki verilmiştir.

Tahmini değerler yaklaşım fonksiyonu kullanılarak türetilen modellerin hesaplanmasından elde edilir. Deneysel ve tahmini cevapların korelasyonu sonrasında elde edilen ekil 32’deki durumun  $R^2$  değeri 0,8617, düzeltilmiş  $R^2$  değeri ise 0,7510 olarak bulunmuştur.  $R^2$  değerinin 1,000’e yakın, iki  $R^2$  değerinin ise birbirine yakın olması istenir.



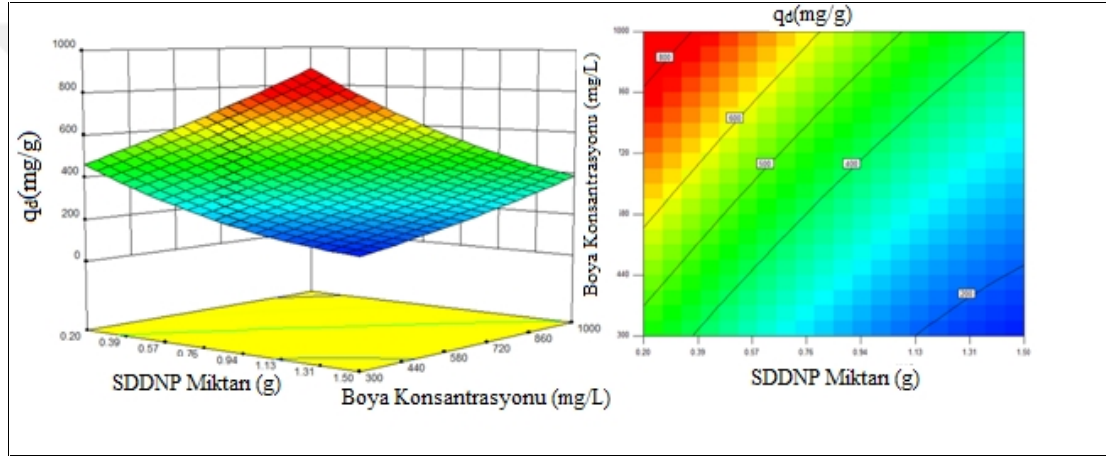
ekil 32. AR42 boyası için deneysel ve tahmini giderim

Cevap yüzey yöntemi sonucu AR42 için elde edilen yaklaşım fonksiyonu 4.3.2 e itli inde verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Giderim} = & +339,39 - 98,67X_1 + 159,95X_2 + 5,30X_3 - 32,42X_4 - 93,48 X_5 - \\ & 47,68X_1 X_2 + 49,30X_1X_3 + 92,44 X_1X_4 + 73,64X_1X_5 + 10,93X_2X_3 - 5,71X_2X_4 - \\ & 78,84X_2X_5 - 32,13X_3X_4 - 14,65X_3X_5 - 9,01X_4X_5 + 55,62X_1^2 + 15,87X_2^2 - 38,22X_3^2 + \\ & 39,86X_4^2 - 23,53 \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

Yukarıda verilen yakla ım fonksiyonu her bir ba ımsız de i kenin AR47 adsorpsiyonuna lineer, kuadratik ve sinerjik etkilerini gösterir. En önemli de i kenin pozitif etkiye sahip boya deri imi (+159,95X<sub>2</sub>) oldu u görülmektedir. Di er pozitif etki gösteren de i ken ise sıcaklıktır (+5,30X<sub>3</sub>) ancak etkisi boya deri imine kıyasla dü üktür. Di er de i kenlerin boya giderimine etkisi negatif yöndedir, di er bir ifadeyle bu de i kenlerdeki artı giderimi olumsuz etkiler.

ekil 33'de sıcaklık 37°C , pH 3,0 ve çalkalama hızı 5 rpm'de sabit tutuldu unda SDDNP miktarı ve boya konsantrasyonunun AR42'nin giderimi (adsorplama kapasitesi) üzerine etkisi 3 boyutlu ve 2 boyutlu olarak gösterilmi tir.

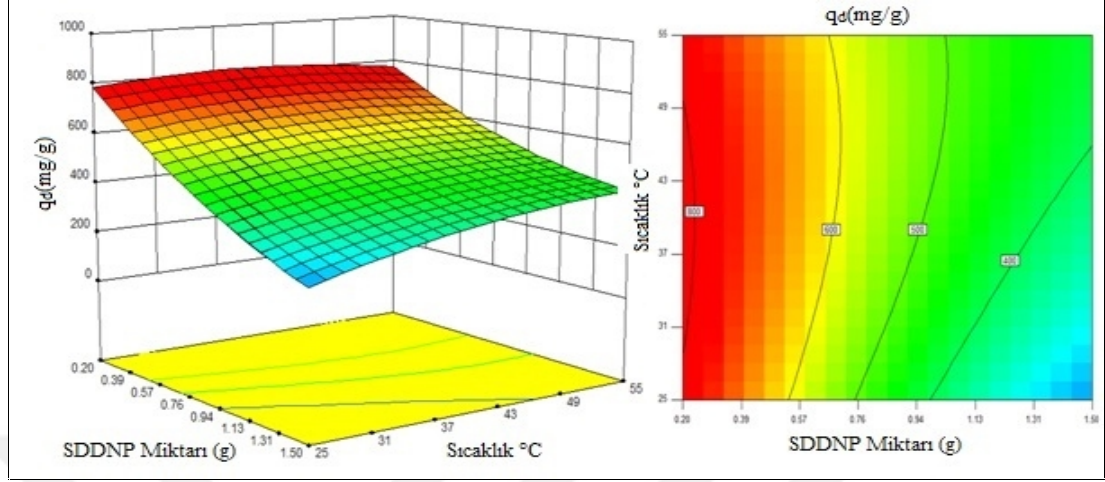


**ekil 33.** SDDNP miktarı ve boya konsantrasyonunun AR42 giderimi üzerine etkisi (sıcaklık 37 °C, pH 3,0, çalkalama hızı 5 )

Yakla ım fonksiyonundan da görüldü ü gibi ba langıç boya deri imi boya gideriminde etkili bir parametredir. ekil 33 incelendi inde dü ük boya deri imlerinde elde edilen giderim dü ük iken deri im arttıkça giderimde artı gözlenmektedir. 0,2 g SDDNP miktarı kullanıldı ında 300, 720 ve 1000 mg/L boya çözeltileri için giderim sırasıyla 464, 670 ve 884 mg/g olarak elde edilmi tir. Kullanılan SDDNP miktarının giderim yönündeki etkisi ters yönlüdür, SDDNP miktarı arttıkça giderimde azalma görülmü tür. SDDNP miktarı 1,0g a çıkarıldı ında giderim de erleri aynı boya deri imleri için 228, 403 ve 532 mg/g olacak ekilde azalma göstermi tir.



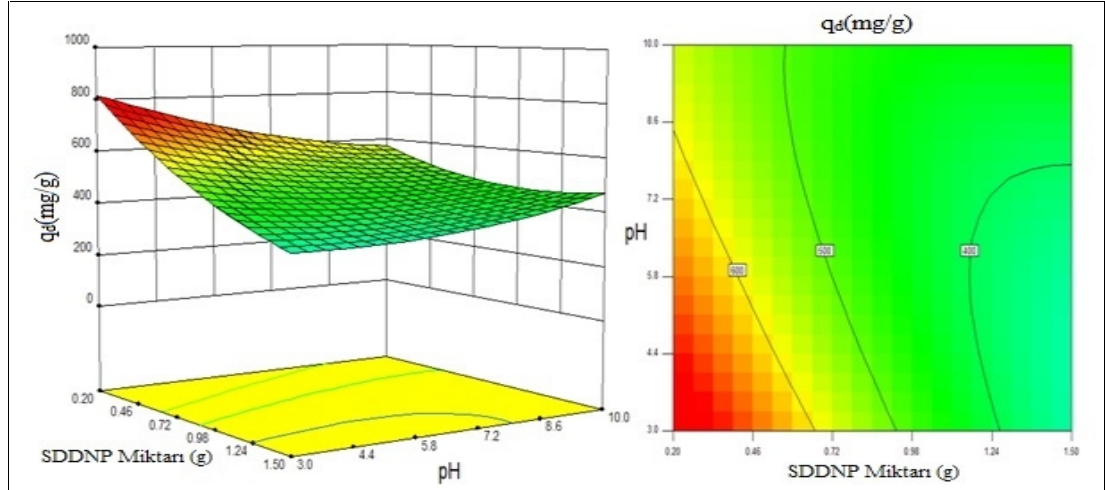
ekil 34’ de pH 3,0, hız 5 rpm ve boya deri imi 900 mg/g’da sabit tutuldu unda SDDNP miktarı ve sıcaklı ın giderim üzerine etkisi gösterilmi tir.



**ekil 34.** SDDNP miktarı ve sıcaklı ın AR42’nin giderimi üzerine etkisi (pH 3,0, çalkalama hızı 5, boya konsantrasyonu 900 mg/L)

ekil 34 incelendi inde SDDNP miktarının artması giderimi olumsuz yönde etkilemi tir. Sıcaklık yüksek SDDNP miktarlarında giderimi arttırırken dü ük SDDNP miktarlarında önce artan sonra tekrar azalan bir etki göstermi tir. 0,2 g SDDNP kullanıldı ında giderim de erleri 25, 37, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 783, 816, 813 ve 775 mg/g olarak bulunmu tur. Çalı ılması gereken optimum sıcaklık de eri 37 °C civarında olmalıdır.

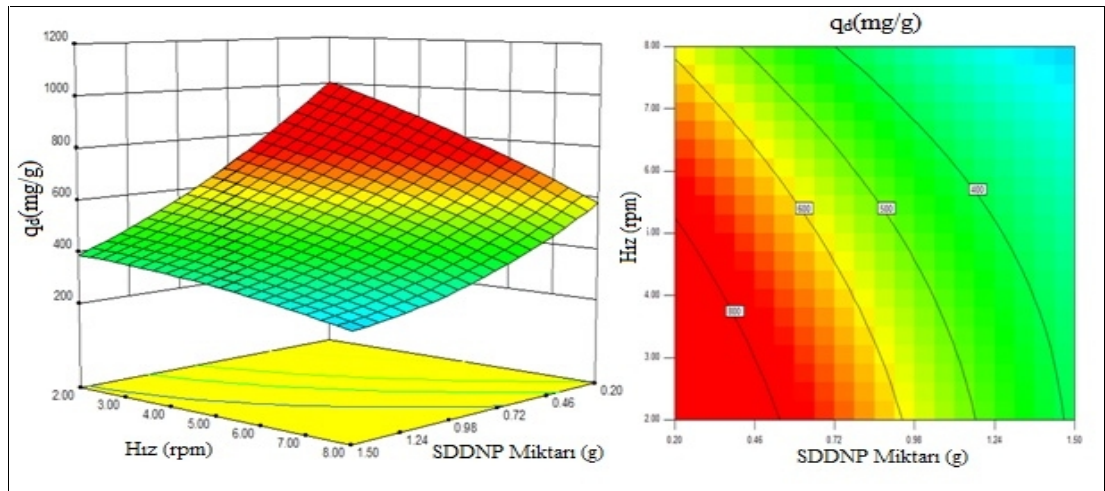
ekil 35’de T 37°C, çalkalama hızı 5 ve boya konsantrasyonu 900 mg/L’de SDDNP miktarı ve pH’ın giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 35.** SDDNP miktarı ve pH'ın AR42 giderimi üzerine etkisi (T 37°C , çalkalama hızı 5, boya konsantrasyonu 900 mg/L)

ekil 35'den elde edilen bulgularda pH miktarı azaldıkça giderimin arttı 1, pH 3,0 ve 0,2-0,4 g SDDNP de erlerinde yüksek giderim sa landı 1, SDDNP miktarı 0,2 g'da sabit tutuldu unda pH'ın artırılmasının giderimi olumsuz etkiledi i belirlenmi tir. 0,2 g SDDNP kullanıldı ında pH 3,0 de giderim 813 mg/g'iken pH'nın 6,0, 8,0 ve 10,0 a yükselmesi ile giderim 667, 603 ve 572 mg/g olacak ekilde azalmı tir.

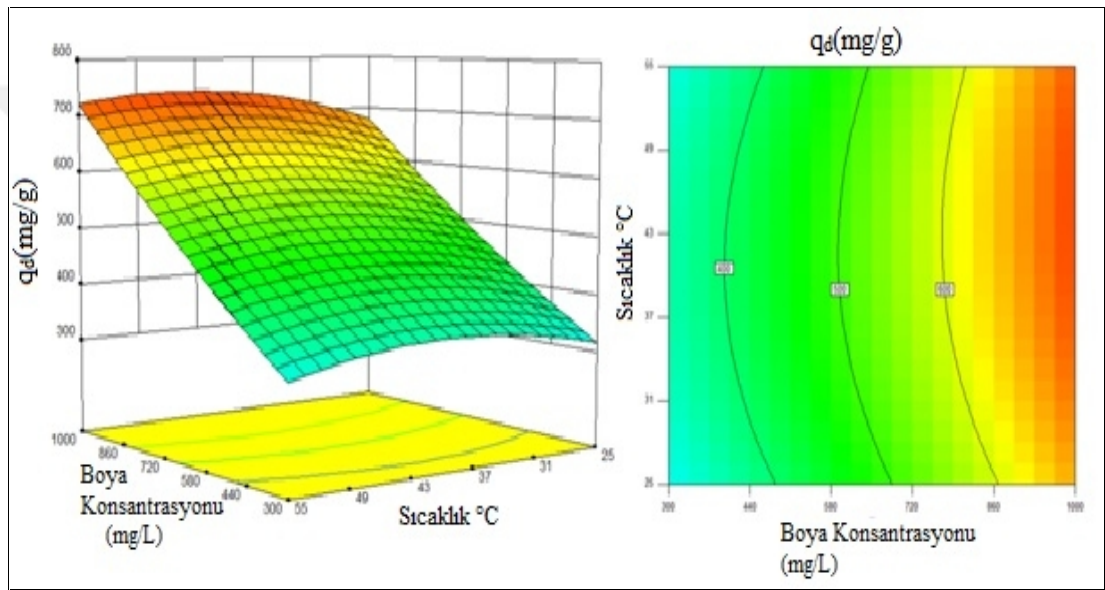
ekil 36' da pH 3,0, T 37°C ve boya konsantrasyonu 900 mg/L'de çalkalama hızı ve SDDNP miktarının giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 36.** Çalkalama hızı ve SDDNP miktarının AR42'nin giderimi üzerine etkisi (pH 3,0, T 37°C , boya konsantrasyonu 900 mg/L)

Çalkalama hızındaki artı giderimde azalmaya neden olmaktadır. Özellikle dü ük SDDNP kullanımlarında bu etki daha belirgin kendini göstermektedir. Örne in 1,5 g SDDNP kullanımında hız 2, 5 ve 8 rpm oldu unda giderimdeki azalma 455, 390 ve 282 mg/g iken, 0,2 g SDDNP kullanıldı ında aynı karı tırma hızlarında elde edilen giderim de erleri sırasıyla 1095, 884 ve 626 mg/g olarak azalma e ilimi göstermi tir.

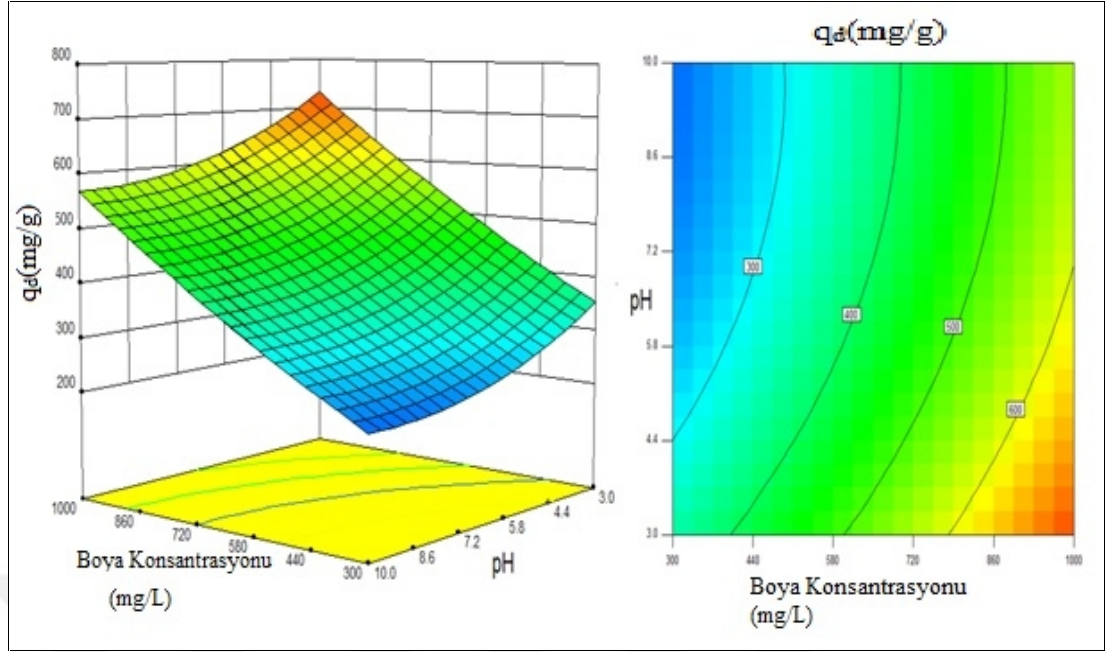
ekil 37’de pH 3,0, çalkalama hızı 5 ve SDDNP miktarı 0,5 g’de boya konsantrasyonu ve sıcaklı ın giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 37.** Boya konsantrasyonu ve sıcaklı ın AR42’nin giderimi üzerine etkisi (pH 3,0, çalkalama hızı 5, SDDNP miktarı 0,5 g)

ekil 37’ den elde edilen bulgularda; sıcaklıktaki artı 37-38 °C’ye kadar giderimi artırırken sonra azalma trendi göstermektedir. Boya konsantrasyonundaki artı giderimde artı a neden olmu tur.

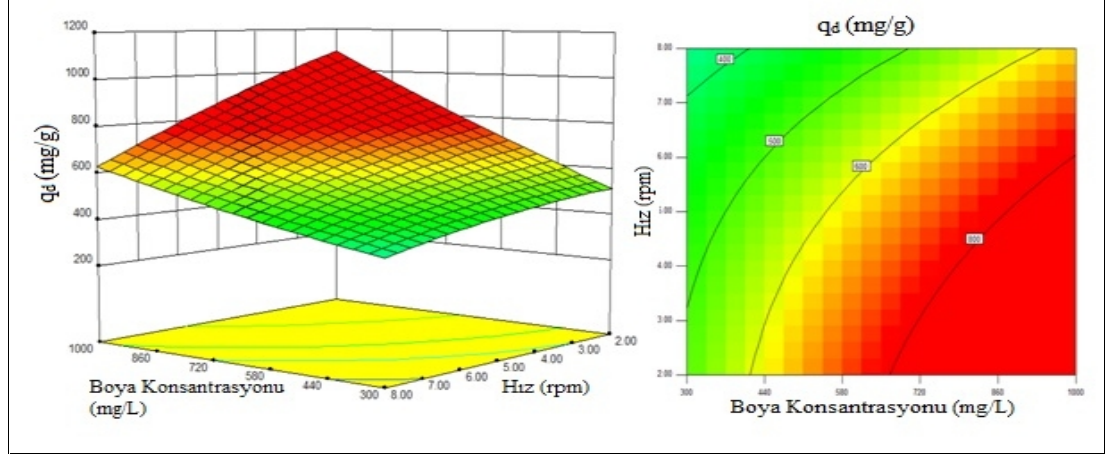
ekil 38’ de SDDNP miktarı 0,5g, T 37°C ve hız 5’ de boya konsantrasyonu ve pH’ın giderim üzerine etkisi gösterilmi tir.



**ekil 38.** Boya konsantrasyonu ve sıcaklı ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0,5 g, T: 37°C, çalkalama Hızı 5)

ekil 38 incelendi inde pH'nın giderim üzerinde etkili bir parametre oldu u görülmektedir. Asidik pH'larda giderim yüksekken pH arttıkça giderimde azalma gözlenmi tir. Giderimdeki azalma miktarı boya deri imi arttıkça artı göstermektedir. Örne in 300 mg/L boya için pH 3,0, 7,0 ve 10,0 da elde edilen giderimler 353, 237 ve 214 mg/g'iken konsantrasyon 1000 mg/L oldu unda aynı pH de erlerinde giderimler sırasıyla 731, 600 ve 566 mg/g olarak bulunmu tur.

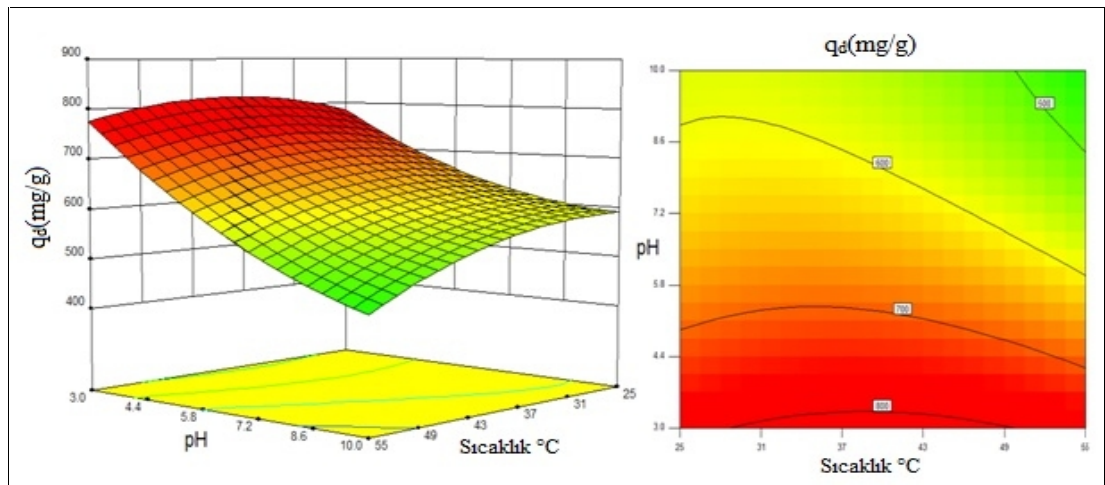
ekil 39'da SDDNP miktarı 0,2 g, T 37°C, pH 3'de boya konsantrasyonu ve hızın giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 39.** Boya konsantrasyonu ve hızın AR42 giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, T 37°C, pH 3)

ekil 39'dan elde edilen bulgularda; dü ük boya deri imlerinde hız çok etkili de ilken yüksek boya konsantrasyonlarında karı tırma hızının giderim üzerindeki azaltıcı etkisi daha belirgin görülmektedir. 1000 mg/L boya için hızın 2, 5 ve 8 rpm olarak ayarlanması sonrası giderim de erleri 1089, 862 ve 631 mg/g olarak elde edilmiştir.

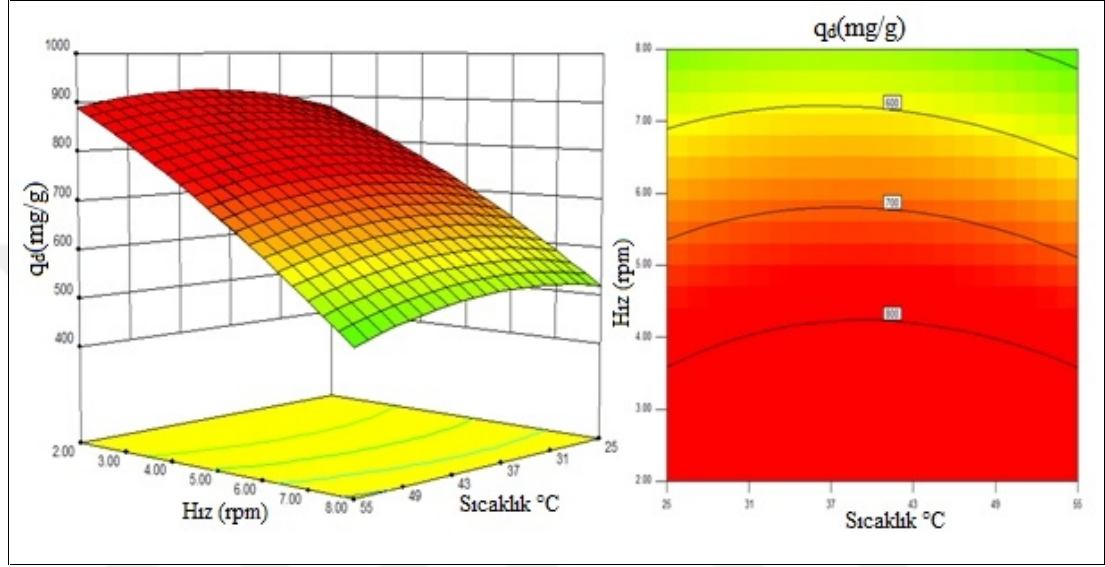
ekil 40'da SDDNP miktarı 0,2g, boya konsantrasyonu 900 ppm ve hız 5 iken pH ve sıcaklı ın giderim üzerine etkisi gösterilmiştir.



**ekil 40.** pH ve sıcaklı ın AR42 giderimi üzerine etkisi SDDNP miktarı (0,2 g, boya konsantrasyonu 900 mg/L, hız 5)

ekil 40'dan elde edilen bulgularda; sıcaklık ve pH'nın giderim üzerinde olumsuz etkisi görülmektedir. Bu ko ullarda elde edilen en iyi giderim de eri pH 3,0 iken sıcaklı ın 37-40 °C arasında oldu u bölgede görülmektedir.

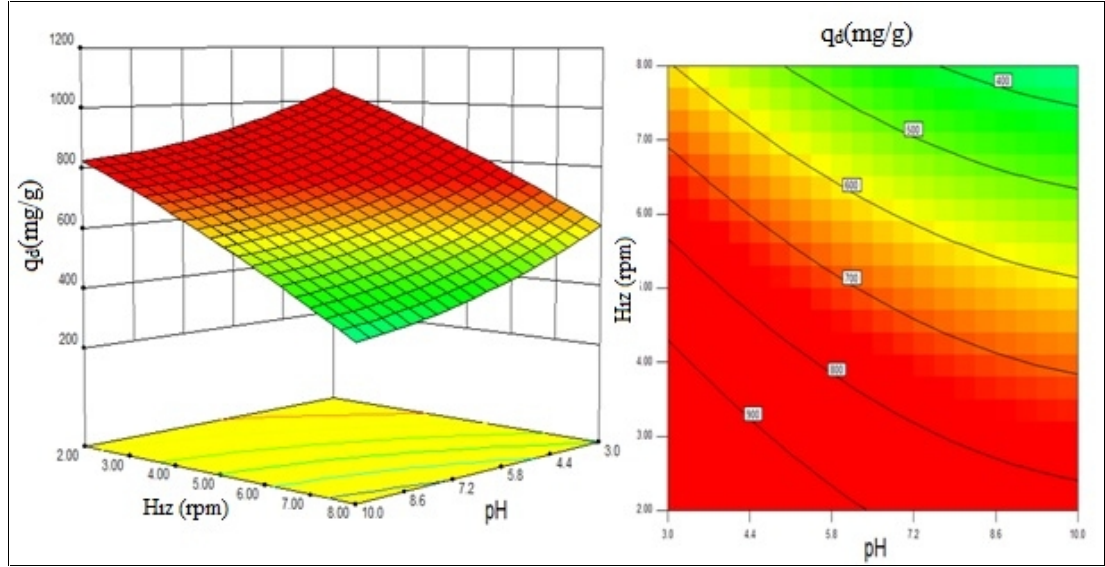
ekil 41'de SDDNP miktarı 0,2 g, boya konsantrasyonu 800 mg/L pH 3'de hız ve sıcaklı ın giderim üzerine etkisi gösterilmi tir.



**ekil 41.** Çalkalama hızı ve sıcaklı ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0.2g, boya konsantrasyonu 800 mg/L, pH 3.0)

ekil 41'den elde edilen bulgularda; en iyi sıcaklık ko ulları yakla ık 40°C iken hızın artırılması ile giderim azalma e iliminde görülmektedir. Örne in 42°C de hız 2, 5 ve 8 rpm oldu unda giderim 921, 744 ve 537 mg/g olacak ekilde azalma göstermi tir.

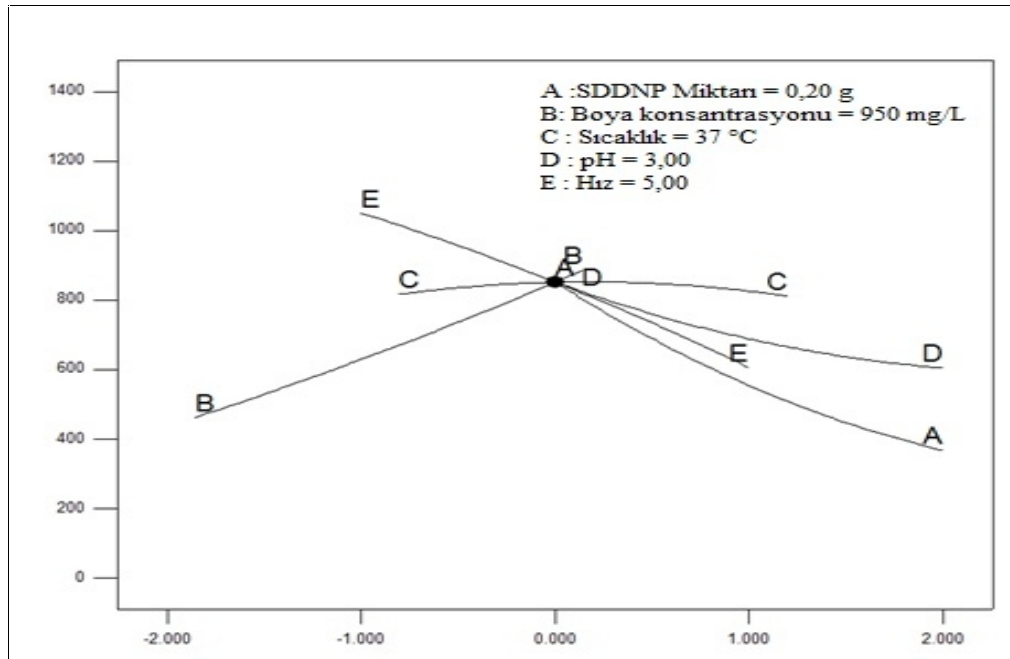
ekil 42'de SDDNP miktarı 0,2 g, boya deri imi 950 mg/L ve T 35°C'de çalkalama hızı ve pH'ın giderim üzerine etkisi gösterilmi tir.



**ekil 42.** Çalkalama hızı ve pH'ın AR42'nin giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0.2 g, boya konsantrasyonu 950 mg/L, T 35°C)

ekil 42'den elde edilen bulgularda; pH ve hız de erleri arttıkça giderimde azalma oldu u görülmektedir.

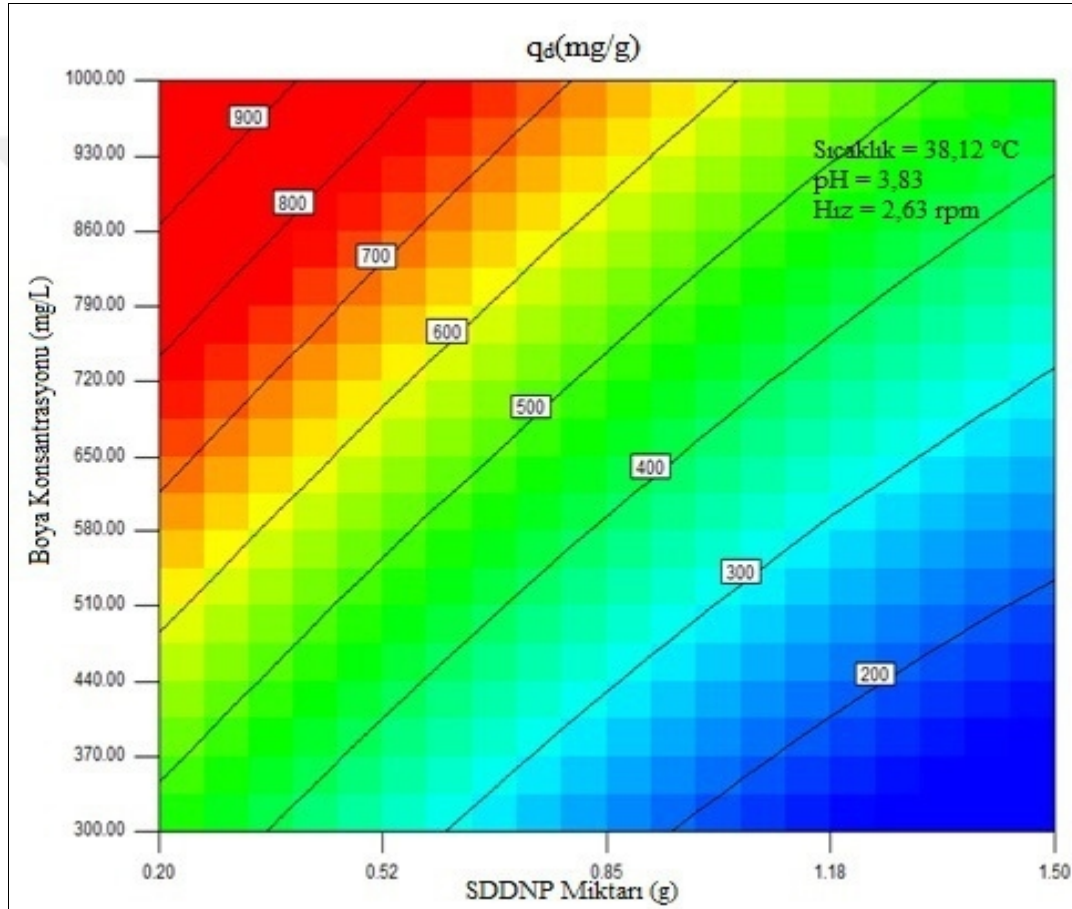
ekil 43'de test edilen tüm de i kenlerin giderim üzerine etkisi gösterilmektedir.



**ekil 43.** Test edilen tüm de i kenlerin giderim üzerine etkisi

ekil 43'den elde edilen bulgularda; giderim üzerinde ba langıç boya deri iminin (B) pozitif yöndeki etkisine kar ılık SDDNP miktarı (A), pH (D) ve çalkalama hızının (E) negatif yöndeki etkileri görülmektedir. Sıcaklık ise 37-38°C ye kadar artarken giderimi arttırıcı yönde ama daha fazla arttırıldı nda giderimi azaltıcı yönde etki göstermi tir.

ekil 44'de AR42 boyası için tüm de i kenler göz önüne alındı nda elde edilen optimum çalı ma ko ulla rı gösterilmi tir.



**ekil 44.** AR42 boyası için optimum çalı ma ko ulla rı

ekil 44' den elde edilen bulgularda; RSM nin tüm verileri de erlendirerek seçmi oldu u optimum çalı ma ko ulla rı sıcaklık için yakla ık 38 °C oldu u pH 3,0-4,0, çalkalama hızı 2-3, boya konsantrasyonu 600-1000 mg/L, SDDNP miktarı 0.2-0,5 g arasında belirlenmi tir.



#### 4.3.1.2. BR18 Boyasının RSM ile Optimizasyonu

Sıfır de erlikli demir nanopartikül(SDDNP) ile BR18 giderimi için önerilen Box Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen giderim sonuçları Çizelge 22’de verilmiştir.

**Çizelge 22.** SDDNP ile BR18 giderimi için Box-Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen giderim de erleri

Deney	X <sub>1</sub> SDDNP g	X <sub>2</sub> C <sub>Boya</sub> mg/L	X <sub>3</sub> T °C	X <sub>4</sub> pH	X <sub>5</sub> Hız rpm	Y Giderim
1	0,85	450	5	8	40	410
2	0,2	100	5	8	40	252
3	0,85	450	5	8	40	406
4	0,85	450	2	12	40	540
5	0,85	450	2	8	25	454
6	1,5	450	2	8	40	331
7	0,85	450	5	8	40	355
8	0,85	450	5	12	55	421
9	1,5	450	5	4	40	200
10	0,85	800	5	4	40	368
11	0,85	450	5	12	25	443
12	0,2	450	5	4	40	260
13	0,85	450	5	4	55	288
14	0,85	800	5	12	40	516
15	0,2	450	8	8	40	385
16	0,85	450	5	4	25	385
17	0,85	100	5	8	55	51
18	0,85	450	5	8	40	348
19	0,85	800	2	8	40	488

Çizelge 22 (devamı)

20	0,85	100	5	8	25	111
21	0,85	100	8	8	40	103
22	0,85	100	2	8	40	108
23	0,85	450	8	4	40	214
24	0,2	450	5	8	55	387
25	1,5	450	5	8	55	281
26	0,85	450	8	8	55	255
27	0,2	450	5	8	25	478
28	0,2	800	5	8	40	601
29	0,85	450	5	8	40	348
30	1,5	450	5	8	25	422
31	0,2	450	2	8	40	397
32	1,5	100	5	8	40	58
33	0,85	450	5	8	40	344
34	1,5	450	8	8	40	343
35	0,85	800	8	8	40	437
36	0,2	450	5	12	40	416
37	0,85	100	5	12	40	119
38	0,85	800	5	8	55	418
39	0,85	450	2	8	55	332
40	0,85	450	8	12	40	472
41	0,85	450	2	4	40	196
42	1,5	450	5	12	40	331
43	0,85	450	8	8	25	426
44	0,85	100	5	4	40	55
45	0,85	800	5	8	25	474
46	1,5	800	5	8	40	344

BR18 giderimi için önerilen kuadratik modele ait ANOVA sonuçları Çizelge 23’de görülmektedir.

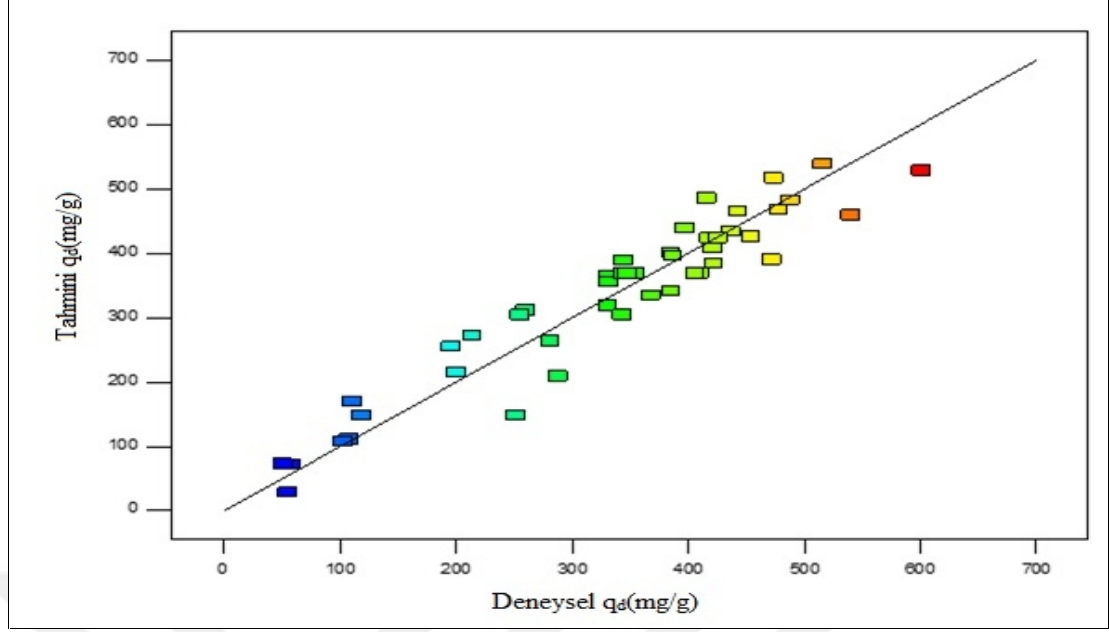
**Çizelge 23.** BR18 için ANOVA Varyans Analizi

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F de eri	p de eri
Model	$7,60 \times 10^5$	20	37989.83	12,01	<0,001 Uyumlu
X <sub>1</sub> :SDDNP mik.	46872,25	1	46872,25	14,82	<0,001
X <sub>2</sub> :Boya Konsantrasyonu	$4,86 \times 10^5$	1	$4,86 \times 10^5$	153,67	<0,001
X <sub>3</sub> :Sıcaklık	2782,56	1	2782.56	0,88	0,7152
X <sub>4</sub> : pH	$1,04 \times 10^5$	1	$1,04 \times 10^5$	32,98	0,7220
X <sub>5</sub> : Hız	36100	1	36100	11,41	0,0024
Artık Hata	79089,29	25	3163,57		
Uyumsuzluk	74337,79	20	3716,89	3,91	0,0681 Uyumsuz
Kuramsal Hata	4751,50	5	950,30		
Toplam	$8.4 \times 10^5$	45			

Kuadratik modele ait F de eri 12,01; p de eri ise 0,001 den küçük oldu u için önerilen model anlamlıdır.

Modeldeki uyumsuzluk 3,91 olarak bulunmu tur. Modeldeki ba ımsız de i kenlere ait F de erleri kıyaslandı ında BR18 gideriminde en etkili parametreler ba langıç boya deri imi ve sonrasında pH oldu u görülmektedir. Modele ait varyasyon katsayısı (%VK) 16,83; uygunluk duyarlılı ı ise 13,42 bulunmu tur.

ekil 45’de BR18 boyası için deneysel ve tahmini giderim arasındaki ili ki verilmi tir.



**ekil 45.** BR18 boyası için tahmini ve deneysel giderim verileri

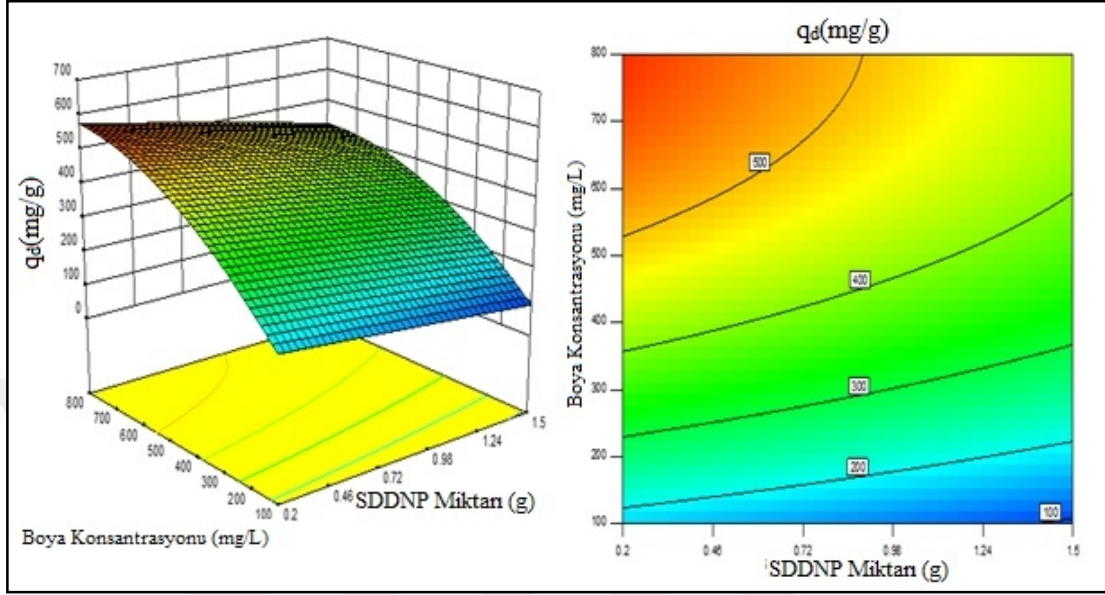
ekil 45’de tahmini ve deneysel giderim verilerinin birbirine yakın oldu u ve fazla da ılmadı ı görülmü tür. Deneysel ve tahmini veriler oldukça tutarlıdır. Elde edilen  $R^2$  de eri 0,9057 iken düzeltilmi  $R^2$  de eri 0,8303 olarak bulunmu tur.

Box Behnken deneysel tasarıma göre gerçeikle tirilen deneyler sonrası BR18 boya giderimi için yakla ım fonksiyonu a a ıdaki e itlikte verilmi tir

$$\begin{aligned} \text{Giderim} = & +368,50 - 54,13X_1 + 174,31X_2 - 13,19X_3 + 80,75X_4 - 47,50 X_5 - \\ & 15,75X_1 X_2 + 6,00X_1X_3 - 6,25 X_1X_4 - 12,50X_1X_5 - 11,50X_2X_3 + 21,00X_2X_4 + \\ & 1,00X_2X_5 - 21,50X_3X_4 - 12,25X_3X_5 + 18,75X_4X_5 - 1,25X_1^2 - 83,17X_2^2 - \\ & 1,67X_3^2 - 23,08X_4^2 + 10,42X_5^2 \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

BR18 azo boyar maddesinin gideriminde pozitif yönde en etkili parametrelerin boya çözeltisinin ba langıç deri imi (+174,31 $X_2$ ) ile pH (+80,75 $X_4$ ) nın oldu u görülmekte. Kullanılan SDDNP miktarı, sıcaklık ve karı tırma ise giderimi olumsuz etkilemektedir. De i kenlerin interaktif etkile imlerine bakıldı nda boya deri imi ve pH’nın sinerjik etkisinin (21,00 $X_2X_4$ ) büyük oldu u görülmü tür.

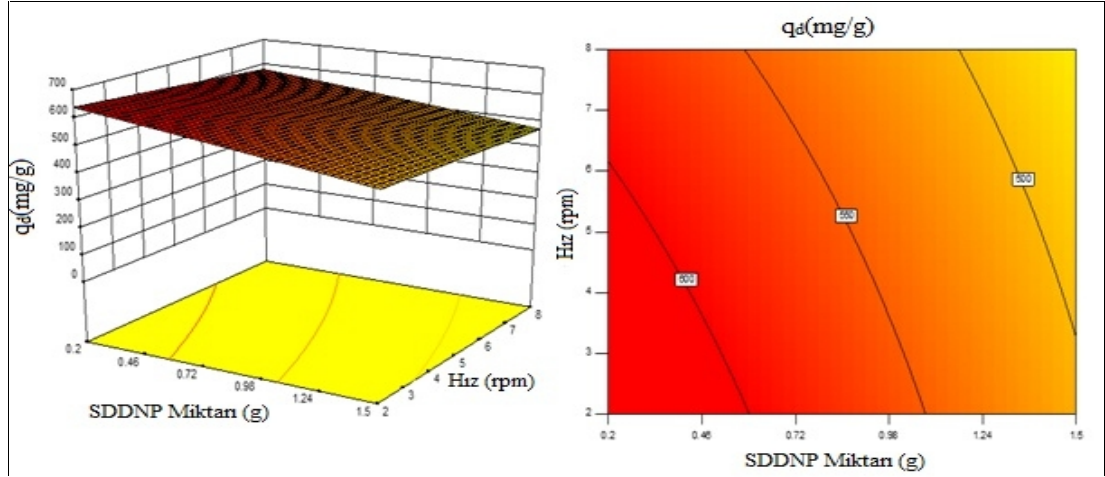
ekil 46'da çalkalama hızı 5, pH 10,0 ve sıcaklık 40°C de sabit tutuldu unda SDDNP miktarı ve boya konsantrasyonunun giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 46.** SDDNP miktarı ve boya konsantrasyonunun BR18'in giderimine etkisi (Hız 5, pH 10,0, T 40°C)

ekil 46'dan elde edilen bulgularda SDDNP miktarı arttıkça giderimin azaldı 1, boya konsantrasyonu arttıkça giderimin arttı 1 belirlenmi tir. Di er taraftan AR42 ile kıyaslandı ında daha dü ük bir giderim oranına sahip oldu u görülmü tür. SDDNP miktarı 0,2 g oldu unda boya konsantrasyonu 100 mg/L'den 550 mg/L'e çıkarıldı ında giderim 177'den 510 mg/g'a hızlı bir artı göstermi tir. Konsantrasyon 800 mg/L'e yükselti inde artı trendi zayıflayarak giderim 576 mg/g elde edilmi tir. SDDNP miktarı 1,5 g olarak kullanıldı ında 100, 550 ve 800 mg/L boya için elde edilen giderim miktarları sırasıyla 97, 396 ve 431 mg/g olarak gözlenmi tir.

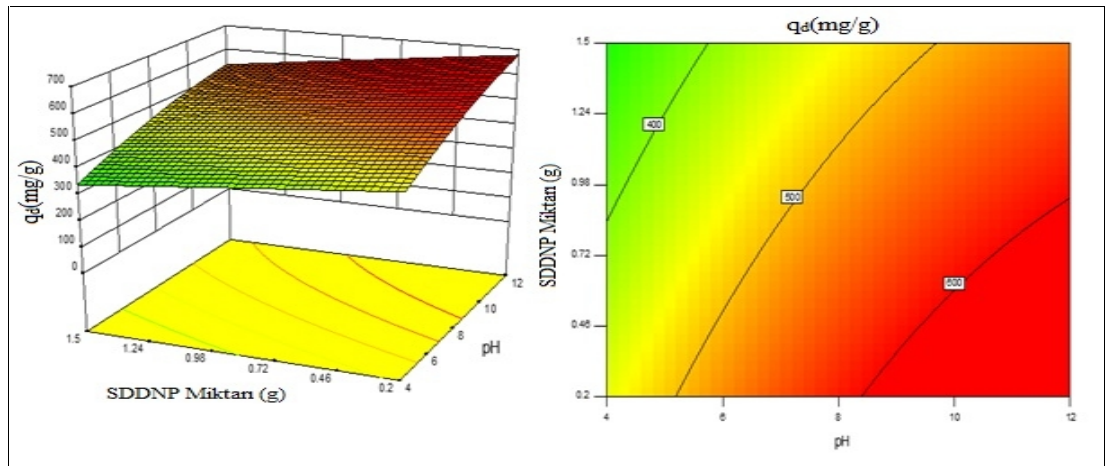
ekil 47' de boya konsantrasyonu 800 mg/L, pH 10 ve sıcaklık 25°C' de sabit tutuldu unda SDDNP miktarı ve karı tırma hızının BR18 giderimine etkisi gösterilmi tir.



**ekil 47.** SDDNP miktarı ve hızın BR18 giderimine etkisi (boya konsantrasyonu 800 mg/L, pH 10,0, T 25°C)

ekil 47’den elde edilen bulgularda; SDDNP miktarı ve hızın boya giderimi üzerinde önemli bir interaktif etkiye sahip olmadıkları görülmektedir. Hız 5 rpm de tutuldu unda SDDNP miktarının 0,2 g’dan 1,5 g’a çıkarılmasıyla giderim 611’den 491 mg/g’a düşmüştür. Kullanılan SDDNP miktarı 0,2 g iken hızın 2, 4, 6 ve 8 rpm olarak artırılması sonrası giderim 648, 621, 601, 580 mg/g olacak şekilde azalmaya başlamıştır.

ekil 48’de boya konsantrasyonu 800 mg/L, hız 2 rpm ve sıcaklık 25°C’de iken SDDNP miktarı ve pH’ın giderime etkisi gösterilmiştir.

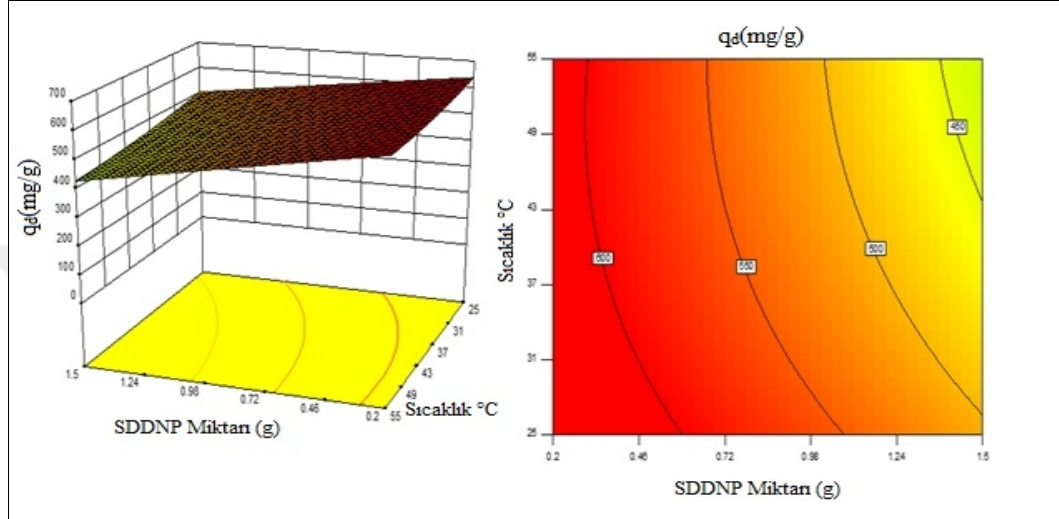


**ekil 48.** SDDNP miktarı ve pH’ın BR18’in giderimine etkisi (boya konsantrasyonu 800 mg/L, çalkalama hızı 2, T 25°C)

ekil 48 incelendiğinde SDDNP miktarına kıyasla pH’nın giderim üzerinde daha etkili bir parametre olduğu görülmektedir. pH arttıkça gideriminde artmıştır.

görülmektedir. SDDNP miktarı 0,2 g alındı ında pH'nın 4,0'den 8,0'e yükselmesiyle giderim 457'den 589 mg/g'da %29 artı göstermi tir. Giderimdeki artı biraz yava layarak pH 10,0 için 639 mg/g, pH 12 için 676 mg/g olarak bulunmu tur.

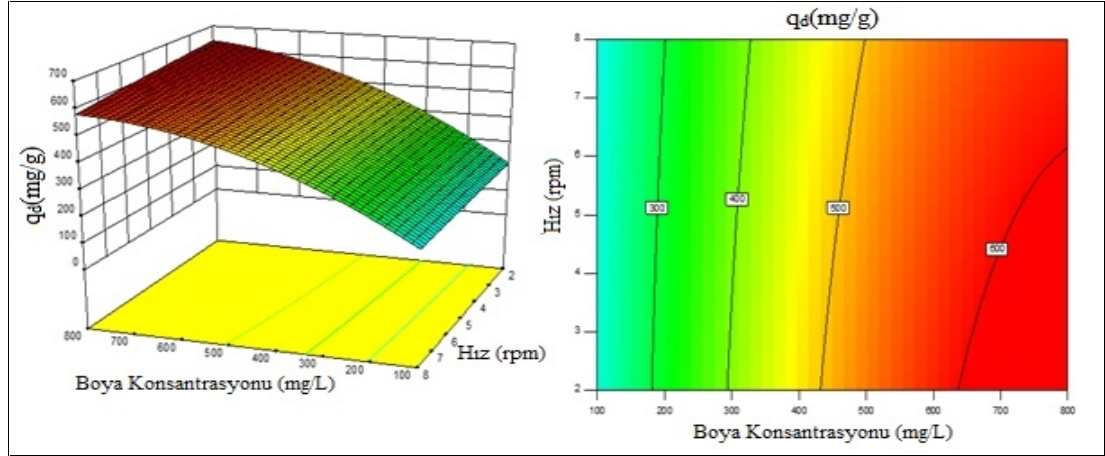
ekil 49'da boya konsantrasyonu 800 mg/L, hız 2 rpm, pH 10,0' da SDDNP miktarı ve sıcaklı ın giderim üzerine etkisi gösterilmi tir.



**ekil 49.** SDDNP miktarı ve sıcaklı ın BR18'in giderimine etkisi (boya konsantrasyonu 800 mg/L, çalkalama hızı 2, pH 10).

Sıcaklık artı ı giderim üzerinde azaltıcı etki göstermektedir. 0,2 g SDDNP kullanıldı ında sıcaklık 25 °C iken elde edilen giderim 638 mg/g, sıcaklık 37 °C iken 618 mg/g'a dü mü tür. Sıcaklıkta daha sonraki artı lar giderimde fazla etki göstermemi tir. Örne in 43°C ve 55 °C de 614 mg/g giderim elde edilmi tir.

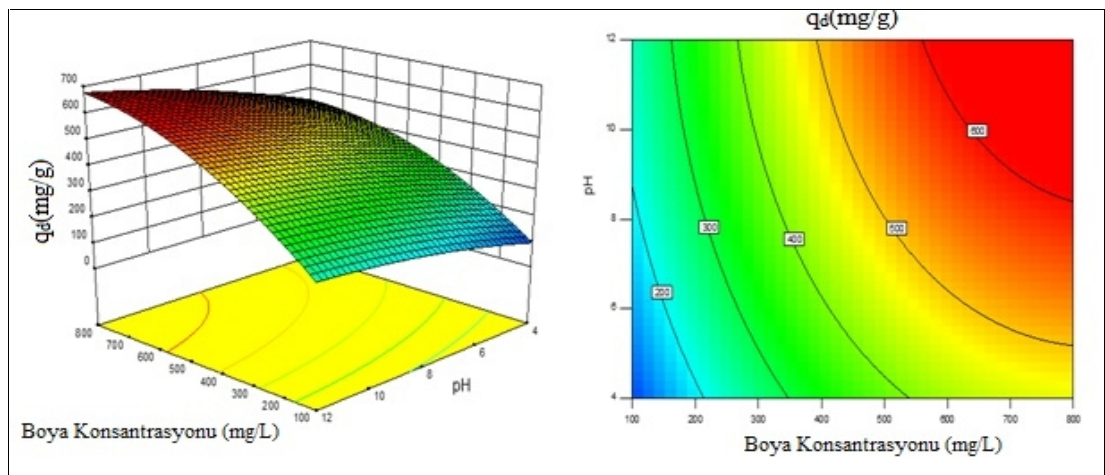
ekil 50'de pH 10,0, SDDNP miktarı 0,2 g, sıcaklık 25°C 'de sabit tutuldu unda boya konsantrasyonu ve hızın giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 50.** Boya konsantrasyonu ve çalkalama hızının BR18'in giderimine etkisi (pH 10,0, SDDNP 0,2 g, T 25°C)

ekil 50 incelendi inde dü ük konsantrasyonlarda hızın boya giderimi üzerinde etkisi ihmal edilecek kadar az iken yüksek boya deri iminde etkisi fark edilmektedir. 100 mg/L boya çözeltisi için hızın 2, 5 ve 8 rpm olması durumunda giderimdeki azalma 219, 212 ve 207 mg/g eklindedir. Boya konsantrasyonu 800 mg/L oldu unda ise 2, 5, 8 rpm hızlarda giderim 638, 611 ve 581 mg/g olarak bulunmu tur.

ekil 51' de SDDNP miktarı 0,2 g, çalkalama hızı 2 rpm ve sıcaklık 25 °C de boya konsantrasyonu ve pH'in giderime etkisi gösterilmi tir.

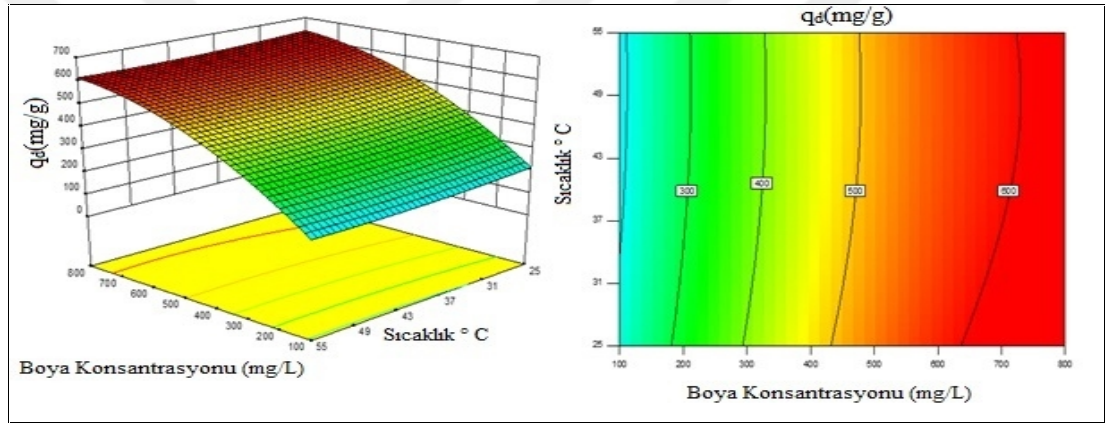


**ekil 51.** Boya konsantrasyonu ve pH'in BR18'in giderimi üzerine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, çalkalama hızı 2, T 25°C)



ekil 51’de elde edilen bulgularda; boya konsantrasyonu ve pH de erlerindeki artışa ba lı olarak giderimde artış gözlenmektedir. Daha önce tartışıldığı gibi iki parametrenin pozitif etkisi varken deri imin etkisi pH’ya göre çok daha fazladır. ki parametrenin sinerjik etkileride pozitif e ilim göstermektedir. Boya deri imi 600-800 mg/L aralığında tutulduğunda pH 8,0-12,0 de erleri arasında iken elde edilen giderim 500 mg/g’ın üzerinde elde edilmiştir. Örne in 600 mg/L için pH 8,0, 10,0 ve 12,0 de elde edilen giderimler 544, 579 ve 613 mg/g iken deri im 800 mg/L’ye çıktığında bu de erler 586, 639 ve 676 mg/g olarak hesaplanmıştır.

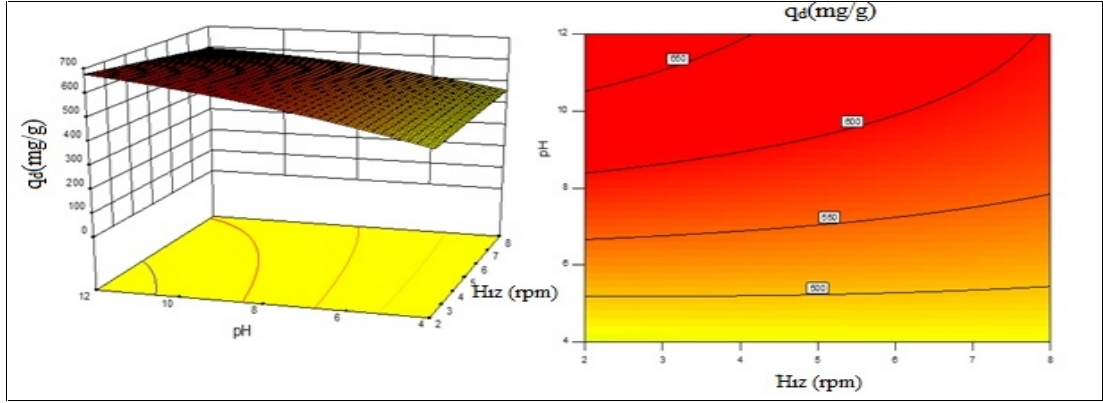
ekil 52’de SDDNP miktarı 0,2 g, çalkalama hızı 2, pH 10,0’da boya konsantrasyonu ve sıcaklığın giderime etkisi gösterilmiştir.



**ekil 52.** Boya konsantrasyonu ve sıcaklığın BR18’in giderimine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, çalkalama hızı 2, pH 10).

ekil 52’de elde edilen bulgularda; sıcaklığın olumsuz etkisi düşük boya konsantrasyonlarında zayıf gözlenirken bu etki yüksek boya konsantrasyonlarında daha belirgin hale gelmiştir. 800 mg/L için sıcaklığın 25, 37 ve 55 °C olması durumunda giderim 639, 617 ve 614 mg/g olarak elde edilmiştir.

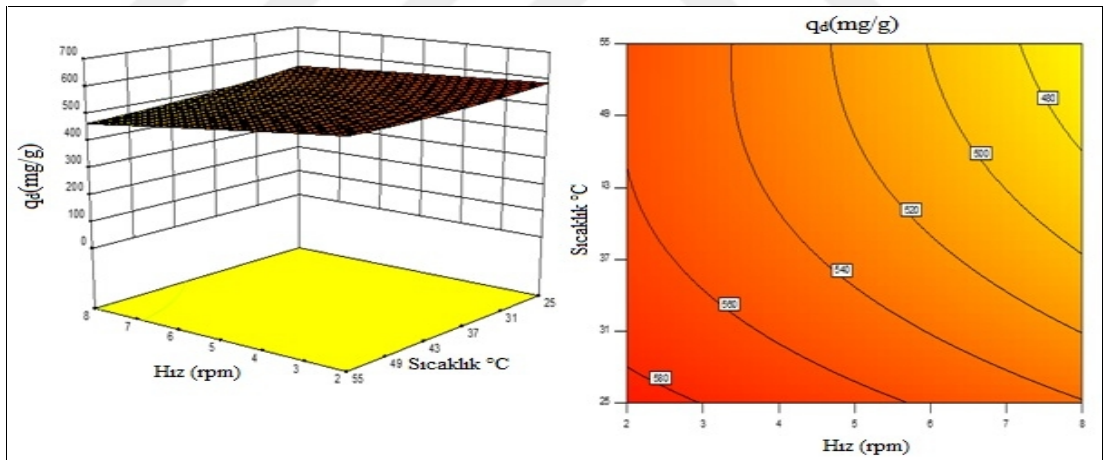
ekil 53’de SDDNP miktarı 0,2 g, T 25°C, boya konsantrasyonu 600 mg/L’de pH ve çalkalama hızının giderime etkisi gösterilmiştir.



**ekil 53.** pH ve çalkalama hızının BR18'in giderimine etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, T 25°C, boya konsantrasyonu 600 mg/L).

ekil 53' de elde edilen bulgularda; hızın dü ük pH'lar için çok etkili olmadığı ama yüksek pH'larda olumsuz etkisi daha belirgin görülmektedir.

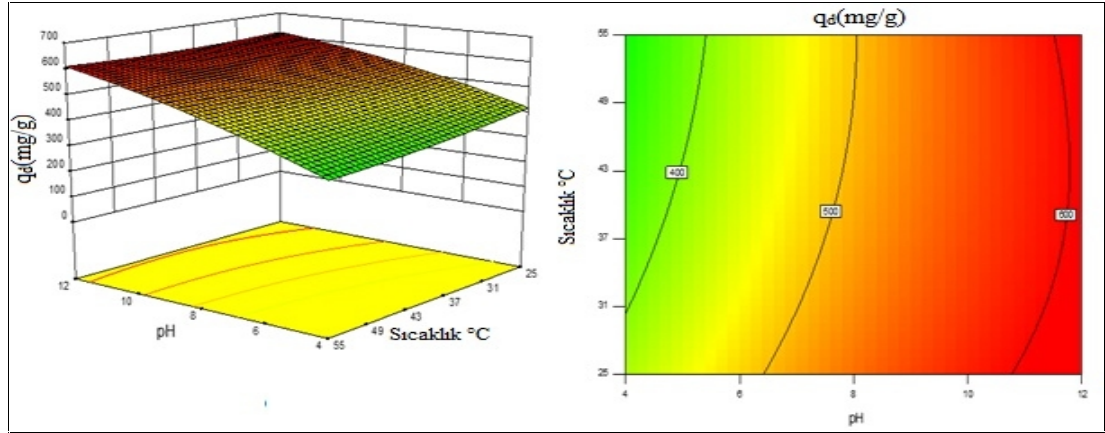
ekil 54' de SDDNP miktarı 0,2 g, boya konsantrasyonu 600 mg/L, pH 10,0' da sıcaklık ve hızın giderime etkisi verilmmiştir.



**ekil 54.** Sıcaklık ve çalkalama hızının giderime etkisi (SDDNP miktarı 0,2 g, boya konsantrasyonu 600 mg/L, pH 10)

ekil 54 incelendi inde hız ve sıcaklı ı giderim üzerinde olumsuz yönde dü ük bir etkisi olduğu görülmektedir. Hız ve sıcaklık arttıkça giderim azalmaya eğilimi göstermiştir.

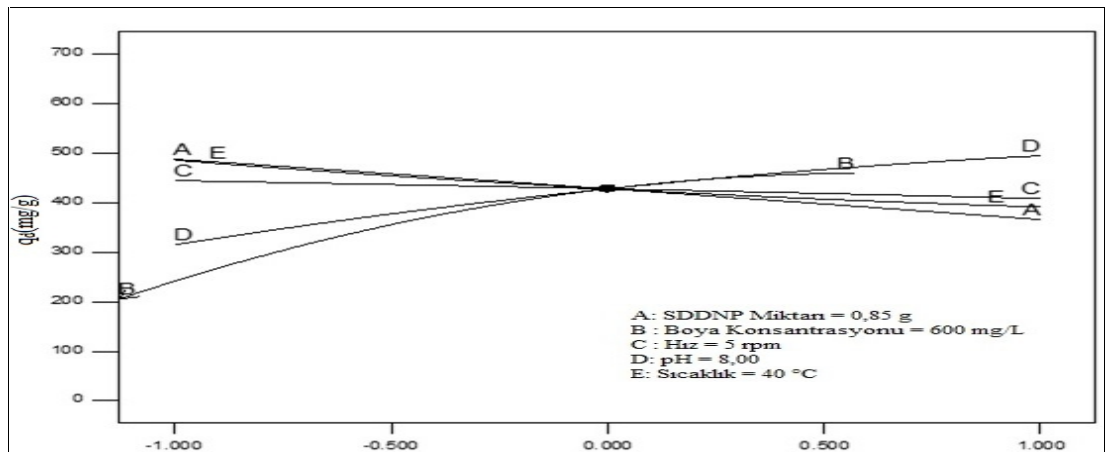
ekil 55’ de SDDNP 0,2 g, boya konsantrasyonu 600 mg/L, çalkalama hızı 2’ de sıcaklı ın ve pH’ın giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 55.** Sıcaklı ın ve pH’ın BR18’in giderimine etkisi (SDDNP 0,2 g, boya konsantrasyonu 800 mg/L, hız 5).

ekil 55’ de elde edilen bulgularda; sıcaklık arttıkça giderimin azaldı ı, pH arttıkça ise giderimin arttı ı görülmektedir. Sıcaklık 25 °C iken pH 8,0, 10,0 ve 12,0’ de elde edilen giderimler 543, 586 ve 618 mg/g olacak ekilde artı göstermi tir. Sıcaklı ın 55 °C olması durumunda bu de erler azalarak 498, 559 ve 611 mg/g olacak ekilde elde edilmi tir.

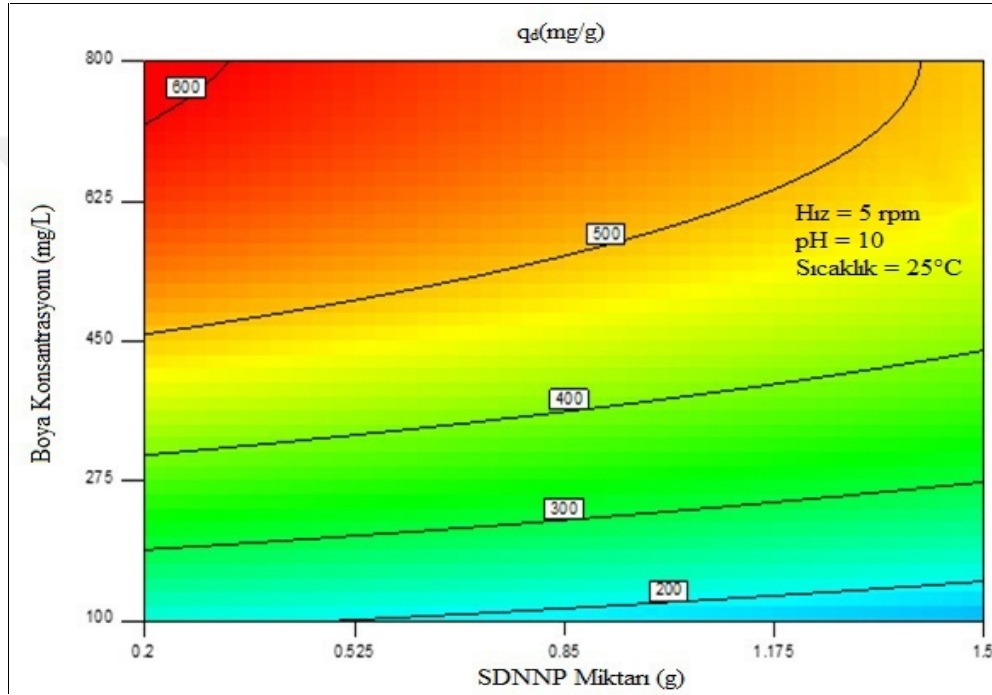
ekil 56’ da test edilen tüm de i kenlerin giderime etkisi gösterilmi tir.



**ekil 56.** Test edilen tüm de i kenlerin giderime etkisi

ekil 56'da boya konsantrasyonu en etkili pozitif yönde etkili parametre oldu u, pH nın yine pozitif yönde etki gösterirken di er de i kenlerin giderim üzerinde azaltıcı yönde etkili oldu u açıkça görülmektedir. Seçilen aralıklar göz öüne alındı nda en dü ük SDDNP ve yüksek boya deri imlerinin en iyi pH 8,0 ve sonrası giderime u radı ı görülmektedir. Dü ük sıcaklık ve karı tırma hızı tercih edilmelidir.

ekil 57'de tüm veriler de erlendirilerek RSM 'nin BR18 için hazırladı ı optimum giderim için çalı ma ko ulları verilmi tir.



**ekil 57.** BR18 için optimum çalı ma ko ulları

ekil 57'de elde edilen bulgulara göre; RSM nin tüm verileri de erlendirerek seçmi oldu u optimum çalı ma ko ulları; Sıcaklık 25°C, pH 10, çalkalama hızı 5, boya konsantrasyonu 100-800 mg/L, SDDNP miktarı 0,2-1,5 g arasında belirlenmi tir. Belirtilen optimum çalı ma ko ulları için 0,2 g SDDNP ve 450 mg/L konsantrasyonu ve üzerinde oldukça iyi giderim sa ladı ı saptanmı tır.

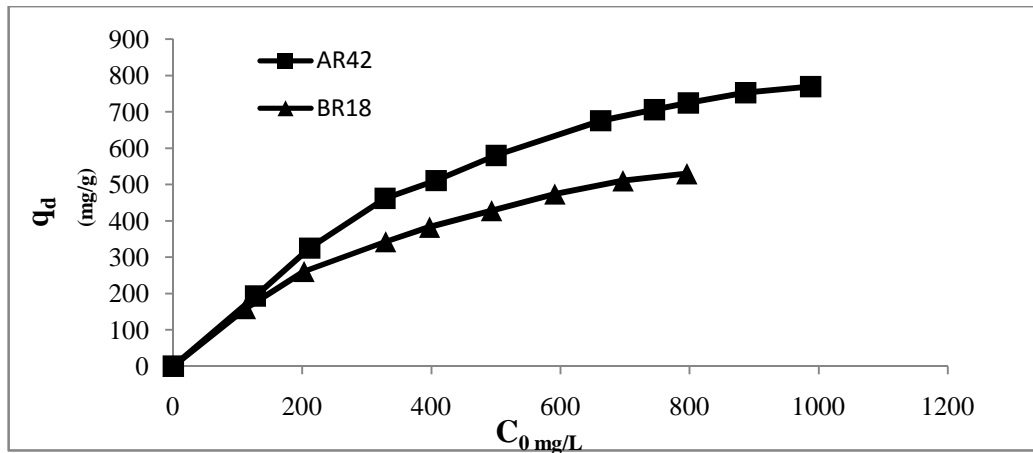
#### 4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Ko ulların Deneysel Olarak Belirlenmesi

Bu bölümde de AR42 ve BR18'in SDDNP üzerine adsorpsiyonunu etkisi deneysel olarak incelenerek optimum ko ullar belirlenmiştir. Bu amaçla ba langıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent (SDDNP) miktarı, pH, sıcaklık ve karı tırma hızının adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikli olarak boyarmadde çözeltilerinin SDDNP ile adsorpsiyonun da dengeye ulaşma süreleri kesikli çalkalayıcıda araştırılmıştır ve AR 42 için dengeye ulaşma süresi 150 dk ve BR18 için 180 dk olarak belirlenerek ve tüm deneysel çalı malar her bir boyarmaddenin dengeye ulaşma süresi tamamlanıncaya kadar yürütülmü tür.

#### 4.5. AR42 ve BR18 için Farklı Ba langıç Boyar Madde konsantrasyonunun Etkisi

SDDNP ile AR42 ve BR18 boyalarının adsorpsiyon ile gideriminde ba langıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda AR42 (100-1000 mg/L) ve BR18 (100-800 mg/L) boyarmadde çözeltileri, sabit SDDNP miktarı, sıcaklık, pH, çalkalama hızında, SDDNP üzerine adsorbsiyonu sa landı.

AR42 boyası için sabit tutulan ko ullar; 0.4 g SDDNP, sıcaklık 37°C, pH 3,0, çalkalama hızı 5 ve temas süresi 150 dakika; BR18 boyası için sabit tutulan ko ullar; 0,4 g SDDNP, sıcaklık 25°C, pH 10,0, çalkalama hızı 5 ve temas süresi 180 dakikadadır. Elde edilen verilerden dengedeki birim adsorbent miktarı ba ına adsorplanan boya miktarı ( $q_d$ ) hesaplanarak ekil 58' de sunulmu tur.

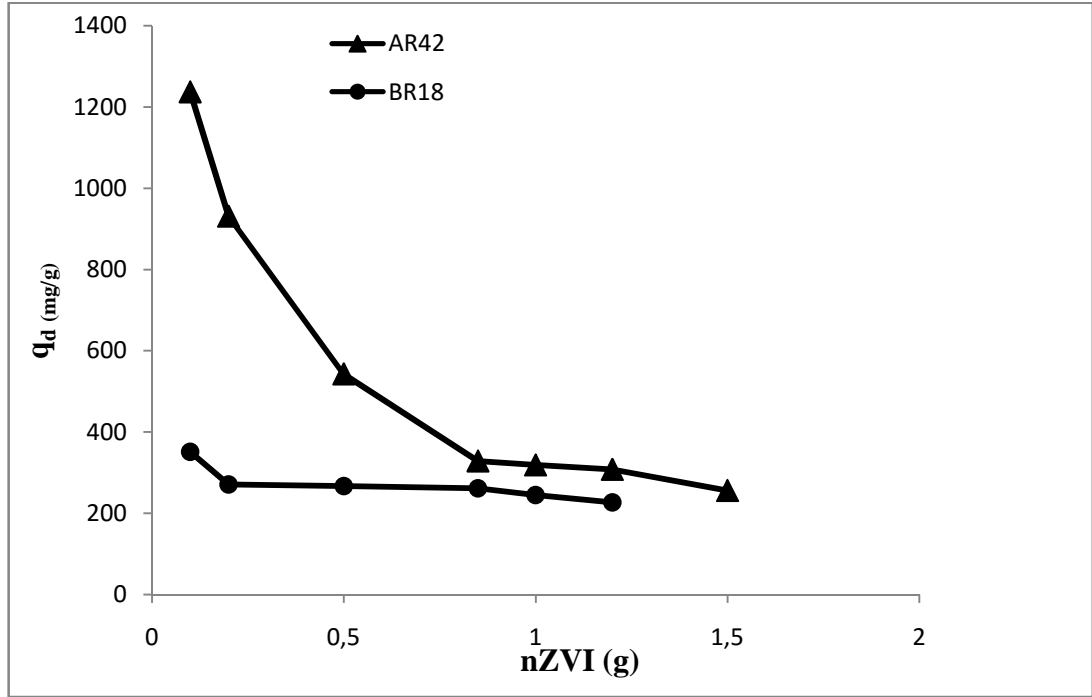


**ekil 58.** AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonuna ba langıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

ekil 58' den elde edilen bulgularda; her iki boya için de ba langıç boyar konsantrasyonu arttıkça adsorplanan boyarmadde miktarının arttı ı ancak AR42 için 900 mg/L ve BR48 için ise 700 mg/L ba langıç boyarmadde deri imlerinden sonra yakla ık olarak sabit kaldı ı gözlenmektedir. Bu sonuç u ekilde açıklanabilir: dü ük boyar madde konsantrasyonlarında adsorbent yüzeyinde bo aktif bölgeler vardır ancak ba langıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça sürücü güç ( C) artacağından bu aktif bölgeler boyar madde iyonları tarafından i gal edilerek doygun hale gelmeye ba lamı tır[Amri vd., 2014].

#### 4.6. AR42 ve BR18 için Farklı Adsorbent Miktarının Etkisi

AR42 ve BR18 için farklı adsorbent (SDDNP) miktarının etkisi di er deney ko ulları sabit tutularak ara tırılmı tır. Bu ko ullar AR42 için 650 mg/L ba langıç boyarmadde deri imi, 25°C sıcaklık, pH 3,0, çalkalama hızı 5 ve temas süresi 150 dakika, BR18 için, 400 mg/L ba langıç boyarmadde deri imi, 25°C sıcaklık, pH 10,0, çalkalama hızı 5, temas süresi 180 dakikadadır. Elde edilen sonuçlar ekil 59' da gösterilmi tir.



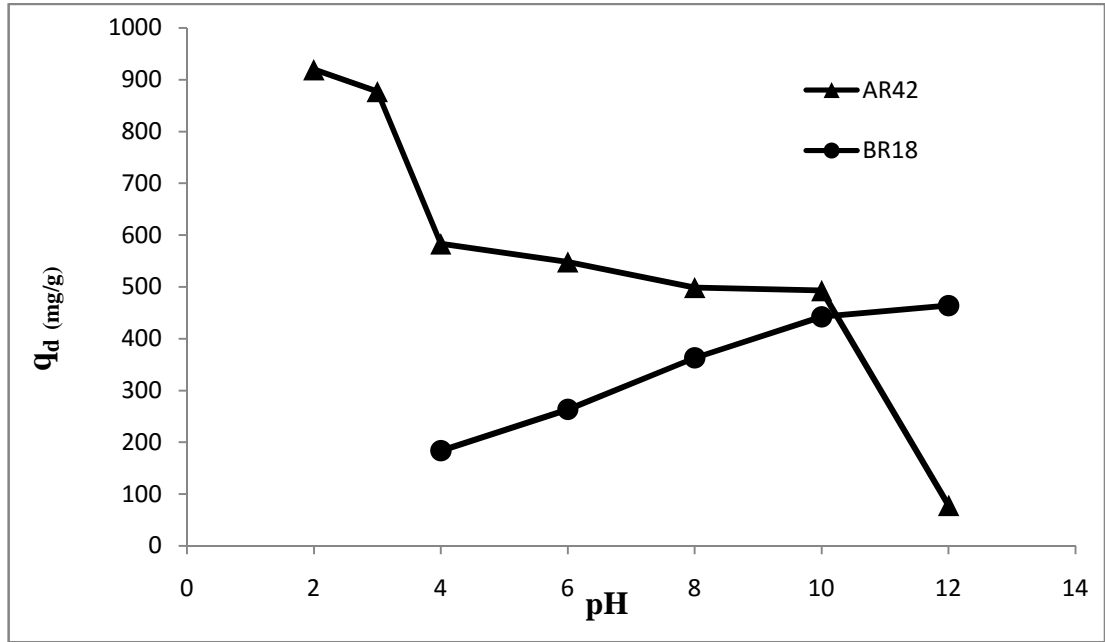
**ekil 59.** AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi

ekil 59'da elde edilen bulgularda; adsorbent miktarı arttıkça birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boya miktarında azalış görülmü tür. AR42 için adsorbent miktarı 0,2 g'dan 1,0 g'a artırıldı nda birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boya miktarının 1237 mg/g'dan 319 mg/g'a bazık boyada ise 350 mg/g'dan 244 mg/g dü tü ü belirlenmi tir.

Dü ük adsorbent miktarlarında, ortamda yeterince adsorbent bulunmadı ndan, birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan boyar madde miktarı fazladır. Yüksek adsorbent deri imlerinde adsorpsiyon miktarının dü mesi ise; yüksek adsorbent miktarından dolayı topakla ma gibi tanecik etkile imlerinden kaynaklanmaktadır.

#### 4.7. AR42 ve BR18 için Farklı pH Miktarının Etkisi

SDDNP üzerine AR42 ve BR18'in adsorpsiyonunda farklı pH miktarının etkisini belirlemek için; AR42 boyası için; ba langıç boyarmadde konsantrasyonu 650 mg/L, karı tırma hızı 5, SDDNP miktarı 0,2 g ve temas süresi 150 dakika, BR18 için; 400 mg/L ba langıç boyarmadde konsantrasyonu, çalkalama hızı 5, SDDNP miktarı 0,2 g ve temas süresi 180 dakika sabit tutularak incelenmi ve elde edilen sonuçlar ekil 60'da sunulmu tur.



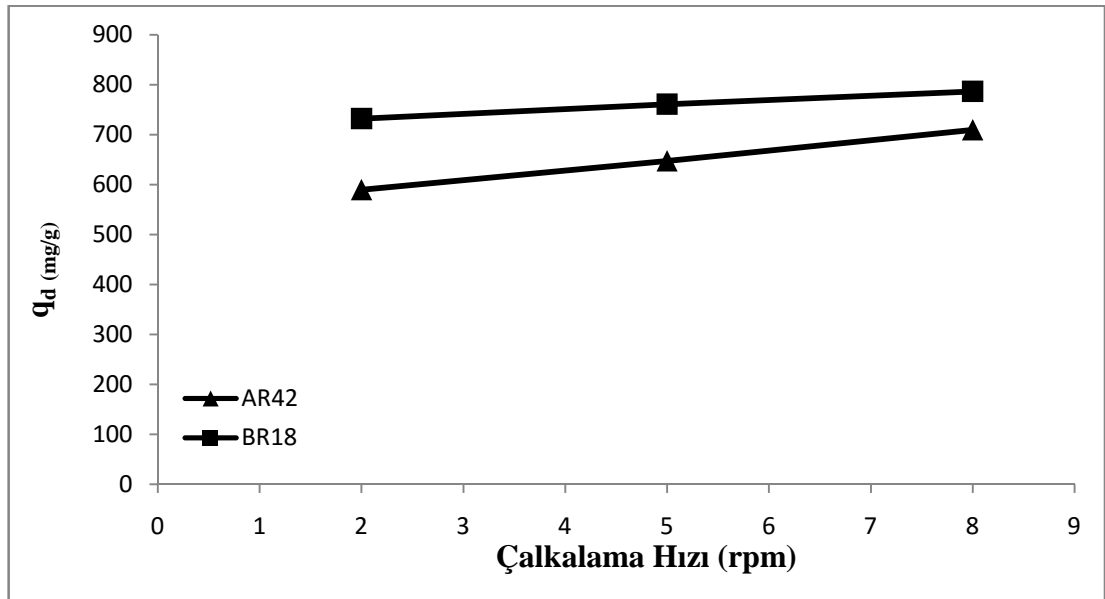
**ekil 60.** AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP üzerine adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

ekil 60'da elde edilen bulgularda; AR42 boyasının SDDNP üzerine adsorpsiyonunda pH arttıkça giderimin azaldı ı, BR18 boyasının ise pH arttıkça giderimin arttı ı ve pH 10'dan sonra dengeye geldi i belirtilmi tir.

Bunun nedeni adsorbentın izoelektrik noktasından (pH 8,5) dü ük pH de erlerinde adsorbent yüzeyi pozitif yüklendi inden, AR42 boyarmaddesindeki negatif yüklü boyar madde anyonları adsorbent yüzeyine kolayca adsorplanmakta, daha yüksek pH de erlerinde ise giderim miktarı oldukça azalmaktadır. BR18 için ise yüksek pH de erlerinde adsorbent yüzeyi negatif yüklendi inden bazik boyanın yüzeye tutunması daha kolay iken, dü ük pH'larda pozitif yüzey yükünden dolayı yüzeye tutunması daha zordur.

#### 4.8. AR42 ve BR18 için Farklı Çalkalama Hızının Etkisi

SDDNP üzerine AR42 ve BR18'in adsorpsiyonunda farklı çalkalama hızının etkisini belirlemek amacıyla AR42 boyası; 650 mg/L ba langıç konsantrasyonu, 0,2 g SDDNP miktarı, pH 3, 25°C sıcaklık ve 150 dakika temas süresi, BR18 için ise; 400 mg/L ba langıç konsantrasyonu, 0,2 g SDDNP miktarı, pH 10,0, 25°C sıcaklık ve 180 dakika temas süresi sabit tutularak farklı çalkalama hızlarının giderime etkisi incelenmi elde edilen sonuçlar ekil 61'de verilmi tir.



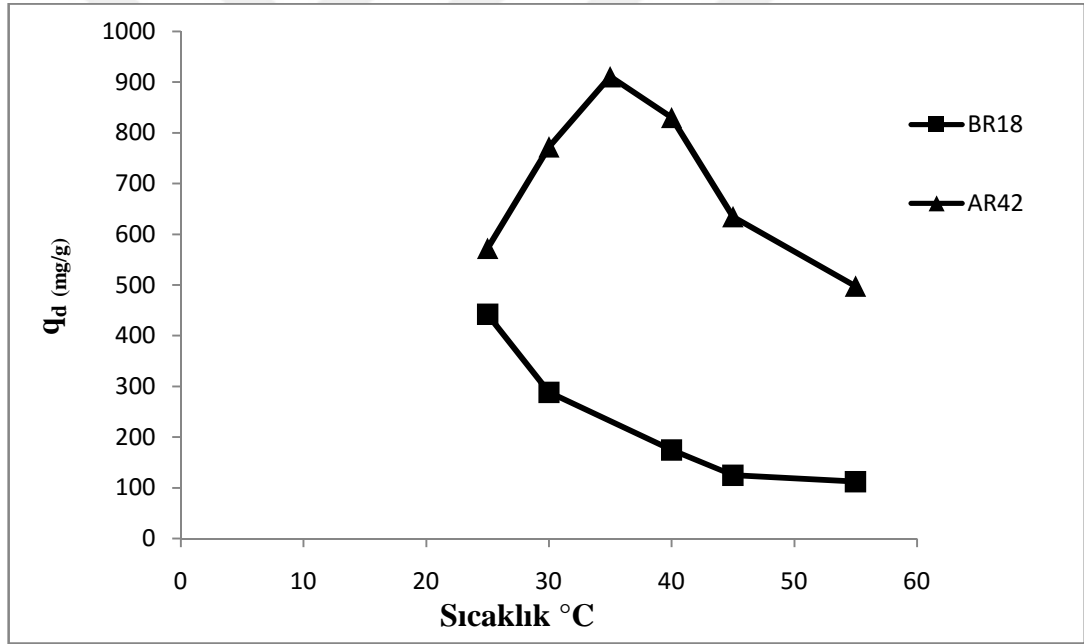
ekil 61. AR42 ve BR18 için farklı çalkalama hızının etkisi



ekil 61'den elde edilen bulgularda; her iki boya için hızın çok etkili bir parametre olmadığı ancak çalkalama hızının artmasıyla adsorbentin boyarmadde ile temasının artması sonucu az oranda da olsa adsorplama kapasitesinin arttığı belirlenmiştir.

#### 4.9. AR42 ve BR18 için Farklı Sıcaklı ının Etkisi

SDDNP üzerine AR42 ve BR18'in adsorpsiyonunda farklı sıcaklıkların etkisini belirlemek amacıyla; AR42 boyası; 650 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 0,2 g SDDNP miktarı, pH 3,0, çalkalama hızı 5 ve 150 dakika temas süresi, BR18 için ise; 400 başlangıç boyarmadde konsantrasyonunu, 0,2 g SDDNP miktarı, pH 10,0, çalkalama hızı 5 ve 180 dakika temas süresi sabit tutularak belirlenmiştir, elde edilen sonuçlar ekil 62'de gösterilmiştir.



ekil 62. AR42 ve BR18 için farklı sıcaklı ının etkisi

ekil 62'den elde edilen bulgularda; AR42 moleküllerinin sıcaklık etkisiyle hareketliliklerinin arttığı ve aynı zamanda adsorbentin yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyondan sorumlu olan merkezlerin aktifliğinin sıcaklıkla arttığı ve böylece adsorplama kapasitesinin arttığı ancak 35°C sıcaklıktan sonra azaldığı görülmektedir.

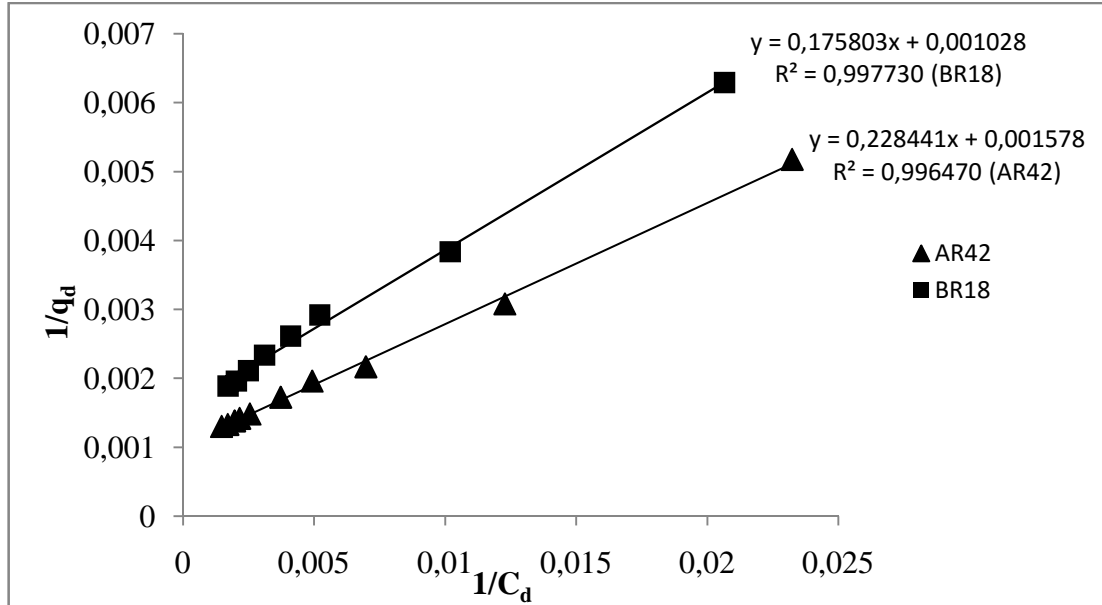
BR18' de ise dü ük sıcaklıklarda adsorbent adsorplama kapasitesinin yüksek oldu u sıcaklık arttıkça adsorplama kapasitesinin azald ı ı görölmektedir. Bu durum sıcaklı ın artması ile adsorbent yüzeyinin aktifli ini kaybetmesine ve yüzeydeki bazı aktif bölgelerin sıcaklıkla bozunmasına ba lanabilir. Sonuç olarak adsorpsiyon prosesinin her iki boyarmadde için egzotermik oldu unu göstermektedir.

#### 4.10. Denge Modelleri

Denge modellerinde, AR42 ve BR18 boyar maddelerinin SDDNP'ya adsorpsiyon proseslerinin denge e rilerini en iyi temsil eden korelasyonu belirlemek için Langmuir ve Freundlich izotermi modelleri de erlendirilmi ve sonuçlar a a ıda verilmi tir.

##### 4.10.1. Langmuir izotermi Modeli

AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait denge verilerinin tek tabaka adsorpsiyona uygunlu unun belirlenmesi amacıyla Langmuir izoterm modelinin do rusalla tırılmı 2.8.2 e itli i kullanılarak çizilen heriki boyarmaddeye ait izoterm do ruları ekil 63' de bu do ruların e im ve kayma de erlerinden elde edilen Langmuir izoterm sabitleri de Çizelge 24' de gösterilmi tir.



**ekil 63.** AR42 ve BR18' in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait langmuir izoterm do ruları (AR42 için pH 3,0, SDDNP 0,4 g/L, sıcaklık 37 °C, BR18: ba langıç pH 10,0, SDDNP miktarı 0,4 g/L, sıcaklık 25°C).

**Çizelge 24.** AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

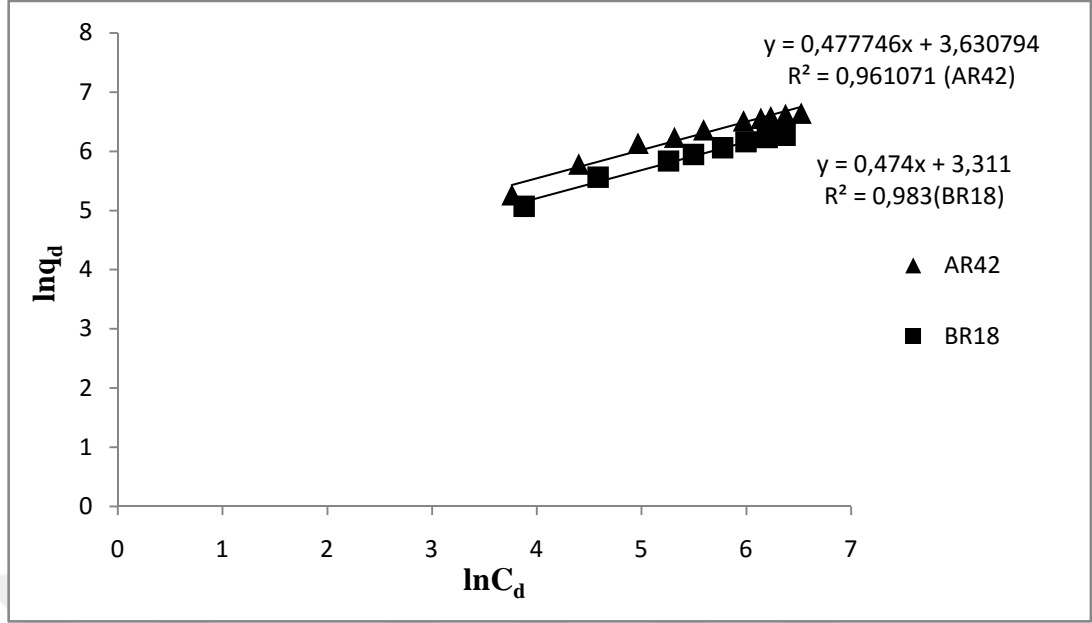
AR42	BR18
$Q_0 = 972,62 \text{ (mg/g)}$	$Q_0 = 633,71 \text{ (mg/g)}$
$b = 0,0058 \text{ (L/mg)}$	$b = 0,0069 \text{ (L/mg)}$
$R^2 = 0,9967$	$R^2 = 0,9964$

Çizelge 24 den elde edilen bulgularda; Her iki boya için  $R^2$  de erleri 0,99 dan büyüktür bu sonuç da göre her iki boyanın SDDNP'ya adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürüdü ünü göstermektedir. AR42'nin maksimum adsorplama kapasitesi ( $Q^0$ ) de eri 972,62 mg/g ve BR18'in ise 633,71 mg/g olarak saptanmı tır. Bu sonuç SDDNP'nin asit boyar maddesini bazik boyadan daha iyi giderdi ini göstermektedir.

Literatürde, Boparai ve ark., (2011), Kadmiyum iyonunun SDDNP 'ya adsorpsiyonunu incelemi ler ve Langmuir izoterm do rularının modeli en uygun açıkladı ını görmü lerdir. Ayrıca  $R^2$  de erini 0,99 ve maksimum adsorplama kapasitesi  $Q^0 = 769,2 \text{ mg/g}$  olarak bulmu lardır.

#### 4.10.2. Freundlich izotermi Modeli

AR42 ve BR18 'in SDDNP'ya adsorpsiyonu proseslerinde denge verilerinin çok tabakalı adsorpsiyon sistemine uygunlu unun belirlenmesi amacıyla Freundlich izoterm modeli kullanılmı tır. ekil 64' de AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm do ruları, Çizelge 25' de freundlich izoterm do rularının e im ve kayma de erlerinden elde edilen n ve  $K_f$  izoterm sabitleri hesaplanmı ve sonuçlar regrasyon katsayıları ile birlikte verilmi tir.



**ekil 64.** AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait freundlich izoterm do ruları (AR42: ba langıç pH: 3,0, SDDNP 0,4 g/L,sıcaklık 37°C: ba langıç pH 10,0, SDDNP miktarı 0,4 g/L, sıcaklık 25°C)

**Çizelge 25.** AR42 ve BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait Langmuir sabitleri

AR42	BR18
$\frac{1}{n} = 0,477$	$\frac{1}{n} = 0,474$
$n = 2,09316$	$n = 2,10970$
$K_f = 4273,601$	$K_f = 2046,405$
$R^2 = 0,961$	$R^2 = 0,983$

Çizelge 24'de görüldü ü üzere, Freundlich izoterm modeline ait  $R^2$  de erleri Langmuir katsayılarından daha dü üktür. Bu durum AR42 ve BR18' in SDDNP'ya adsorpsiyon proseslerinin çok tabakalı adsorpsiyon prensibine göre yürümedi ini göstermektedir. Bununla birlikte SDDNP için hesaplanan her iki boyanın  $1/n$  de erleri 1 ' den küçüktür ( $0 < 1/n < 1$ ), bu durum SDDNP'ın AR42 ve BR18 boyaları

için iyi bir adsorbent oldu unu ve bu sistemin adsorpsiyona elveri li birer proses olduklarını göstermektedir.

Shu ve ark. (2007) SDDNP'in Asit Black 24 boyasının renk giderimindeki performansını ara tırmı lar ve  $Q^0=609,4$  mg/g olarak bulmu lardır. Prosesin langmuir izotermine uydu unu ve freundlich regrasyon sabitlerinin langmuir'e göre daha dü ük oldu unu bildirmi lerdir.

Arshadi ve ark. (2014), adsorbent olarak kullandıkları SDDNP'yi Cd(II) a ır metaline adsorplamı lar  $Q^0= 547,5$  mg/g olarak bulmu lardır. Ayrıca langmuir ve freundlich izotermine uygunlu unu ara tırmı lar ve Langmuir izotermine uygun bulmu lar ayrıca tepkimenin yalancı birinci mertebe kinetik modele uygun oldu unu belirlemi lerdir.

Arabi ve Sohrabi (2014), SDDNP'yi adsorbent olarak kullanmı lar ve Metilen Blue boyasına adsorplamı lardır.  $Q^0=208,33$  mg/g bulmu lar Langmuir ve freundlich izoterm do rularını prosese uygulamı lar ve Langmuir izotermiyle prosesin açıklanabildi ini belirtmi lerdir.

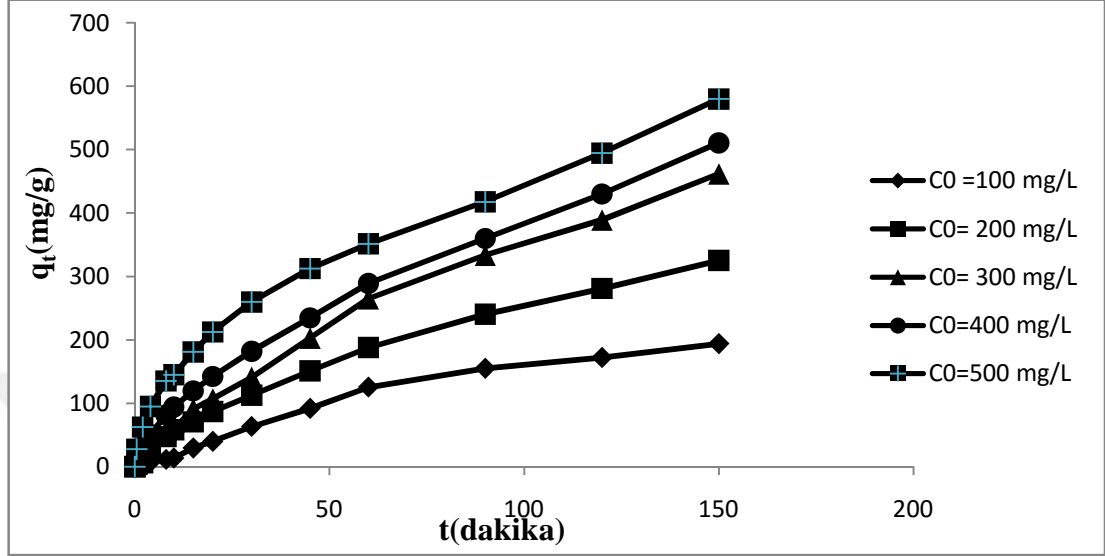
Bu çalı mada AR 42 boyarmaddesi için elde edilen  $Q^0= 972,62$ mg/g de eri ve BR18' in  $Q^0= 633,71$  mg/g maksimum adsorplama kapasitesi de erleri yukarıda belirtilen literatür ile kıyaslandı nda SDNNP'nin AR42 ve BR18 boyarmaddeleri için uygun bir adsorbent oldu u söylenebilir.

#### 4.11. Adsorpsiyon Kineti i

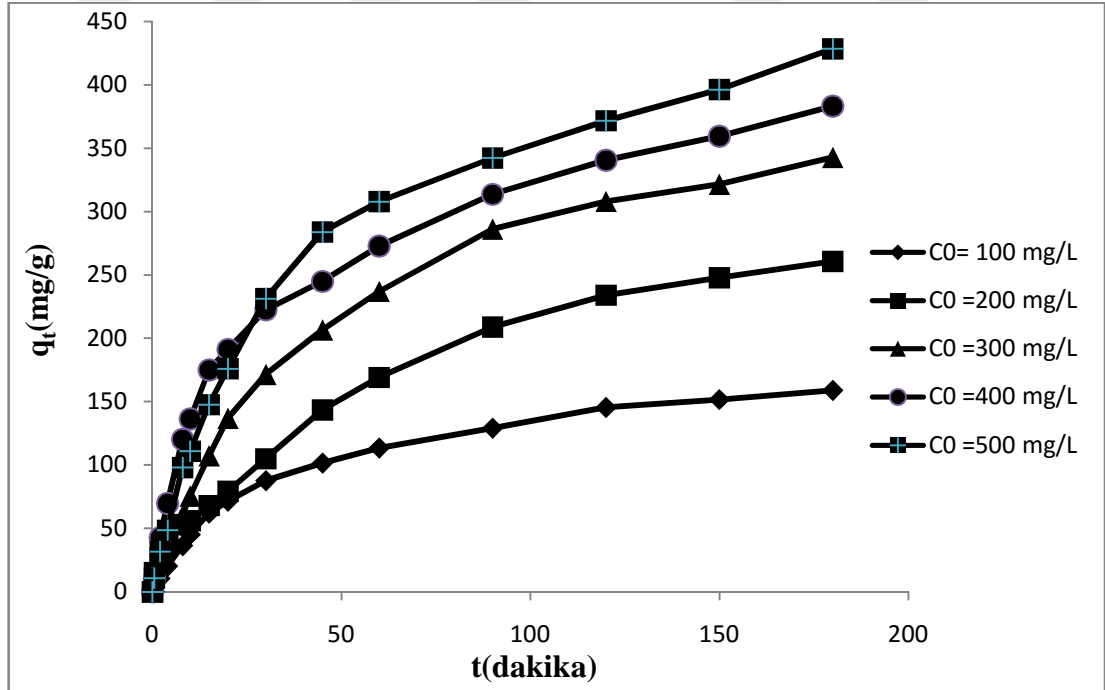
Adsorpsiyon kineti i bölümünde çe itli zaman aralıklarında adorpsiyon ortamındaki boya konsantrasyonu de erlerinden yola çıkılarak elde edilen deneysel sonuçların yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin verilerine uygunlu u incelendi ve bu model hız sabitleri belirlendi. Bu kinetik modellerin verileri adsorpsiyonun mekanizmasını belirlemede yardımcı olmaktadır. AR42 ve BR18 boyar maddesinin SDDNP'ya adsorpsiyon kineti i ayrı ayrı incelenmi tir.

#### 4.11.1. AR42 ve BR18 Boyarmaddelerinin Yalancı Birinci Derece Kinetik Modeli

AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin SDDNP'ye adsorpsiyonunda zamanla adsorplama kapasitesi de i imleri sırasıyla ekil 65 ve ekil 66'da verilmi tir.



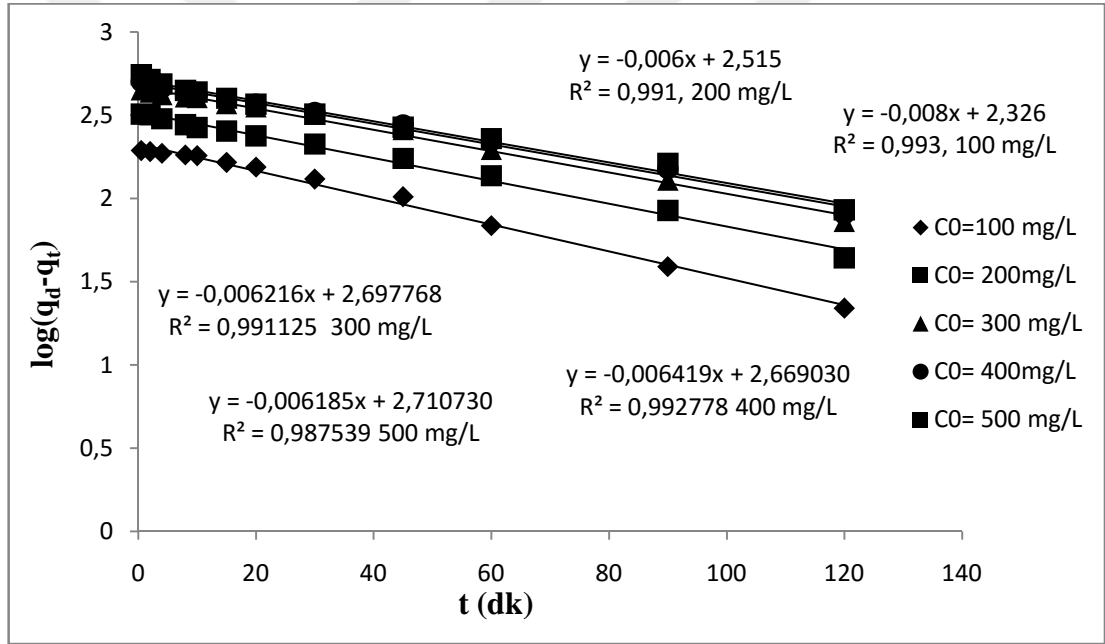
**ekil 65.** SDDNP üzerine birim adsorbent ba ına adsorplanan AR42 miktarının zamanla de i imi (ba langıç pH 3,0, sıcaklık 37 °C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L).



**ekil 66.** SDDNP üzerine birim adsorbent ba ına adsorplanan BR18 miktarının zamanla de i imi (ba langıç pH 10,0, sıcaklık 25°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L)

ekil 65 ve ekil 66’da görüldü ü üzere SDDNP üzerine birim adsorbent başına adsorplanan AR42 ve BR18 boyarmaddeleri miktarları adsorpsiyon başlangıcında hızlı daha sonra yavaş olarak dengeye ulaşmaları gözlenmektedir.

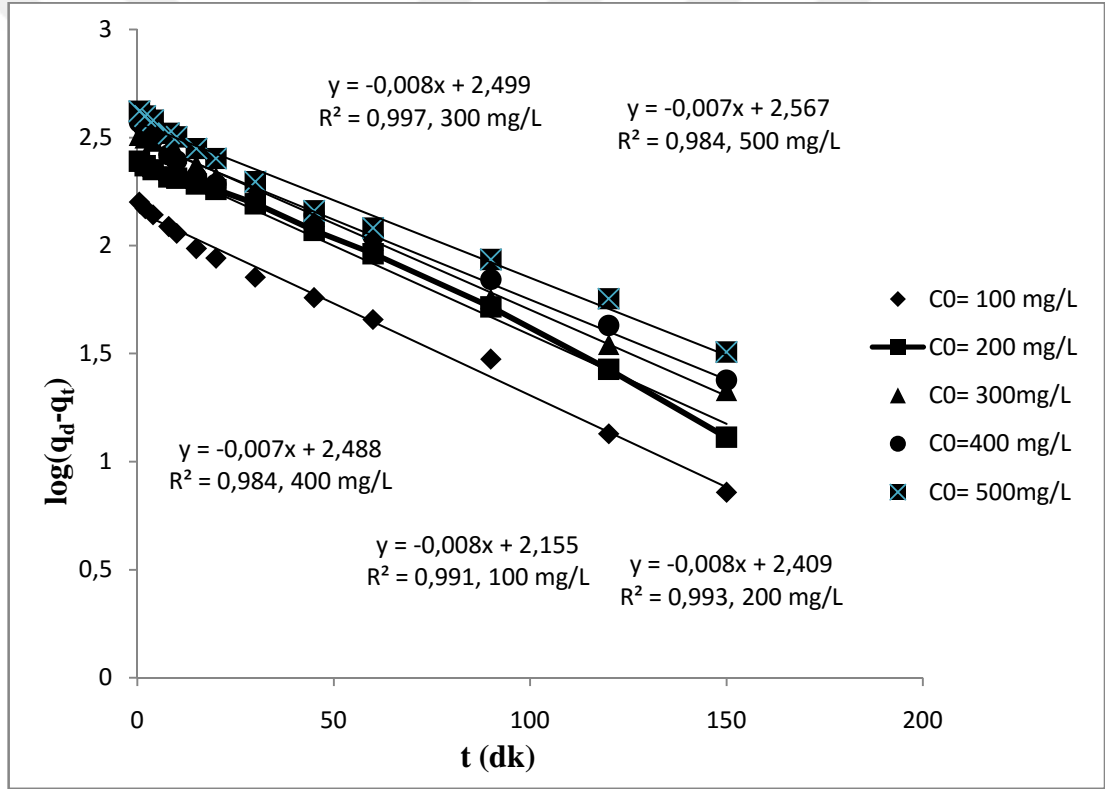
AR42 ve BR18’in SDDNP’ya adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca birinci derece kinetik modele uygunluğunu yalnızca birinci derece kinetik modelin dorusal formu olan 2.10 e itli i kullanılarak incelenmiştir ve farklı AR42 ve BR18’in konsantrasyonları için zamana (t) karşı  $\log(q_d - q_t)$  değerleri grafiğine geçirilmiştir ve elde edilen grafik; hız sabiti ve regresyon katsayısı değerleri sırasıyla AR42 için ekil 67 ve Çizelge 26’da, BR18 için ekil 68 ve Çizelge 27’de verilmiştir.



ekil 67. AR42’ nin SDDNP’ye adsorpsiyonuna ait yalnızca birinci derece kinetik modelin dorusal formu (başlangıç pH 3,0, sıcaklık 37°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L)

**Çizelge 26.** AR42'nin SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik model verileri ve regrasyon de erleri

C <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>1</sub> (1/dk)	q <sub>deneyse</sub> (mg/g)	q <sub>teorik</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
100	0,01856	211,8639	193,2	0,991
200	0,01579	328,0356	325	0,993
300	0,01478	466,6916	461,76	0,998
400	0,01430	498,6181	510,88	0,984
500	0,01424	513,7242	579,85	0,984



**ekil 68.** BR18' in SDDNP adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH 10,0, sıcaklık 25°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L)



**Çizelge 27.** BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik model verileri ve ve regrasyon de erleri

C <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>1</sub> (1/dk)	q <sub>deneyssel</sub> (mg/g)	q <sub>teorik</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
100	0,0196	143,1377	158,94	0,991
200	0,0190	256,6823	260,79	0,993
300	0,0184	315,677	342,74	0,998
400	0,0170	307,9981	383,16	0,984
500	0,0165	369,4681	428,42	0,984

ekil 67 ve ekil 68' de görüldü ü üzere deneysel veriler yalancı birinci derece kinetik modele oldukça uyum sa lamaktadır. Çizelge 26 ve 27'de verilen yalancı birinci derece kinetik model için regrasyon katsayılarının her iki boyarmadde için oldukça yüksek olması ve ayrıca deneysel (q<sub>deneyssel</sub>) ve teorik (q<sub>teorik</sub>) olarak model denkleminde hesaplanan adsorplama kapasitesi de erleri birbirlerine oldukça yakın olması yalancı birinci derece kinetik modelin adsorpsiyon sistemine uygunlu unu ispatlamaktadır.

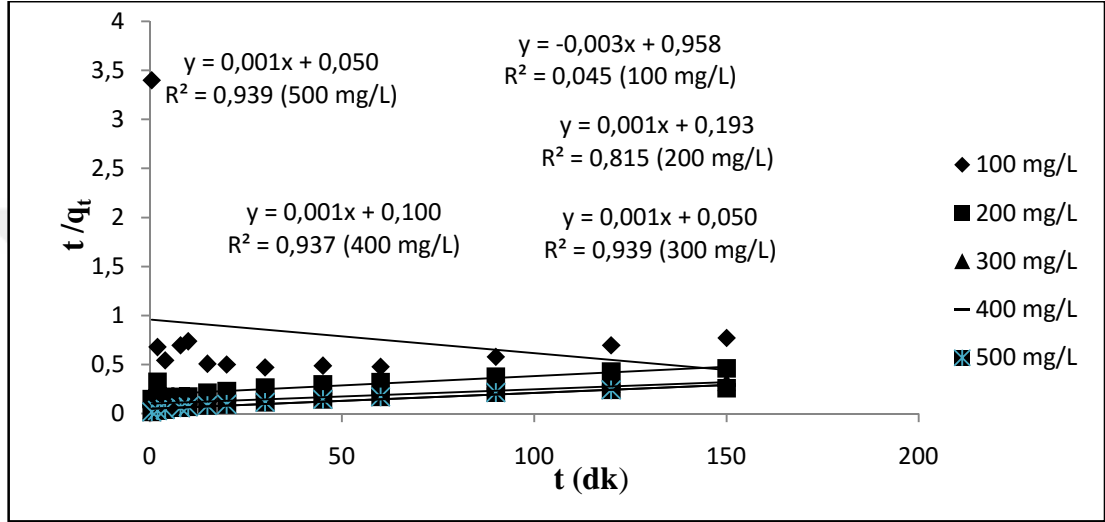
Lina ve ark. (2008), bir asit boyası olan AB24'ün nano/mikro boyutlu SDDNP ile giderimini ara tırmı lar reaksiyon kineti inin yalancı birinci derece kineti ine uydu unu belirtmi lerdir.

Shu ve ark.(2007), SDDNP' nin Asit Black 24 (AB24) boyasının renk giderimindeki performansını ara tırmı lar reaksiyon kineti ini yalancı birinci derece kinetik modele uydu unu ve k sabitinin 0,046-0,603 dakika<sup>-1</sup> oldu unu,

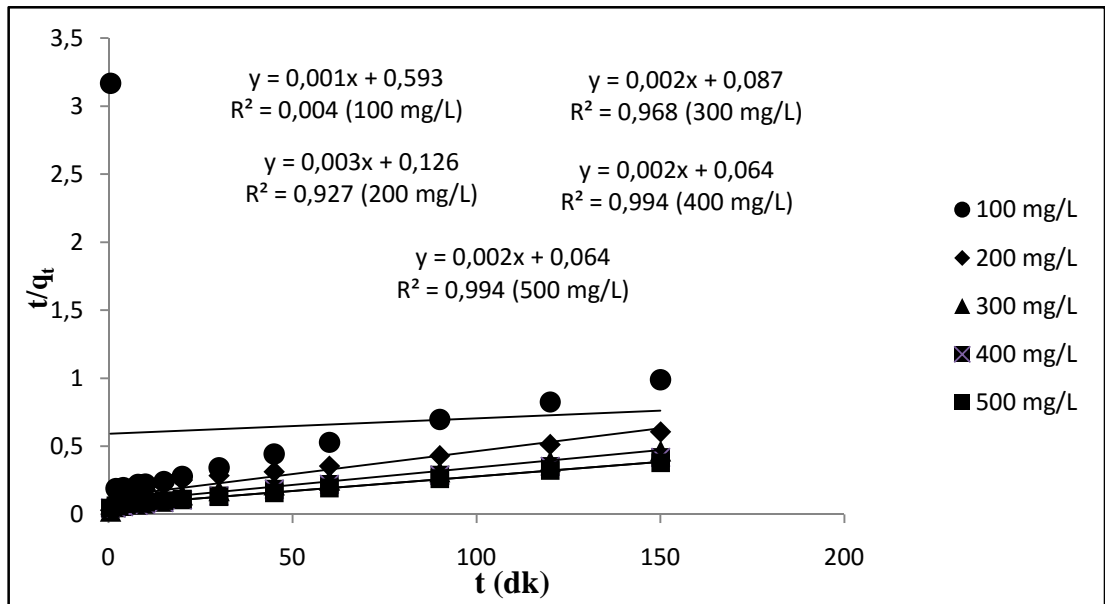
Hou ve ark., (2007), SDDNP' nin Metilen Orange, Orange I ve Orange II azo boylarına kar ı göstermi oldu u renk giderim performansını ara tırmı lardır. Reaksiyon kineti ini sıfırncı derece kinetik model ile açıklanı lar ve dü ük pH'larda metilen orange boyasına kar ı yüksek giderim etkinli i gösterdi ini

#### 4.11.2. AR42 ve BR18 Boyarmaddelerinin Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli

AR42 ve BR18 boyarmaddelerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygunlu u yalancı ikinci dereceden kinetik modelin do rusal e itli i olan 2.10.2 e itli inde kullanılarak yapılmı ve farklı AR42 ve BR18 konsantrasyonlarında zamana (t) kar ı (t/q<sub>t</sub>) de erleri grafi e alınarak incelenmi ve ekil 69 ve ekil 70' de gösterilmi tir.



**ekil 69.** AR42' nin SDDNP adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH 3,0, sıcaklık 37°C, adsorbent konsantrasyonu 0,4 g/L, temas süresi 150 dakika)



**ekil 70.** BR18' in SDDNP adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli do ruları (ba langıç pH:10, sıcaklık 25°C, adsorbent konsantrasyonu 0.4 g/L, temas süresi 150 dakika)

ekil 69 ve ekil 70'den elde edilen bulgularda; AR42 ve BR18 için dü ük boyar madde konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece kinetik modele uymadı 1, fakat konsantrasyon arttıkça (300,400,500 mg/L) yalancı ikinci derece kinetik modele uyumun dü ük konsantrasyonlara göre daha yüksek oldu u görülmü tür. Bu nedenle modele ait sabitler hesaplanmamı tır.

Literatürde Jabeen ve ark. (2011), Cr(IV)'ün SDDNP'ye adsorpsiyonunun kinetik modellere uygunlu unu incelemi ler ve hem yalancı birinci derece hem de yalancı ikinci derece kinetik modele uydu unu tespit etmi lerdir. Ayrıca yalancı birinci derece kinetik modelin yalancı ikinci derece kinetik modele göre daha uygun oldu unu bildirmi lerdir.

Li ve ark (2013), U(VI) 'un SDDNP'ye adsorpsiyonunu yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunlu unu incelemi ler ve sistemin yalancı birinci derece kinetik modele göre ilerledi ini bildirmi lerdir.

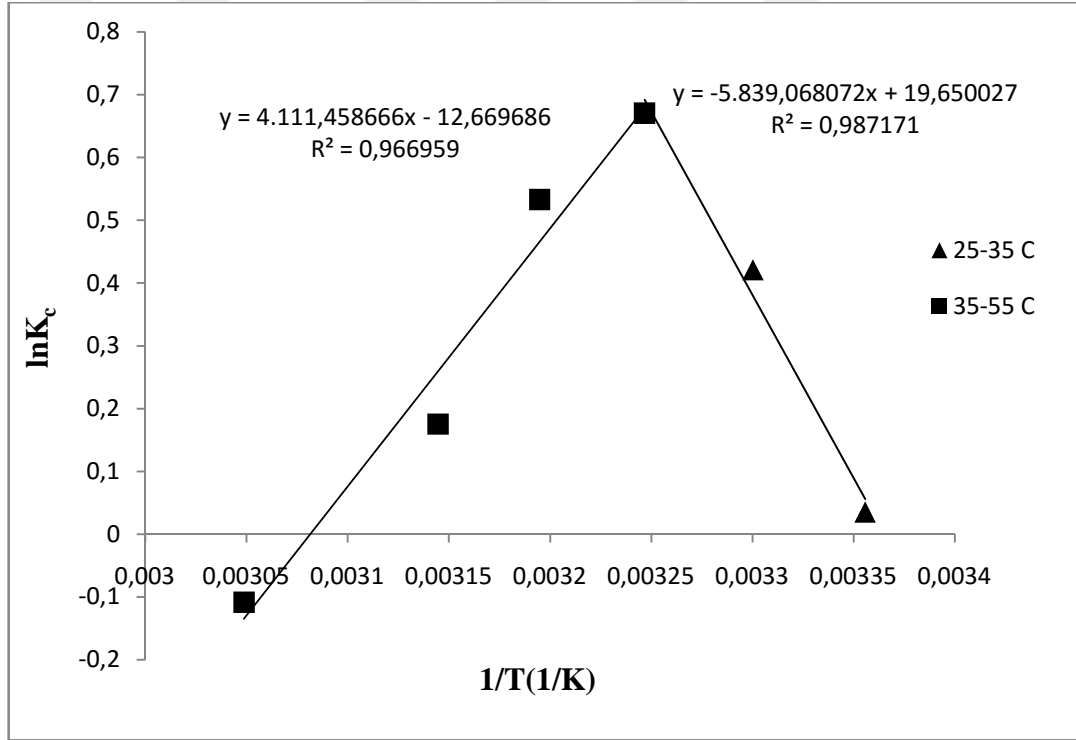
Arshadi ve ark. (2014), Pb(II)'ün SDDNP'ye adsorpsiyonunu yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunlu unu incelemi ler ve sistemin her iki kinetik modele de uydu unu fakat yalancı birinci derece kinetik modeldeki  $R^2$  de erlerinin yalancı ikinci derece kinetik modeldeki  $R^2$  de erlerine göre daha yüksek olmasından dolayı sistemin yalancı birinci derece kinetik modele göre ilerledi ini bildirmi lerdir.

Bangash ve ark. (2011), Asit blue'nun SDDNP'ye adsorpsiyonunu yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunlu unu incelemi ler ve sistemin yalancı birinci derece kinetik modele uydu unu belirlemi lerdir.

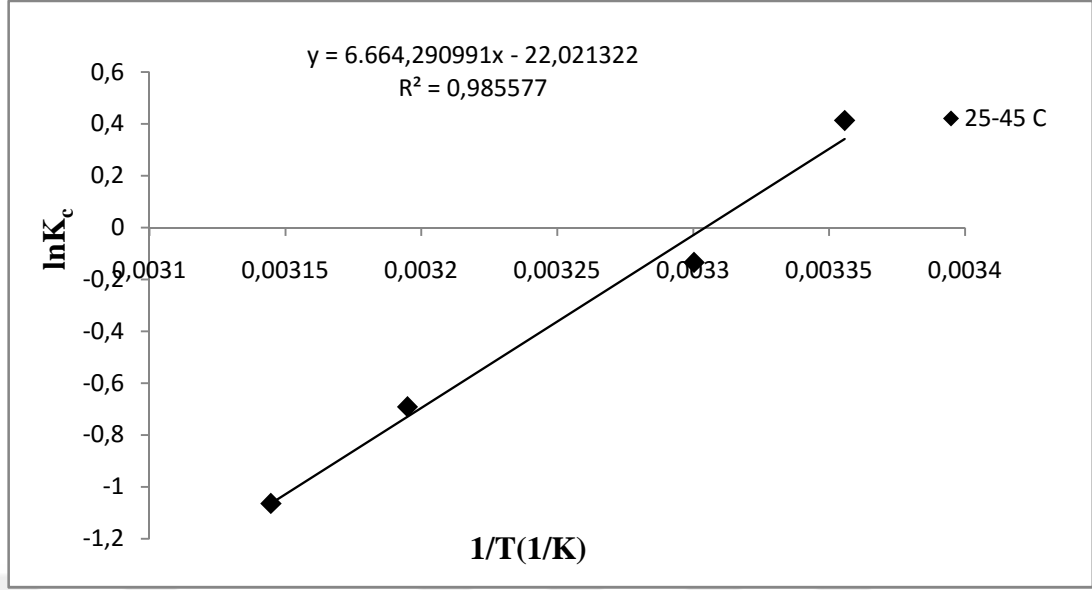
Lv ve ark. (2012) Cr(VI)'nın SDDNP'ye adsorpsiyonunu incelemi ler ve reaksiyon kineti inin yaancı ikinci derece kinetik modele uygun oldu unu ve tepkimenin endotermik oldu unu bildirmi lerdir.

#### 4.12. Termodinamik Çalışmalar

AR42 ve BR18 boyar maddesinin SDDNP'ya adsorpsiyonu proseslerinde sıcaklığın etkisini de erlendirmek için Gibbs serbest enerji de ğeri ( $\Delta G$ ), entalpi de ğeri  $\Delta H$  ve entropi de ğeri  $\Delta S$  gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir. Van't Hoff e ğitli ğine göre belirlenen  $1/T$  de ğerlerine karşı  $\ln K_c$  de ğerleri grafi ğe geçirilmi ve elde edilen do rular AR42 boyası için ekil 63' de BR18 boyası için ekil 64' de verilmi tir. ekil 63 ve 64 deki do ruların e ğim ve kaymasından sırasıyla  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  de ğerleri; Gibbs serbest enerji de ğeri ( $\Delta G$ ) 2.11, 2.11.1, 2.11.2 ve 2.11.3 e ğitliklerinden de ğerleri belirlenmi ve AR42 için ekil 71 ve Çizelge 28' de, BR18 için ekil 72 de ve Çizelge 29' da verilmi tir.



**ekil 71.** AR42 boyasına ait Van't Hoff e ğitli ği ile elde edilen do rular (ba langıç boyar madde konsantrasyonu 650 mg/L pH: 3, adsorbent konsantrasyonu : 0,4 g/L, temas süresi 120 dakika)



**ekil 72.** BR18 boyasına ait Van't Hoff e itli i ile elde edilen do rular (ba langıç boyarmadde konsantrasyonu 400 mg/L, pH: 10, adsorbent konsantrasyonu : 0,4 g/L, temas süresi 150 dakika)

**Çizelge 28.** AR42'nin SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (K)	$\Delta G$ (J / mol)	$\Delta H$ (J / mol)	$\Delta S$ (J / mol)
298	-87,33	-48546,30	-163,37
303	-1060,68		
308	-1717,55		
313	-1386,47	-34182,68	-105,38
318	-462,89		
328	296,26		

**Çizelge 29.** BR18'in SDDNP'ya adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (K)	$\Delta G$ (J / mol)	$\Delta H$ (J / mol)	$\Delta S$ (J / mol)
298	-87,33	-55406,99	-183,07
303	-1060,68		
308	-1717,55		
313	-1386,47		
318	-462,89		

Çizelge 28' den elde edilen bulgularda; 298 - 308 K arasında  $\Delta G < 0$  oldu u görülmektedir. Bu durum AR42' nin SDDNP'ya adsorpsiyonunun ekzotermik oldu u, Gibbs enerji sabitinin tüm sıcaklıklarda negatif oldu u ve bu duruma göre tepkimenin dı arıdan bir etki gerekmeksizin kendili inden gerçekleşti i, entropinin  $\Delta S < 0$  oldu u için stabil bir sistem oldu u belirlenmi tir.

Çizelge 29' dan elde edilen bulgularda; BR18 için Gibbs enerji sabitinin tüm sıcaklık de erleri için negatif oldu u ve bu duruma göre tepkimenin dı arıdan bir etki gerekmeksizin kendili inden gerçekleşti i, entalpinin negatif oldu u ve tepkimenin egzotermik bir tepkime oldu u, entropinin ise  $\Delta S < 0$  oldu u ve bu duruma göre stabil bir sistem oldu u belirlenmi tir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNER LER

Bu çalı mada sıfır de erlikli demir nanopartikülün üretimi, optimizasyonu ve AR42 ve BR18 boylarına adsorpsiyonu incelenmi tir.

SDDNP üretim parametrelerini optimize etmek için demir konsantrasyonu, sodyum bor hidrür konsantrasyonu, HTAB konsantrasyonu, karı tırma hızı, Sodyum bor hidrür aktarım hızı ve sıcaklı ın etkisi belirlenerek optimum ko ullar olu turulmu tur. Optimum ko ullarda üretilen SDDNP için; SEM, ZetaSizer, XRD, XRF, FT-IR analizi yapılmı Adsorpsiyon çalı maları kesikli sistemde gerçekleştirilmi tir. SDDNP'ya AR42 ve BR18'in adsorpsiyonu; ba langıç pH'ı, ba langıç boyar madde deri imi, sıcaklık, çalkalama hızı ve adsorbent deri imi parametre olarak incelenmi ayrıca denge, kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmi ve bu çalı malarda elde edilen sonuçlar maddeler halinde a a ıda verilmi tir.

1. SDDNP üretiminde yüzey aktif madde olarak kullanılan HTAB'ın oldukça iyi bir yüzey aktif madde oldu u ve 0,0001 M' lik konsantrasyonun SDDNP' ın tanecik boyutunu 84,46 nm' den 32 nm' ye dü ürdü ü gözlemlenmi tir. Olumlu etkilerine kar ı HTAB'ın belirlenen miktardan fazla kullanılması numunenin tanecik boyutunu küçültmek yerine artırdı ı belirlenmi tir.

2. Demir ve sodyum bor hidrür konsantrasyonun e it oldu u durumlarda taneci in az olu tu u ve boyutunun büyük oldu u, demir ile sodyum bor hidrür konsantrasyonun 1:4 oranında kullanılması ile en küçük tane boyutuna ula ılmı tir (18,17nm). Bor hidrür konsantrasyonun 1 M' a artması ile SDDNP'ın tanecik yapısının bozuldu u ve taneciklerin agregasyon e ilimi gösterdi i belirlenmi tir.

3. Sodyum bor hidrür ekleme hızının SDDNP üretiminde önemli bir parametre oldu u görülmü tür. Yüksek hızlarda SDDNP taneciklerinin kümelenmi i ve daha büyük taneler olu tu u belirlenmi tir. Dü ük aktarım hızlarında ise (0,1 rpm) karı tırma hızının artırılması gerekti i belirlenmi tir.

4. Dü ük karı tırma hızlarında SDDNP'ın kümelenmi i, kümelenmenin artmaması için karı tırma hızının belirli oranda artırılması gerekti i fakat çok yüksek

karı tırma hızlarında malzeme boyutuna pozitif bir katkı sağlamadı ı belirlenmi tir.

5. Sıcaklı ın SDDNP üretiminde öneminin çok büyük oldu u anlaşılmı tir. Sıcaklık arttıkça tane boyutunun büyüdü ü 45 °C ' de tanecik boyutunun nanometre ölçe inin üzerine çıktığı belirlenmi tir. Deney kendi sıcaklı ında (yaklaşık 10 °C) bırakıldı ında tanecik boyutu anlamında olumlu sonuçlar elde edilmi tir.

6. SDDNP' ın izoelektrik noktasını belirlemek amacıyla pH 2,0-12,0 arasında zeta potansiyel ölçülmü ve sentezlenen SDDNP'nin izoelektrik noktası 8,5 olarak bulunmu tur.

7. SDDNP için optimum üretim ko ulları 0,05 M FeCl<sub>3</sub>, 0,2 M NaBH<sub>4</sub>, 0,0001 M HTAB, 400 rpm karı tırma hızı, 1 rpm NaBH<sub>4</sub> ekleme hızı, 10 °C sıcaklık ve pH 6,85 olarak belirlenmi ve bu optimum ko ullarda 1:1 (FeCl<sub>3</sub>:NaBH<sub>4</sub>) hacimsel oranında adsorpsiyon için SDDNP üretimi yapılmı tur.

8. Optimum ko ullarla üretilen SDDNP' ın SEM analizinde boyutları monodisperse yakın 10-40 nm arasında oldu u belirlenmi tir.

9. Optimum ko ullarda üretilen SDDNP'in EDX analizinde %72.02 Fe , % 13.06 O ve % 5.36 B elementi bulunmu tur.

10. XRD analizinde 1,54 kV' da 2 θ ' da 10°–100° arasında tarama yapılarak XRD kütüphanesine girilen SDDNP pdf kartıyla SDDNP'in 45,233° ve 82,3°' de pik verdi i gözlemlenmi tir.

11. Optimum artlarda üretilen SDDNP'in Zeta Sizer analizinde 18,17-39,51 nm aralı ında ölçülmü tür.

12. Optimum artlarda üretilen SDDNP'in BET yüzey analizinde yüzey alanı 7,7931 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmu tur.

13. FT-IR analizinde 1380 cm<sup>-1</sup>' de FeO pikleri görülmü tür. Bunun yanı sıra 750 cm<sup>-1</sup>'de SDDNP pikleri bulunmu tur. 1650 cm<sup>-1</sup> C=C, 1333 cm<sup>-1</sup> C-OH, 1255 cm<sup>-1</sup> de C=O ve 1077 cm<sup>-1</sup>'de alkoksi (C-O) yapılarından sinyal alınımı tir.



14. AR42 ve BR18' in RSM ile optimizasyonunda her iki boya için Kuadratik modelin uygun oldu u belirlenmi tir. Ayrıca her iki boya için ANOVA istatistiksel hesaplamada sinyal de erinin 4 den büyük oldu u ve modelin kusursuz oldu u saptanmı tir.

15. AR42 boyası için test edilen de i kenlerde en etkili de i kenin ba langıç boyar madde deri imi oldu u, sıcaklık artı mın adsorpsiyonu olumsuz etkiledi i görülmü tür.

16. AR42 için tüm parametreler gözönüne RSM paket pro ramında alındı nda optimum adsorpsiyon ko ulları; Sıcaklık 38,12°C , pH 3,83, hız 2,60, boya konsantrasyonu 900 mg/L, SDDNP miktarı 0,2 g olarak belirlenmi tir.

17. BR18 boyası için test edilen de i kenlerde en etkili de i kenin ba langıç boyar madde deri imi oldu u belirlenmi tir. Ayrıca BR18'in gideriminin AR42 'ye göre daha dü ük oldu u ve BR18'in AR42'ye göre dengeye ula ma süresinin daha fazla oldu u görülmü tür.

18. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda her iki boyar madde için ba langıç boyar madde konsantrasyonun artmasıyla adsorplama kapasitesinin arttı ı daha konsantrasyon arttıkça dengeye geldi i belirlenmi tir.

19. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda her iki boyar madde için adsorbent miktarı arttıkça giderim oranı dü mü tür. Bunun nedeni adsorbent miktarı arttıkça adsorbentin agregasyona daha meyilli olmasıdır. AR42' için adsorbent miktarı 0,2 g' den 1,0 g' e artırıldı nda birim adsorbent kütleinde adsorplanan boya miktarının 1237mg/g' dan 319 mg/g' a bazık boyada ise 350 mg/g dan 244 mg/g'a dü tü ü belirlenmi tir.

20. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda AR42 boyasının pH arttıkça giderimin azaldı ı, BR18 boyasının pH arttıkça giderimin arttı ı ve pH 10'dan sonra dengeye geldi i görülmü tür.

21. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda çalkalama hızı arttıkça adsorplama kapasitesinin çok az da olsa artı gösterdi i saptanmı tir.

22. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda, Her iki boya için farklı sıcaklık de erlerinin etkisi; AR42' nin yakla ık 35 °C 'ye kadar adsorpsiyonunun arttı ı 35 °C üstüne ıkıldı ında adsorpsiyonun dü tü ü belirlenmi tir. Bunun nedeninin boyarmadde moleküllerinin hareketlili inin artması ve ayrıca adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin artması oldu u dü ünülmektedir. BR18'in ise en yüksek adsorpsiyonunun dü ük sıcaklıklarda oldu u ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun dü tü ü saptanmı tir. Ayrıca her iki boya için yüksek sıcaklı ın adsorpsiyonu negatif yönde etkiledi i belirlenmi tir.

23. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda denge modellemesi yapıldı ında her iki boya için Langmuir izoterm modeline uygunluk için  $R^2$  de erlerinin 0,99 dan büyük oldu u saptanmı tir. Buna göre her iki boyanın SDDNP'ya adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyon prensibine uygun olarak yürüdü ünü göstermektedir. Her iki boya için Langmuir zoterm modelinin prosesi açıkladı ı belirlenmi tir.

24. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda denge modellemesi Freundlich izoterm modeline göre de yapılmı , heriki boya için modelden elde edilen  $R^2$  de erleri yüksek olmasına ra men Langmuir modelinkinden dü üktür. Bu durum AR42 ve BR18' in SDDNP'ya adsorpsiyon proseslerinin tek tabakalı prosese daha uygun oldu unu göstermektedir.

25. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda adsorpsiyon kineti i ara tırılmı ve her iki boya için yalancı birinci derece kinetik modele yalancı ikinci mertebe kinetik modelden çok daha iyi uyum sa lamı tir.

27. AR42 ve BR18'in SDDNP'ye adsorpsiyonunda termodinamik çalı malarda; AR42 için; 313-328 K arasında  $\Delta H < 0$  oldu u görülmektedir. Bu durum AR42' nin SDDNP'ya adsorpsiyonunun ekzotermik oldu unu Gibbs enerji sabitinin 328 K hariç tüm sıcaklıklarda negatif oldu u ve bu duruma göre tepkimenin dı arıdan bir etki gerekmeksizin kendili inden gerçekleşti i, Entropinin ise 313-328 K aralı ında  $< 0$  oldu u için stabil bir sistem oldu u belirlenmi tir. BR18 için, Gibbs enerji sabitinin tüm sıcaklık de erleri için negatif oldu u ve bu duruma göre tepkimenin dı arıdan bir etki gerekmeksizin kendili inden gerçekleşti ece i, Entalpinin

negatif oldu u ve tepkimenin egzotermik bir tepkime oldu u, Entropinin ise  $<0$  oldu u ve bu duruma göre stabil bir sistem oldu u belirlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındı ında SDDNP' ın AR42 ve BR18 için iyi bir adsorbent oldu u ve endüstriyel anlamda da değerlendirilmesi gerekti i, tekstil endüstrisindeki atık boyaların arıtılması amacıyla kullanılması gerekti i, üretimin optimize edilmesinin endüstriyel anlamda dü ünüldü ünde çok maliyetli olmadığı ve SDDNP'ın üretiminin endüstriyel anlamda da yapılması gerekti i ve bu konu ile ilgili alt yapı çalı malarının olu turularak tekstil endüstrisine kazandırılması artan atık yönetim ve çevre standartları dü ünüldü ünde oldukça önemlidir.

## **KAYNAKLAR**

- Abak, H., "Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabu u Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kineti i ", Balıkesir Üniversitesi, F.B.E., Kimya Anabilim Dalı , Yüksek Lisans Tezi (2008).
- Akar ., Teorik ve deneysel titre im spektroskopisi yardımıyla 5-kloro-8 hidroksikinolin ve Zn ve Mn komplekslerinin incelenmesi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, (2011).
- Aksoy, Ö., "Sulu Çözeltiden Bazı Boyar Maddelerin ve Bakır Metalinin Uzakla tırılmasında Yeni Bir Adsorbent Olarak Nar Posasının De erlendirilmesi", Dicle Üniversitesi, F.B.E., Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- Al - Amri L. S. A. A., Subhi M. H. H. A. and Namdeti R., Comparison Studies for the removal of Methylene Blue from aqueous solution using Tea and Coffee powder, International Journal of Chemical Technology Research, 6: 619 - 627, (2014).
- Altınok E., laç ve membran yapımında kullanılan bazı aromatik bile iklerin asitlik sabitlerinin potansiyometrik ve spektrofotometrik olarak tayini, Gaziosmanpa a Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tokat, (2006).
- Almeelbi T., Bezbaruah, Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron, Journal of Nanopart Research, 14:900, (2012).
- Allabaksh M., Mandal B., Keserla M., Kumar S., Reddy P.S., Preparation of Stable Zero Valent Iron Nanoparticles using different Chelating Agents, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2(5),67-74
- Anderson W., Kozak D., Coleman V., Jamting A., Trau M., A comparative study of submicron particle sizing platforms : Accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions, Journal of Colloid and Interface Science, 405, 322-330, (2014).
- Arabi S., Sohrabi MR., Experimental design and response surface modelling for optimization of vat dye from water by nano zero valent iron (SDDNP), Acta Chminica Slovenica, 60(4): 853-60, (2013).
- Arabi S., Sohrabi M.R., Removal of methylene blue, a basic dye, from aqueous solutions using nano-zerovalent iron, Water Science Technology, 70.1, (2014).
- Aras Ü., Borlu aktif belit çimentolu betonların taramalı elektro mikroskop ve XRD ı nlarıyla analizi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, n aat Mühendisli i Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, (2011).

- Arshadi M., Soleymanzadeh M., Salvacion J.W., Salimi V., Nanoscale zero valent iron (SDDNP), supported on sineguelas waste for Pb(II) removal from aqueous solution; kinetics, thermodynamic and mechanism, *Journal Colloid Science*, 15,426-441,51,(2014).
- Arturo A., Kendra G., Miller R, Hunter S., Toxicity of Nano Zero Valent Iron to freshwater and marine organism, *Research Article*, DOI: 10.371/0043983, (2012).
- Arvaniti O., Hwang Y., Andersen H.R., Athanasios S., Nikaloas S., Aloupi M., Reductive Degradation of Perfluorinated Compounds in Water using Mg aminoclay coated Nanoscale Zero Valent Iron, *Chemical Engineering Journal*, Volume 262, 15. (2015).
- Asil S., Demir cevheri numunelerinde x-ı mı floresans yöntemiyle molibden ve kalay tayini, stanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, stanbul, (2007).
- Aulia, F., "Çöktürme Yönteminin Kullanıldı ı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Kendinden Ayarlamalı PID Kontrol ile pH Kontrolü", Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- Ayob A., Norli I., Tjoon T.T., Abdullah A.Z., Immobilization Of Cu<sup>2+</sup> Using Stabilized Nano Zero Valent Iron Particles In Contaminated Aqueous Solutions, *Environment Protection Engineering*, Vol 38, (2012).
- Bangash F. K., Gul S., Removal of Acid Dye from Water by Nano Zero Valent Iron, *Journal of Chemical Society of Pakistan*, 34(5)- 1279-1285, (2012).
- Bansal, P., Singh, D., Sud, D., "Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension: reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS ", *Sep Purif Technol.*, 72.357–365, (2010)
- Baylan, N., " Bentonit ve Üzüm Çekirde i Aktif Karbonun Tekli ve Çoklu yon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ncelenmesi ", stanbul Teknik Üniversitesi, F.B.E., Kimya Mühendisli i Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2013).
- Bayraktar, E., Nano yapıdaki demir bile iklerinin üretimi, Ankara Üniversitesi, Bilimsel Ara tırma Projesi , Proje No: 2003-007-45-021, Ankara, (2003).
- Bezbaruah N., Crisholm B., Effective delivery of iron nanoparticles by Amphiphilic Polysiloxane Graft Co- polymeric Vehicles for groundwater remedation( Phases I,II,II), Nasa Project, (2008).
- Bigg T., Judd S.J., Kinetics of reductive degradation of azo dye by zero valent iron, *Journal of the chemical society*, 79, (B), (2001).
- Bokare A., Chikate R.C., Rode V.C., Paknikar K., Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degredation of azo dye Orange -g in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Enviromental*, 79,270-278, (2008).

- Boparai H., Joseph M., Carroll D.M., Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, 458-465, (2011).
- Box, G.E.P. and Wilson, K.B., "On the experimental attainment of optimum conditions", *Journal of Royal Statistical Society, Series B*,13 -1, (1951).
- Crane, R.A. and Scott, T.B., "Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology", *Journal of Hazardous Materials.*, 211– 212 112– 125, (2012).
- Chrysochou M., Guire M., Dehal G., Transport Characteristics of Green-Tea Nano-scale Zero Valent Iron as a Function of Soil Mineralogy, *Chemical Engineering Transaction*, Vol 28, (2012).
- Da delen, S., " Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması için Zeytin Posasının (Prina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması", Kilis 7 Aralık Üniversitesi, F.B.E., Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- Demirezen B., Polimerik azometin bileşikleri ve geçi metal komplekslerinin XRF ve XRD ile incelenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş .(2014).
- Desalagn B., Mallavarapu M., Chen Z., Naidu R., Green Synthesized SDDNP Enhanced Persulfate Oxidation of Petroleum Hydrocarbons, *International of Conference on Nanotechnology Fundamental and Applications*, Paper no 84, (2014).
- Durak G.,  $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{Ga}_x$  sistemlerinin  $0 \leq x \leq 0.1$  bileşikleri için yapısal, ısısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara (2010).
- Efecan N., Shahwan T., Ero lu A.E., Lieberwirth I., Characterization of the uptake of aqueous  $\text{Ni}^{2+}$  ions on nanoparticles of zero valent iron (SDDNP), *Desalination*, 249, 1048-1054, (2009).
- Erkurt F. E., " Reaktif Boyar Maddelerinin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi, F.B.E., Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (2006).
- Fan J., Guo Y., Wang J., Fan M., Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zero valent iron nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, (166), 904-910, (2009).

- Feng H., Dongye Z., Manipulating the size and dispersibility of zero valent iron nanoparticles use of carboxymethyl cellulose sabilizers, *Enviromental Science Technology*, 41, 6216-6221, (2007).
- Goldstein N., Greenlee F. L., Influence of synthesis parameters on iron naoparticle size and zeta potential, *Journal of Nanopart Research*, 14:760, (2012).
- Giasuddin A.B.M., Kanel S.R., Choi H., Adsorption of Humic Acid onto Nanoscale Zerovalent Iron and Its Effect on Arsenic Removal, *Enviromental Science Technology*, 41, 2022-2027, Korea,(2007).
- Güler,S.H. ve Aksoy, M., Yüksek Enerjili Bilyeli Ö ütmeye ve Tavlama Yöntemi ile Bor Nitrür Nanotüplerin Sentezlenmesine Tavlama Süresinin Etkisi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, Part C, Tasarım Teknolojisi, Part C1* (1):29-35, (2013).
- Gürbüz., A.A., Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, stanbul*, (2007).
- Hashim, M.A., Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Volume 92, Issue 10, Pages 2355-2388*, (2011).
- He Y., Gao J.F., Feng F.Q., Liu, C., Peng Y.Z., Wang S. Y., The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 179,8-18, (2012).
- Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34,451-465, (1999).
- Hou M., Li F., Liu X., Wang X., Wan H., The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zero valent iron, *Journal of Hazardous Material*, 145, 305-314, (2007).
- Hsu Chiang K., Chen Chi M., Wei Ping C., Siu Ming Y., Hsin Ho W., Tzong Ming L., Synthesis thermal mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotubes/waterborne polyurethane nanocomposite, *Composites Science Technology*, Volume 65-11,12, 1703-1710,(2005).
- Hwang Y., Younf C.L., Mines Y., Anderson R., Nanoscale zero valent iron (SDDNP) synthesis in a Mg- aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination, (2013).
- Kapdan, .K. and Oztekin R., "Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fedbatch reactor under anaerobic condition", *Enzyme and Microbial Technology*,33, 231–235, (2003).
- Kayacan S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzakla tırılması, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, (2007).

- Khani A., Sohrabi MR., Khosravi M., Davallo M., Enhancing purification of an azo dye solution in nanosized zero valent iron-ZnO photocatalyst system using subsequent semibatch packed-bed reactor, *Turkish Journal of Engineering & Environmental Science*, 37:91-99 (2013).
- Krajangpan S., Jarabek L., Jepperson J., Report as of FY2007 for 2007 ND150B: "Effective Delivery of Iron Nanoparticles by Amphiphilic Polysiloxane Graft Copolymeric Vehicles for Groundwater Remediation, Biennial Joint Conference, (2007).
- Kılıç G., Karahan A., FT-IR spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinde kullanılması, *Gıda*, 35-6: 445-452, (2010).
- Li L., M. Fan, Brown, R.C., J.V. Leeuwen, J. Wang, W. Wang, Y. Song, P. Zhang, Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36-405-431, (2006).
- Lina, Y.T., Chih-HuangWengb, Fang-Ying Chena Separation and Purification Technology Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, 64 26-30, (2008).
- Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R. D., Sholl, D. S. ve Lowry, G. V., "TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties", *Environ. Sci. Technol.*, 39:1338-1345, (2005).
- Lv Li., Xu J., Jiang G., Tang J., Xu X., Highly active nanoscale zero valent iron (nZVI)- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions, *Journal of Colloid Interface*, 1: 369(1) 460-9, (2012).
- Manuel D, Flux Selection Criteria for XRF Analysis, Durham Conference on X-ray Analysis (1998).
- Manu, B. and Chaudhari, S., "Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes", *Bioresource Technology*, 82, 225-231, (2002).
- Maohong F., Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, *Journal of Hazardous Materials*, (2009).
- Mitra R., Bhattacharya S., Physicochemical insights in supramolecular interaction of fullerenes C60 and C70 with a monophyrin in presence of silver nanoparticles
- Montgomery., D.C., Experimental design for product and process design and development , *The Statistian*, 48,2,159-77, (1999).
- Nam S., Tratnyek P.G., Reduction of azo dyes with zero valent iron, *Water Research*, Vol 34, No 6, 1837-1845, (2000).



- Nas M. Z., Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- Oropeza, S., Corea, M, C. Gomez-Yanez, C, Cruz-Rivera, J.J., M.E. Navarro-Clemente, ME, Zero-valent iron nanoparticles preparation, Materials Research Bulletin 47 1478–1485, (2012).
- Öztürk B., Metal katkılı karbon aerogel üretimi ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, (2012).
- Pan J., Cheng Y., Wei Y., Preparation and characterization of SDDNP-MCM-48 mesoporous molecular sieves and its mechanism for treatment of metylene blue waste water, Desalination and water treatment, (2014).
- Poursaberi T., Konoz E., Sarrafi Mohsen A. H., Hassanisadi M., Application of nanoscale zero valent iron in the remediation of DDT from contaminated water, Chemical Science Transation, 1(3), 658-668 (2012).
- Prabu D., Parthiban R., Synthesis and Characterization of Nanoscale Zero Valent Iron (SDDNP) Nanoparticles for Environmental Remediation, Asian Pharma Technologies, Vol4, Issue 3, 181-184, (2013).
- Prema, S., Thangapandian, M., Selvarani, S., Subharanjani, Color removal efficiency of dyes using nanozerovalent iron treatment, Toxicological & Environmental Chemistry, 3:10, 1908-1917, (2013).
- R. Sitko and B. Zawisza, Determination of High Zn and Pb Concentrations in Polluted Soils Using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. Polish Journal of Environmental Studies 13, 91-96, (2004).
- Rahman N., Abedin Z., Hossain M.A., Rapid degradation of azo dyes using nanoscale zero valent iron, American Journal of Environment Science, 10(2): 157-163, (2014).
- Rahmani A.R., Ghaffari H.R., Samadi M.T., A Comparative Study On Arsenic (III) Removal From Aqueous Solution Using Nano And Micro Sized Zero-Valent Iron, Iran Journal of Environmental Health, Science, Vol8, No2, pp 175-180, (2011).
- Rasheed Q., Pandian K., Muthukumar K., Treatment of petroleum refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles, Ultrasonics Chemistry, 18, 1138-1142, (2011).
- Roth, P., Particle synthesis in flames, Proceedings of Combustion Institute, 31, 1773-1788, (2007).

- Schmid D., Wagner S., Velimirovic M., Laumann S., Micic V., Hoffman T., Enhancement of stability of various SDDNP suspensions used in groundwater remediation with environmentally friendly organic stabilizers, Geophysical Research Abstracts, (2014)
- Sergeev, B.E., Nanochemistry, Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands, (2006).
- ener M., Mekanik aktivasyonunun jipsin ısıl davranı na etkisi, nönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisli i Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, (2012).
- Shu, H.Y., Chang C.M., Yu H.H., Chen H.W., Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles, Journal of Colloid and Interface Science, 314, 89-97 (2007).
- Singh R., Misra V., Singh R., Synthesis, characterization and role of zero valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil, Journal of Nanopart Research, 13: 4063-4073, (2011).
- Sirk M., Saleh N.B., Phenrat T., Kim H.J., Dufour B., Jeongbin O., Golas P.L., Matyjaszewski K., Lowry G., Tilton R.D., Effect of adsorbed oleyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface, Enviromental Science Technology, (2009).
- Skoog D.A., Holler F.J., Fundamentals of analitical chemistry, sound. coll. pub., USA, (1996).
- Sun Y.P., Li X., Cao J., Zhang W., Wang H.P., Characterization of zero valent iron nanoparticles, Advances in Colloid and Interface Science, 120, 47-56, (2006).
- Sun Y.P., Xiao Q.L., Zhang W. X., Wang H. P., A method for the preparation of stable dispersion of zero valent iron nanoparticles, Colloid and Surfaces, 308,60-66 (2007).
- Thompson J., Chisholm B., Athinyah B., Reductive Dechlorination of Chloroacetanilide Herbicide (Alachlor) Using Zero-Valent Iron Nanoparticles, Enviromental Engineering Science, (2010).
- Üzüm Ç., Shahwan T., Ero lu A. E., Lieberwirth I., Scott T.B., Hallam K.R., Application of zero valent iron nanoparticles for the removal of aqueous  $Co^{2+}$  ions under various experimental conditions, Chemical Engineering Journal, 144, 213-220, (2008).
- Wang Q., Sushil R. K., Park H., Anna R., Choi H., Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific high Brunauer–Emmett–Teller surface area, Journal of Nanopart Research, 11,749-755, (2009).

Wijesekara S., Basnayake B., Vithanage M., Organic-coated nanoparticulate zero valent iron for remediation of chemical oxygen demand (COD) and dissolved metals from tropical landfill leachate, *Environmental Science Pollute Research*, DOI : 10.1007/S11356-014-2625-1, (2014).

Zaki, A., Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials. [http:// www. azonano.com/details.asp?ArticleID=170](http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=170), (2008).

Zhang, W. and Elliot, D.W., Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. *RemediationSpring*, 7-21, (2006).

Zhang, W., Nanoscale Iron Particles for Enviromental Remediation: An Overview, *Journal of Nanoparticle Research*, 5:323-332. (2003)

Zhou Z., Chaomeng D., Xuefei Z., Zhao J., Zhang Y., The removal of antimony novel SDDNP- Zeolite: the Role of Iron Transformation, (2015).

## ÖZGEÇM VE ESERLER L STES

**Adı Soyadı:** Utku Bulut M EK

**Do um Tarihi:** 08/08/1989

**Ö renim Durumu:** Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Özel Gündo du Lisesi	2004-2007
Lisans	Orman Endüstri Mühendisli i	K.T.Ü.	2007-2011
Yüksek Lisans	Orman Endüstri Mühendisli i A.B.D.	K.T.Ü.	2011-2013
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve leri Malzemeler	Mersin	2012-2015

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. SIMSEK U. B., YILDIZ S., Resistance to Decay Fungi of Scots Pine Impregnated with Natural and Chemical Preservatives, IRG/WP 14-30650, 14-05-11/15, St George, Utah, USA (2014).
2. YILDIZ, S., YILDIZ, Ü. C., YILMAZ, A., M EK U. B., EN, S., Mobilyaya Arız Olan Böceklerle Çevre Dostu Mücadele ” Mobilya Arge Proje Pazarı, Aralık, Mersin (2014).
3. M EK, U. B., TURAB K, M., Sıfır De erlikli Demir Nanopartikül Sentezi ve Çe itli Sentez Parametrelerinin Parçacık Boyutu ve Yapısı Üzerine Etkileri. V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 2015-04-22, 2015-05-25,Mersin Üniversitesi/Mersin, (2015).